

STOWARZYSZENIE POLSKICH CHEMIKÓW KOLORYSTÓW

FUNDACJA ROZWOJU POLSKIEJ KOLORYSTYKI

XXIX SEMINARIUM

POLSKICH KOLORYSTÓW

Nowatorskie technologie
wykończalnicze
w nowych realiach

PIECHOWICE

25.09. - 27.09.2013 r.

STOWARZYSZENIE POLSKICH CHEMIKÓW KOLORYSTÓW

FUNDACJA ROZWOJU POLSKIEJ KOLORYSTYKI

XXIX SEMINARIUM

POLSKICH KOLORYSTÓW

Nowatorskie technologie
wykończalnicze
w nowych realiach

PIECHOWICE

25.09. - 27.09.2013 r.

Za treść i formę publikowanych referatów oraz prezentacji odpowiedzialność ponoszą autorzy

Copyright© 2013 by Fundacja Rozwoju Polskiej Kolorystyki

Wszystkie prawa zastrzeżone

Wydawca: Fundacja Rozwoju Polskiej Kolorystyki

Plac Komuny Paryskiej 5a, 90-007 Łódź

Druk i oprawa:

Drukarnia i Wydawnictwo „PIKTOR” s.c.

Dariusz Szlaski i Piotr Sobczak

93-231, Łódź, ul. Tomaszowska 27

ISBN 978-83-927176-5-2

Komitet organizacyjny XXIX Seminarium

Teresa Basińska

Włodzimierz Dominikowski

Bogumił Gajdzicki

Alicja Kawiorska

Stanisław Pruś

Rada Stowarzyszenia Polskich Chemików Kolorystów

Bogumił Gajdzicki - prezes Stowarzyszenia Polskich Chemików Kolorystów

Teresa Basińska - członek Rady SPChK

Wojciech Czajkowski - wiceprezes SPChK

Włodzimierz Dominikowski - członek Rady SPChK
prezes Fundacji Rozwoju Polskiej Kolorystyki

Alicja Kawiorska - sekretarz SPChK

Edyta Matyjas-Zgondek - członek Rady SPChK

Stanisław Prus - wiceprezes SPChK

Jadwiga Sójka-Ledakowicz - wiceprezes SPChK

Jerzy Szczeciński - skarbnik SPChK

Joanna Szkiela - członek Rady SPChK

Lucjan Szuster - członek Rady SPChK

Komisja Rewizyjna SPChK

Włodzimierz Szczepaniak - przewodniczący Komisji

Joanna Lewartowska - członek Komisji

Zenon Grabarczyk - członek Komisji

Spis treści:

1. Zaplecze przemysłu włókienniczego w przedwojennej Łodzi <i>mgr inż. Zenon Grabarczyk</i>	7
2. Barwienie włókien poliakrylonitrylowych barwnikami kationowymi <i>dr inż. Kazimierz Blus</i>	23
3. Jakość dzianych materiałów włókienniczych w aspekcie prowadzonych procesów wykończalniczych <i>mgr inż. Jolanta Janicka, mgr inż. Romualda Koźmińska, inż. Włodzimierz Dominikowski, dr inż. Bogumił Gajdzicki, mgr inż. Grzegorz Pogoda</i>	37
4. Study of the influence microencapsulation of the textile's acid dyes for dyeing polyamide <i>Adam Vojtovic, Michal Cerny, Ladislav Burgert, Petra Bayerova</i>	57
5. Omówienie raportu technicznego CEN dotyczącego „Smart Textiles” <i>dr inż. Bogumił Gajdzicki</i>	61
6. Ocena działania hemostatycznego modyfikowanych nanowłókien celulozowych <i>dr inż. Anna Pinar, mgr inż. Romualda Koźmińska, mgr inż. Izabela Oleksiewicz</i>	83
7. „Zrównoważone” działania w uprawie i chemicznej obróbce bawełny <i>mgr inż. Stanisław Prus, dr inż. Bogumił Gajdzicki</i>	93
8. Innowacyjność szansą dla polskiego wykończalnictwa <i>mgr inż. Zenon Grabarczyk</i>	131
9. Wybrane metody kształtowania właściwości antybakteryjnych materiałów włókienniczych i ocena skuteczności ich działania <i>mgr inż. Izabela Oleksiewicz, dr inż. Anna Pinar, mgr inż. Romualda Koźmińska, mgr Magdalena Kiwała, dr Marzena Więckowska-Szakiel</i>	143
10. Kongres IFAATC w Budapeszcie 2013 r. <i>dr inż. Anetta Walawska, dr inż. Bogumił Gajdzicki,</i>	159
Informacja Fundacji Rozwoju Polskiej Kolorystyki o materiałach do badań i oceny odporności wybarwień	6

Fundacja Rozwoju Polskiej Kolorystyki

Dążąc do ujednolicenia zasad i metod oceny wytwarzanych w kraju barwnych wyrobów włókienniczych prowadzimy działania w zakresie ciągłej sprzedaży następujących artykułów do badań i oceny odporności wybarwień zgodnych z wprowadzonymi w Polsce normami europejskimi EN i ISO 105.

Lista oferowanych aktualnie artykułów jest następująca:

1. Szara skala do oceny zmian barwy PN EN ISO 105 A02.
2. Szara skala do oceny stopnia zabrudzenia bieli, PN EN ISO 105 A03.
3. ECE detergent w opakowaniach po 2 kg, PN EN ISO 105 C06.
4. Mydło do prania w opakowaniach po 2 kg, PN EN ISO 105 C01-C05.
5. Tkanina towarzysząca wiskozowa (w metrach), PN EN ISO 105 F02.
6. Tkanina towarzysząca poliamidowa (w metrach), PN EN ISO 105 F03.
7. Tkanina towarzysząca poliestrowa (w metrach), PN EN ISO 105 F04.
8. Tkanina towarzysząca poliakrylonitrylowa (w metrach). PN EN ISO 105 F05.
9. Tkanina towarzysząca wieloskładnikowa (pocięta w paczkach), PN EN ISO 105 F10.
10. Tkanina towarzysząca bawełniana (pocięta w paczkach), PN EN ISO 105 F02.
11. Tkanina towarzysząca wełniana (pocięta w paczkach), PN EN ISO 105 F01.
12. Tkanina towarzysząca bawełniana do badania odporności wybarwień na tarcie (pocięta w paczkach), PN EN ISO 105 F09.
13. Błękitna skala do badania odporności barwy na światło, PN EN ISO 105 B01 do B06.
14. Tkanina do oceny rzeczywistej wilgotności podczas badania odporności na światło, ISO 105 seria B.
15. Skala do wizualnej oceny głębokości wybarwienia.

Artykuły te są do nabycia w siedzibie Fundacji Rozwoju Polskiej Kolorystyki, Pl. Komuny Paryskiej 5a, pok. 403 tel. 632 89 57 w każdą środę w godzinach 9.00 - 12.00 i w każdy piątek w godzinach 12.00 – 15.00.

***Informacji dotyczących składania zamówień i sposobu zakupu udziela mgr inż. Teresa Basińska,
tel. dom. 42 - 640 43 93 – wtorek, czwartek w godzinach 8.00 – 14.00.***

Zainteresowane osoby i instytucje prosimy o składanie pisemnych zamówień na wyżej wymienione artykuły. Oczekujemy również propozycji rozszerzenia dostępnej listy artykułów zgodnie z potrzebami.

Zaplecze przemysłu włókienniczego w przedwojennej Łodzi

Jeżeli mówi się o historii włókiennictwa w Łodzi to najczęściej o okresie niezwykle dynamicznego rozwoju tego przemysłu w drugiej połowie XIX wieku, o tzw. złotym okresie czyli latach 1870 – 1900. W tych latach historię włókiennictwa i miasta tworzyły takie postacie jak Karol Scheibler i Izrael Kalmanowicz Poznański.

Dynamikę rozwoju miasta potwierdzają dane przyrostu ludności. W roku 1870 w Łodzi mieszkało 46.000 osób, a w 1900 już 320.000. Takiej dynamiki przyrostu ludności nie odnotowało żadne miasto w Europie. Znacznie mniej wiadomo o okresie międzywojennym, a był to wspaniały ale krótki okres cywilizacyjnego rozwoju miasta.

Z pierwszej wojny światowej Łódź wyszła bardzo osłabiona. Przemysł łódzki stracił rynki wschodnie i dodatkowo został zdewastowany przez rabunkowe niemieckie rekwizycje. Upadło wiele fabryk, zmniejszyła się również liczba mieszkańców miasta. W 1914 roku, tuż przed wybuchem I wojny światowej liczba mieszkańców przekroczyła 600.000, a w 1918 tylko 350.000. Ponownie ponad 600.000 mieszkańców odnotowano w Łodzi w 1932 roku. W 1939 roku liczba mieszkańców Łodzi wyniosła 672000.

Pod koniec lat 20., tuż przed wielkim kryzysem, w Łodzi pracowały 32 przedsiębiorstwa zatrudniające powyżej 500 robotników (47% wszystkich włóknarzy). Fabryki te obejmowały pełny cykl produkcyjny, od przędzalni do wykańczalni tkanin. Najwięcej pracowników zatrudniały Zjednoczone Zakłady Przemysłowe K. Scheiblera i L. Grohmana – 10 tys. ludzi.



Panorama Łodzi z lat 20. XX w., widok od strony południowej

Pod koniec lat 20. ubiegłego wieku Polska, podobnie jak wiele innych krajów na świecie, została dotknięta kryzysem gospodarczym. 29 października 1929 roku nastąpiło załamanie na giełdzie nowojorskiej, co wywołało ogólnoświatowy kryzys. Jego skutki odczuła również Łódź. Rok 1930 przyniósł fatalny sezon handlowy, a wielu łódzkim fabrykom i kupcom groziło bankructwo. Kryzys ogarnął nie tylko przemysł włókienniczy, ale także budowlany i metalowy.

Od grudnia 1930 roku do lutego 1931 roku w przemyśle włókienniczym zostało zamkniętych ponad 200 fabryk. Np. w Zjednoczonych Zakładach K. Scheiblera i L. Grohmana liczba robotników zmniejszyła się z 9388 do 1241. Następowaly masowe bankructwa małych i średnich przedsiębiorstw, zwalniano tysiące robotników.

Okres międzywojenny dla włókiennictwa w Łodzi to okres nieustannych zmagania z rynkami zbytu i brakiem kapitału. Jednak, pomimo tych niesprzyjających warunków, liczba zatrudnionych w przemyśle włókienniczym w najgorszym okresie wynosiła 72.000, aby w okresie pokrzyzowym osiągnąć 112.000. Stanowiło to 83 – 90 % zatrudnionych w Łodzi. Oprócz zatrudnionych bezpośrednio w przemyśle tekstylnym duża liczba mieszkańców pracowała w przemyśle maszynowym i chemicznym. Zatrudnienie to nie przekraczało 7 % ogółu pracujących w Łodzi. Były to z reguły niewielkie fabryki wyrosłe z warsztatów rzemieślniczych. Wyjątek stanowiły powstałe w 1926 roku, największe w Polsce zakłady obuwia gumowego „Gentelman”, które w 1936 roku zatrudniały 2600 osób. W zakładach tych produkowano urządzenia i produkty potrzebne w głównej mierze w zakładach włókienniczych.

Na podstawie reklam z 1934 roku chciałbym na przykładzie kilku takich firm przybliżyć w miarę możliwości, pokazać na fotografiach współczesnych co z nich jeszcze pozostało.

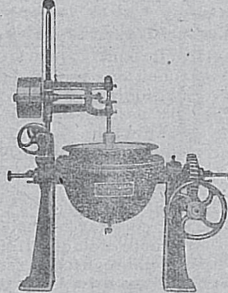
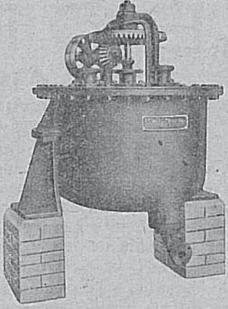
ST. WEIGT,

ZAKŁADY
PRZEMYSŁOWE
SPÓŁKA AKCYJNA

ŁÓDŹ
SENATORSKA 7/9
TELEFON:
BIURO HANDL. 102 97
BIURO TECHN. 193-60

PRODUKUJĄ:

- Pralnice
- Wirówki
- Prasy korytowe
- Prasy parowe
- Krochmalarki
- Suszarnie kulisowe
- Wyżymaczki z rolkami podającymi
- Gładziki dwuwalcowe
- Wózki do tkanin
- Kociołki do rozpuszczania barwników
- Wanniki
- Podgrzewacze (bojlery)
- Aparaty chemiczne z żeliwa kwasoodpornego, pokryte emalią lub ebonitem
- Ruszt — wszelkich typów — odlewy żeliwne specjalne



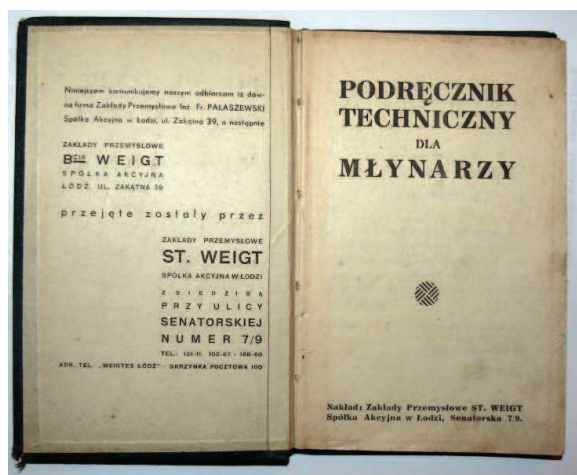
**Szczegółowe prospekty
i oferty na żądanie**

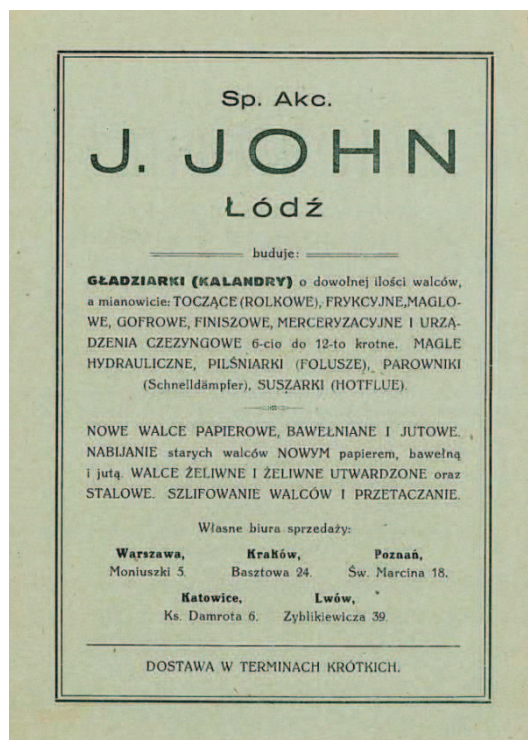


Pozostałości po zabudowaniach posesji przy ul. Senatorskiej 7/9

Fabryka Maszyn i Odlewnia Żelaza S. Weight i Spółka

Fabryka powstała w 1911 roku przy ulicy Senatorskiej 7/9. Na początku okresu międzywojennego naczelnym dyrektorem tego przedsiębiorstwa był Edward Weight. Z czasem firma zmieniła nazwę na „Zakłady Przemysłowe Bracia Weight SA”. Przy ulicy Zakątnej 39 znajdowały się zakłady młynarskie firmy. W 1937 roku przedsiębiorstwo nabyło nieruchomość przy ulicy Senatorskiej 12 i uruchomiono tam warsztaty mechaniczne. Natomiast przy ulicy Senatorskiej 7/9 pozostawiono odlewnię.





Odlewnia i fabryka maszyn J. Johna



Z prezentowanych firm chyba ta ma najciekawszą historię

1866

Powstanie fabryki łączy się z działalnością znanej łódzkiej rodziny Johnów, producenta maszyn włókienniczych i elementów metalowych. Józef John, niemiecki emigrant z Czech, założył niewielki, skromny warsztat mechaniczny, zatrudniający niewielką grupę pracowników działający pod nazwą Fabryka Maszyn i Odlewnia Żeliwa J. John. Wytrwałość właściciela i konsekwencja w działaniu, jak również sprzyjające okoliczności, sprawiły że po kilku latach firma zdobyła rozgłos i uznanie w kraju i nie tylko. W monokulturze włókienniczej Łodzi taki zakład był wyjątkiem.

1873-1876

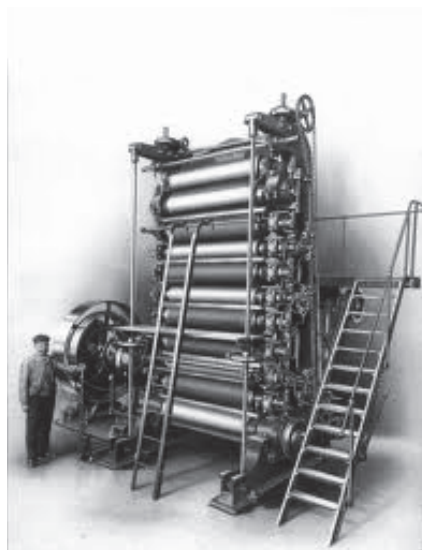
Firma występowała pod nazwą Fabryka Maszyn i Odlewnia Żeliwa Berendt i John. Ulegając powszechnym w tamtych czasach trendom biznesowym, w fabryce produkowano dużo niewyspecjalizowanego i zbyt różnorodnego towaru.

1889

Zarząd dostrzegł problemem i potrzebę specjalizacji fabryki, dlatego też skoncentrował swoją działalność między innymi na wyrobach przyrządów transmisyjnych. Stawiając na jakość wykonania przedmiotów oraz zapewniając ich niezawodność J. John przede wszystkim inwestował w wiedzę techniczną zatrudniając doświadczonych i wykształconych techników-specjalistów. Ponadto, dążąc do produkcji hurtowej, firma zainwestowała w specjalistyczne maszyny, które dzięki ówczesnej technologii odlewały z żelaza modele metalowe, takie jak części składowe do urządzeń transmisyjnych, łożyska, koła parowe, sprzęgła. Do obrabiania wyrobów fabryka posiadała, jak na owe czasy cały szereg rozmaitych nowoczesnych obrabiarek, uchwytów i przyrządów. Dzięki czemu dostarczane przez fabrykę części napędowe charakteryzowały się dokładnością i precyzją wykonania.

1903-1908

Działalność fabryki została poszerzona o produkcję wygładzarek (kalandrów). Zdobywszy w tym kierunku nowe doświadczenie oraz uznanie klientów w 1908 r. został utworzony pierwszy w kraju oddział konstrukcyjny wygładzarek. W tym samym roku zakłady zostały zaopatrzone w najnowocześniejsze maszyny-obrabiarki. Dzięki temu było możliwe wykonanie różnych typów wygładzarek, satynówek do papieru i do tkanin.



1909-1911

Fabryka Maszyn i Odlewnia Żeliwa za całokształt pracy otrzymała dyplom uznania za „Wzorowe okazy: odlewni żelaza, fabryki transmisji, fabryki maszyn w kierunku konstrukcyjnym i fabrycznym”. Po śmierci Józefa Johna zakład przejął jego syn Adolf. W 1911 r. na zamówienie łódzkich rzemieślników, fabrykantów i zwykłych mieszkańców wykonał on w Fabryce Maszyn i Odlewni Żeliwa odlew dzwonu „Zygmunta” dla łódzkiej Katedry.



1914-1945

Podczas I wojny światowej firma branży metalowej i odlewniczej Józefa Johna została przekształcona w spółkę akcyjną. W 1929 r. nastąpił o przejęcie chojeńskich zakładów Rosyjskiej Fabryki Kotłów Sztreblowych, które od tej pory funkcjonowały już jako jeden z oddziałów Fabryki Maszyn i Odlewni Żeliwa. W czasie okupacji działalność fabryki była nastawiona przede wszystkim na produkcję zbrojeniową na potrzeby armii niemieckiej.

1946-1967

Po wojnie w 1946 r. w ramach racjonalnego rozporządzenia mieniem poniemieckim, fabryka J. Johna została znacjonalizowana i przeszła na własność państwa. Swoją działalność przedwojenną wznowiła pod nazwą Zakłady Mechaniczne im. Józefa Strzelczyka Przedsiębiorstwo Państwowe. Następnie funkcjonowała jako, Kombinat Obrabiarek i Narzędzi do Obróbki Ściernej "PONAR-JOTES" Zakłady Mechaniczne im. J. Strzelczyka w Łodzi. W 1992 r. przedsiębiorstwo przekształciło się w spółkę akcyjną pod nazwą Fabryka Szlifierek JOTES S.A.

1968-70

Budowa obecnej siedziby firmy przy ul. Papierniczej w Łodzi w latach 1968-70.

2011

4 sierpnia 2011 roku Fabryka Maszyn JOTES S.A. dołączyła do Grupy Kapitałowej COMPLEX. Obecnie działalność JOTES S.A. jest prowadzona przez Fabrykę Maszyn JOTES Sp. z o.o..

AGATER i LICHTENSTEIN

SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ

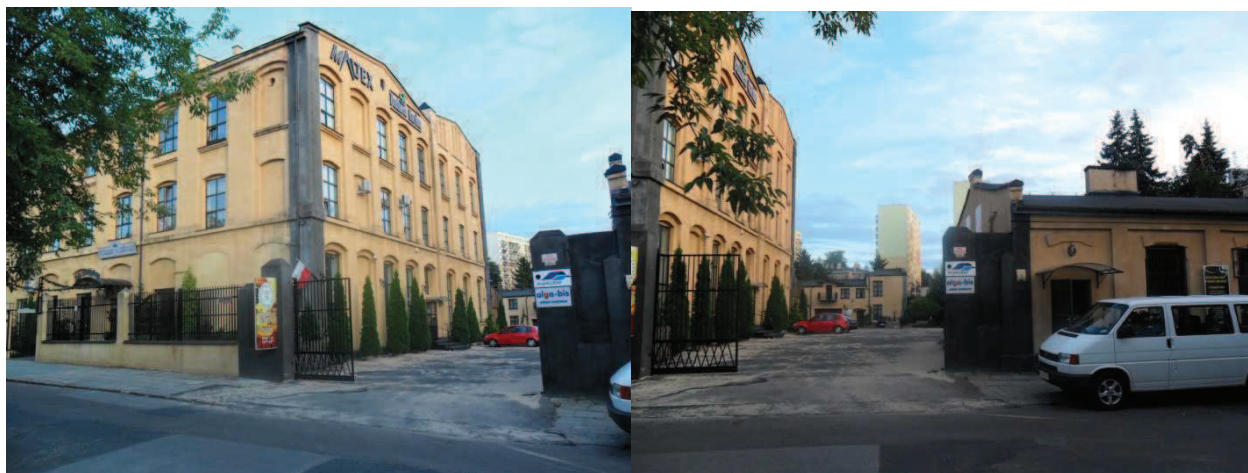
FABRYKA CHEMICZNA
ŁÓDŹ, UL. SIEDLECKA 3

PRODUKTY POMOCNICZE DLA USZLACHETNIANIA WSZELKIEGO RODZAJU WŁÓKIEŃ

MELJORANY PATENTOWANE	← Silnie sulfonowane wysokocząsteczkowe alkohole szeregu tłuszczowego. Idealne środki piorące i zmyłające w wysokich temperaturach. Zapobiegają tworzeniu się mydła wapniowych i niszczą już istniejące.
CYKLORANY	← Idealne emulgatory dla substancji o charakterze olejowym. Wywołują piany. Najwyższa koncentracja.
PERPENTOLE	← Marki B. i BT. Produkty pomocnicze przy odgotowywaniu tkanin i szlichtowaniu.
ORAPRETY	← Marki: SL, SLB, SLO, WSL, WTN, BEN, FKN, MAT o różnych właściwościach i przeznaczeniu w dziedzinie uszlachetniania i wykańczania włókien i tkanin.
SETORANY	← Produkty pomocnicze przy nawijaniu przędzy jedwabnej i szlichtowaniu jedwabiu.
ORANITY	← Produkty zwilżające w niskich temperaturach dla wełny, bawełny, lnu i jedwabiu.
AMERCITY	← Produkty pomocnicze przy procesie merceryzacji włókna bawełnianego.
KONDITIORANY	← Produkty stosowane przy zwilżaniu przędzy bawełnianej. Zapewniają zachowanie wilgoci i zapobiegają tworzeniu się pleśni.



PRODUKTY O ŚWIATOWEJ SŁAWIE **WYRÓB KRAJOWY**



Zabudowania przy ul. Siedleckiej 3

Leon Barski

Łódź, 28 p. Strz. Kan. 56.

Telefon 208-93.

Skrz. pocz 228.

Adres telegraficzny „Skibar“ Łódź.

Ekstrakty drzewne

firmy: Albert Dubose, Havre (Francja)

Chemikalja

Środki zwilżające i emulgujące

dla: Bielnika
Farbiarni
Apretury
Drukarni
Przędzalni odpadkowej

Hydronil

Idealny środek zwilżający i antyseptyczny dla
przędzalni

Kwasy naftenowe i sulfonaftenowe

Diastobar

Diastaza dla odszlichtowania i rozpuszczania
krochmalu

Mydło marsylskie R. K. specjalne dla apretur

Czerń drukarska na krótkie i długie parowanie

Signina w różnych kolorach



Zdewastowana posesja przy ulicy 28 pułku Strzelców Kaniowskich 56

Dom Agenturowy
„BARWANIL”

Stanisław Messing i S-ka

Łódź, ulica Sienkiewicza Nr. 55.

Telefony: 197-33, 197-36.

Skrót telegr.: „Barwanil”.

P. K. O. 62.642.

Rachunki przekazowe:

Bank Polski, Oddział w Łodzi

Bank Gospodarstwa Krajowego, Oddział w Łodzi

Bank Francusko-Polski, Oddział w Łodzi

Bank Przemysłowców Łódzkich.

Przedstawicielstwo firm:

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,
Frankfurt n/M.

Anilinchemie Aktiengesellschaft, Wien

Chemikalien-Aktiengesellschaft, Berlin

Kalle & Co., Aktiengesellschaft, Wiesbaden-
Biebrich

Stickstoff-Syndikat G. m. b. H., Berlin

Aciende Colori Nazionali Affini, A. C. N. A., Milano

BARWNIKI syntetyczne, organiczne,
chemikalja i jedwab sztuczny.



Obecny widok posesji przy ul. Sienkiewicza 55

Przez stosowanie naszych
preparatów
osiąga się:

niezawodny efekt
uproszczoną pracę
polepszony gatunek
potanienie produkcji

w uszlachetnianiu i wykończaniu
włókien wszelkiego rodzaju

Gama - Przemysł Chemiczny

Spółka z ograniczoną odpowiedzialnością

ŁÓDŹ
POŁUDNIOWA 68
TEL. 233-33

WARSZAWA
TŁOMACKIE Nr. 3
TEL. 2-72-41

Wszelkie próby oraz porady przez specjalistów techników
i chemików udziela się bezinteresownie na każde żądanie.

Sapogam

praktycznie odporny na twardość wody produkt, służy do
odsłuszczenia i prania wełny oraz wyrobów wełnianych
i półwełnianych.

Gamapon

sulfonowany produkt z wielowartościowych alkoholów alifa-
tycznych. Intensywny w działaniu. Odporny na kwasy, al-
kalia i sole. Środek piorący i zmiękczający zarazem, o wła-
snościach wielokrotnie przewyższających mydło i o nieog-
raniczonych możliwościach w zastosowaniu.

Gamol

nadzwyczaj trwały produkt na kwasy organiczne i nieorga-
niczne oraz odporny na sole wapniowe, na stężone roztwory
soli magnezowej i na stężone ługi alkaliczne i chlorowe.
Odnacza się silnymi właściwościami w przenikaniu i zwilżaniu
i wykazuje wielostronne możliwości w zastosowaniu.

Emulgam

energetyczny i nieszkodliwy środek do usuwania plam, powsta-
łych z wszelkiego rodzaju zanieczyszczenia.

Silkogam

niezawodny i skuteczny środek do usuwania lnianej i innego
rodzaju szlichty z tkanin sztuczno-jedwabnych. Znaczna
oszczędność na czasie i na chemikaliach.

Matogam

jednokąpielowy i prosty w użyciu środek powodujący daleko-
idące i w obecnej dobie pożądane matowanie tkanin sztuczno-
jedwabnych.

Impregnogam

najlepszy jednokąpielowy środek do impregnacji tkanin włók-
nistych, pozostawiający ich pory w stanie nienaruszonym.

Mercerogam

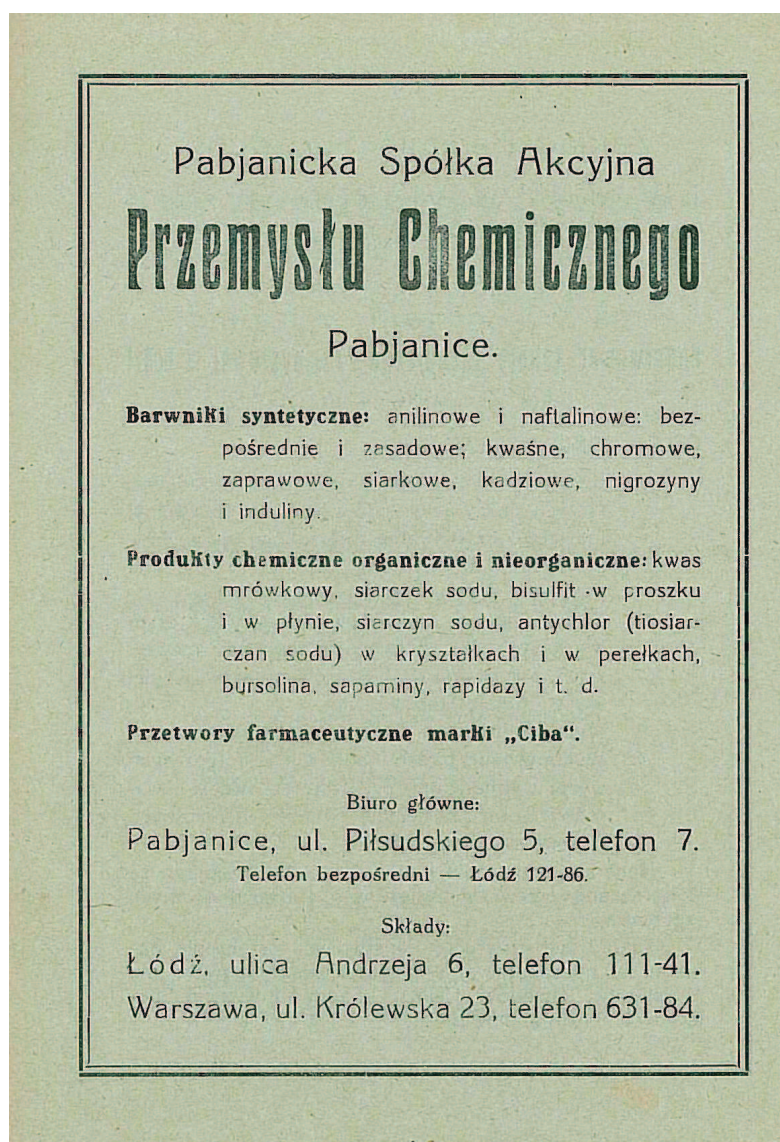
trwały i niezawodny środek zwilżający przedzę w stężonym
ługu przy suchej i bezpośredniej merceryzacji.

Mydło monopolowe

OLEJ MONOPOŁOWY, SOFTENING'S, SZLICHTOWE ITP.
PREPARATY. ŚRODKI ZWILŻAJĄCE, ZMIĘKCZAJĄCE,
CZYSZCZĄCE ORAZ KONSERWUJĄCE.



Nowy apartamentowiec przy ulicy Rewolucji 1905r Nr 68/70



1899

Doszło do fuzji Fabryki Barwników Anilinowych oraz Chemicznych i Farmaceutycznych Przetworów Schweikert i Froehlich z firmą Chemiczną CIBA AG z Bazylei. Wtedy to powstało Pabianickie Towarzystwo Akcyjne Przemysłu Chemicznego, którego rozwój trwał aż do wybuchu I wojny światowej.

1931

Powstaje Pabianicka Spółka Akcyjna Przemysłu Chemicznego.

1945

Przejęcie przez zarząd państwowy Pabianickiej Spółki Akcyjnej Przemysłu Chemicznego.

1948

Upaństwowienie Pabianickiej Spółki Akcyjnej Przemysłu Chemicznego.

Od **1.01.1949r. do 31.12.1949 r.** Zakłady wchodziły w skład Zjednoczonych Zakładów w Przemysłu Barwników. Nazwa Zakładu brzmiała: Zjednoczone Zakłady Przemysłu Barwników „Boruta”-Przedsiębiorstwo Państwowe Wyodrębnione z siedzibą w Zgierzu – Wytwórnia w Pabianicach. Na mocy Zarządzenia z dnia 15.04.1961 roku firma otrzymała nazwę **„Pabianickie Zakłady Farmaceutyczne „Polfa”**



Pozostałości po posesji przy ul. Andrzeja 6



Przemysł Chemiczny

„BORUTA“

Sp. Akc. w ZGIERZU.

Barwniki syntetyczne

Dla włókiennictwa:

na bawełnę bezpośrednie (krezotynowe), siarkowe, kadziowe, zasadowe, zasady naftoelanowe;

na wełnę: kwasowe i kwasowo-chromowe,

na półwełnę, na sztuczny jedwab (heljonowe), na len, konopie, jutę i t. p;

specjalne dla dostaw rządowych.

Do celów specjalnych:

do artykułów spożywczych;	do tłuszczów;
na skóry chromowe;	do lakieru, atramentu i past;
na futra (futraminy);	do farb drukarskich;
na drzewo (bejce);	do laków
na papier, bibułkę i tekturę;	

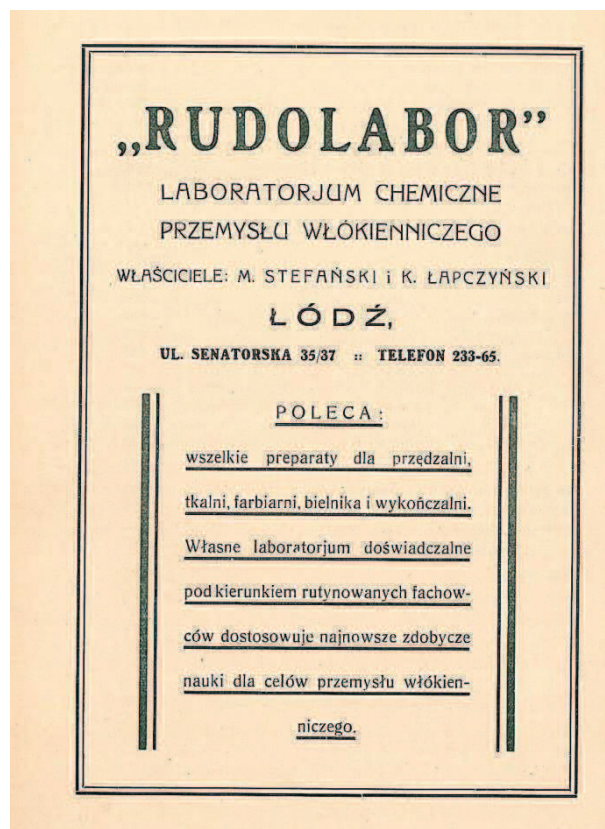
Kwasy i sole techniczne

Związki syntetyczne, organiczne:

- półprodukty do wyrobu barwników, jak: dwunitrochlorobenzen, anilina, benzydyna, kwas sulfanilowy, kwas naftionowy, kwas H, kwas Gamma i wiele innych,
- dla przemysłu włókienniczego: nitrol S, sulfanol B, chlorakton, aminodwufeniloamina, m-toluilenodwufenilamina, betanaftol, naftoelany;
- dla przemysłu gumowego: środki przyspieszające proces wulkanizacji oraz konserwujące gumę;
- środki zwilżające i emulgujące;
- do górniczych materiałów kruszących: nitronaftalina, dwunitrotoluol i trójnitrofenol;
- do impregnacji drzewa — dwunitrofenol;

Środki owado i grzybobójcze (insektycydy).

Biurowe: ZGIERZ, ul. Leśna 30, tel. bezpośredni — Kódz, Nr. 121-01.



W budynkach przy ul. Senatorskiej 35/37 działają Zakłady Przemysłu Filcowego

Zakład Badania Surowców i Wyrobów Włókienniczych

oraz innych

Materiałów Przemysłowych

przy

Państwowej Szkole Techniczno-Przemysłowej w Łodzi

ulica Żeromskiego Nr. 115.

CELEM ZAKŁADU JEST:

1. Kondycjonowanie i badanie surowców włókienniczych, jak: bawełny, juty, lnu, konopi wełny, jedwabiu, szt. jedwabiu, odpadków, wyczesków i innych oraz wyrobów włókienniczych, jak przędza i tkanina;
2. Badanie innych surowców i materiałów przemysłowych, jak: barwników, środków apreterskich, półproduktów, tłuszczów, smarów, węgla, wody, metali, stopów i inn.
3. Wydanie orzeczeń z dokonanych badań,
4. Wykonywanie badań naukowych, dotyczących wyżej wymienionej dziedziny surowców i wyrobów oraz udzielanie porad technicznych w zakresie włókiennictwa.

Badania, orzeczenia i prace naukowe Zakładu są wykonywane przez zaprzysiężonych i kwalifikowanych rzeczoznawców.

Zakład jest instytucją Państwową i orzeczenia Zakładu są miarodajne dla Instytucji Państwowych, jak: Ministerstw, Urzędów Celnych, Sądów, Instytucji Społecznych i Komunalnych.



Niegdyś „kuźnia kadr” techników dla przemysłu włókienniczego Łodzi

Najstarsza łódzka szkoła z wielkimi tradycjami, gości na stałe w historii Łodzi i regionu od 1869 roku. Rozpoczęła swoje istnienie na Placu Wolności (dawniej Nowym Rynku), by w 1903 r. zdomowić się w specjalnie dla niej wzniesionym budynku przy ul. Żeromskiego 115 (dawniej Pańskiej). Wielokrotnie zmieniała nazwy. W roku 1869 r. była to Łódzka Wyższa Szkoła Rzemieślnicza, a w 1899 r.- Łódzka Szkoła Rękodzielniczo-Przemysłowa. Kolejne zmiany nazwy miały miejsce w latach: 1919 r. - Państwowa Szkoła Włókiennicza, 1933 r. - Państwowa Szkoła Techniczno-Przemysłowa, 1951 r. - Technikum Przemysłu Włókienniczego Ministerstwa Przemysłu Lekkiego, 1957 r. - Technikum Włókiennicze Nr 1 w Łodzi, 1963 r. - Technikum Włókiennicze Nr 1 im. W. Tiereszkowej, 1964 r. - Zespół Szkół Zawodowych Nr 3, 1976 r. - Zespół Szkół Włókienniczych Nr 1 w Łodzi 1993 r. - Zespół Szkół Techniczno-Przemysłowych w Łodzi, 2002 r. - Zespół Szkół Ponadgimnazjalnych nr 19 w Łodzi, 2004 r. - Zespół Szkół Ponadgimnazjalnych nr 19 im. Karola Wojtyły w Łodzi .

LITERATURA

1. Wiesław Puś - Dzieje Łodzi przemysłowej (Zarys historii)- Łódź 1987
2. Ilustrowana Encyklopedia Historii Łodzi 09. UMŁ. 2009
3. B. Gabler – Wykończalnictwo Łódź 1934
4. Materiały różne z zasobów internetu.

Kazimierz Blus

Instytut Technologii Polimerów i Barwników

Politechnika Łódzka

Barwienie włókien poliakrylonitrylowych barwnikami kationowymi

Streszczenie

W artykule omówiono syntezę włókien poliakrylonitrylowych oraz ich właściwości. Do barwienia włókien poliakrylonitrylowych na żywe, intensywne kolory o dobrych właściwościach użytkowych są stosowane barwniki kationowe. Omówiono właściwości barwników kationów ze szczególnym uwzględnieniem barwników kationowych pochodnych zasady Fischera i aldehydu Fischera. Przedstawiono metody aplikacji barwników kationowych. Barwniki kationowe aplikuje się na włókna poliakrylonitrylowe w środowisku kwaśnym w obecności retarderów. Omówiono wpływ temperatury, stosowanie retarderów oraz elektrolitów na jakość wybarwień.

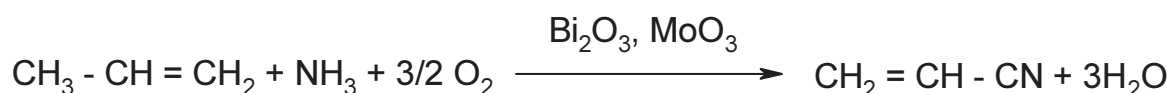
Summary

In this paper, synthesis of polyacrylic fibres and their properties have been described. For dyeing polyacrylic fibres on bright, intensive colours with excellent fastness properties using cationic dyes. Syntheses and properties of cationic dyes with taking into dyes derivatives of Fisher Base and Fisher Aldehyde have been described. Methods of application of cationic dyes have been discussed. Cationic dyes have applied on polyacrylic fibres in water acid condition in presence commercial retarding agents. Influence of temperature, using retarding agents and electrolytes on dye adsorption and quality of dyeing have been discussed.

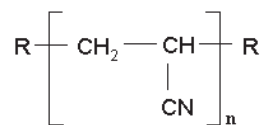
Wstęp

Światowa produkcja włókien poliakrylonitrylowych wynosi ponad 3 mln ton rocznie. Pod względem swoich właściwości użytkowych, takich jak miękki chwyt, puszystość, sprężystość, dobra izolacja termiczna, łatwość przerobu wyroby akrylowe przypominają wyroby z wełny. Wyroby z włókien poliakrylonitrylowych są 3-4 krotnie tańsze niż wyroby z wełny. Wadą włókien poliakrylonitrylowych jest niska odporność na ścieranie (mechacenie i kuleczkowanie odzieży).

Głównym surowcem do wytworzenia włókien poliakrylonitrylowych jest akrylonitryl. Podstawową metodą produkcji akrylonitrylu jest utlenianie amoniaku (amonoliza propylenu (amoksydacja)). Reagentami w procesie są propylen, amoniak i tlen z powietrza:



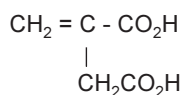
Akrylonitryl $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ (cyjanek winylu) jest silnie trującą, bezbarwną cieczą, o charakterystycznym zapachu i temperaturze wrzenia $77,3^\circ\text{C}$. Akrylonitryl poddaje się reakcji polimeryzacji w efekcie czego otrzymuje się poliakrylonitryl o budowie wyrażonej wzorem:



gdzie R oznacza resztę pochodzącą od inicjatora polimeryzacji np. przy zastosowaniu soli sodowej kwasu siarkowego R może być grupę sulfonową lub sulfoestrową. W przypadku zastosowania innych inicjatorów polimeryzacji R może być grupą benzoilową, fosforową, karboksylową. Akrylonitryl, dzięki obecności polarnej grupy cyjanowej, łatwo tworzy homopolimery jak i kopolimery z innymi związkami winylowymi. Włókna otrzymane tylko z poliakrylonitrylu posiadają wysoką temperaturę zeszklenia 105°C i bardzo trudno się barwią. Zwykle do polimeryzacji używa się oprócz akrylonitrylu jednego lub więcej związków mogących tworzyć związki kopolimerowe tj.:

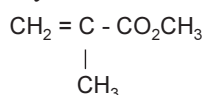
kwasu akrylowego $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{H}$,

kwasu itakonowego



akrylanu metylu $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_3$,

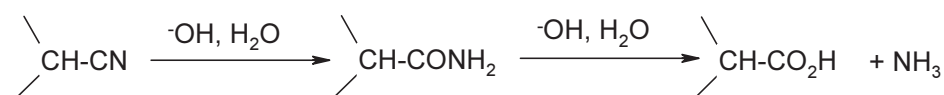
metakrylanu metylu



Skład komponentów służących do wyrobu Anilany: akrylonitryl 92,0%, akrylan metylu 6,3%, kwas itakonowy 1,7%. Dla wyrobu włókien Courttelle S stosuje się następujące komponenty: akrylonitryl 92,9%, akrylan metylu 6,0%, kwas 2-metyloakryloamidopropanosulfonowy 1,1%. Dodatek innych związków zmienia właściwości otrzymanych włókien. Włókna zawierające powyżej 85% akrylonitrylu jako monomeru nazywane są włóknami akrylowymi. Do tego typu włókien można zaliczyć: Anilanę, Orlon, Dralon, Acrilan, Courttelle, Toraylon, Cashmilon. Włókna o mniejszej zawartości monomeru akrylowego należą do włókien akrylowych modyfikowanych. Do tego typu włókien można zaliczyć Dynel, Velvel, Teklan, Sawin. Skład włókna Teklan: akrylonitryl 49,5%, chlorek winilidenu ($\text{CHCl}=\text{CHCl}$) 49,5%, kwas itakonowy 1,0%.

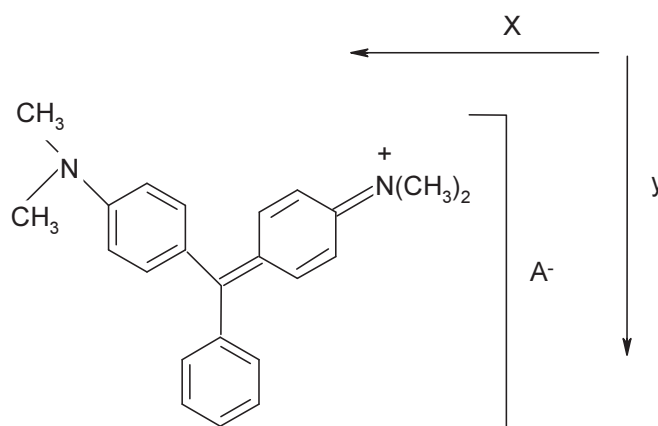
Z otrzymanych polimerów włókna poliakrylonitrylowe otrzymuje się głównie metodą moką poprzez rozpuszczenie polimeru w rozpuszczalnikach silnie polarnych aprotowych np. dimetyloformamidzie $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ lub roztworach niektórych soli np. rodanku sodu Na SCN oraz koagulację polimeru przez rozcieńczenie wodą.

Włókna poliakrylonitrylowe są odporne na działanie kwasów np. kwas siarkowy 5-70% nie powoduje zmian we włóknie nawet po kilkudniowym ogrzewaniu w temperaturze 60°C. Włókna są mniej odporne na działanie stężonych alkaliów powodujących hydrolizę grup nitylowych:



Barwniki kationowe

Jedyną grupą środków barwiących stosowanych do barwienia włókien poliakrylonitrylowych, są barwniki kationowe dzięki którym uzyskuje się wybarwienia żywe, o dowolnej intensywności i bardzo dobrych właściwościach użytkowych. Barwniki te tworzą z podstawnikami anionowymi włókna (grupy karboksylowe, sulfonowe) wiązania jonowe. Barwniki kationowe są głównie czwartorzędowymi solami amoniowymi. Anionami barwników kationowych są Cl^- , CH_3SO_4^- , SO_4^{2-} , $(\text{COO}^-)_2$. Bardzo często barwniki kationowe wydzielane są ze środowiska reakcji chlorkiem sodu z dodatkiem chlorku cynku lub siarczaniem cynku. Anionami są (ZnCl_4^{2-}) , $(\text{ZnSO}_4\text{Cl}_2^{2-})$, ZnCl_3^- . Wprowadzenie do barwnego komponentu soli cynku jest niekorzystne ze względów ekologicznych. Pod względem budowy chemicznej nowoczesne barwniki kationowe zawierają głównie układy metinowe, azometinowe i azowe. W wielu asortymentach handlowych występuje Zielen Malachitowa (C.I. Basic Green 4) wzór 1, będąca przedstawicielem barwników triarylometanowych, posiadająca dwa pasma absorpcyjne.



$x = \lambda_{\max} = 621, \epsilon_{\max} = 104\,000 \text{ dm}^3/\text{mol} \cdot \text{cm}$	błękit
$y = \lambda_{\max} = 427,5, \epsilon_{\max} = 20\,000 \text{ dm}^3/\text{mol} \cdot \text{cm}$	żółcień

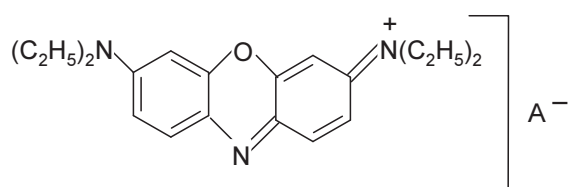
Barwnik ten służy jako wzorzec do określenia wartości nasycenia włókien poliakrylonitrylowych (wyrażonej w procentach do masy włókna). Wartość nasycenia S_F (Saturation value of fiber) zależna jest od ilości grup anionowych (karboksylowych i sulfonowych) znajdujących się we włóknie. Praktycznie 1 mol Zieleni Malachitowej łączy się z 1 molem anionu grupy karboksylowej lub sulfonowej. Ponieważ różni producenci podają różne wartości i masy molowej Zieleni Malachitowej podawana jest również wartość ilości milimoli grup anionowych znajdujących się w 100 gramach włókna zdolnych do tworzenia wiązań jonowych z barwnikami kationowymi (Equivalent of Dye Site). Wartości nasycenia różnych włókien Zielenią Malachitową o masie molowej 463 przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Wartości nasycenia oraz ilości grup anionowych znajdujące się w różnych rodzajach włókien akrylowych

Włókno	Wartość nasycenia włókna S_F	Ilość grup anionowych w 100 gramach włókna (milimole/100g włókna)
Vonnel 17	1,2	2,6
Exlan DK7	2,3	5,0
Cashmilon F	1,9	4,1
Beslon W	2,1	4,5
Toraylon	3,2	6,9

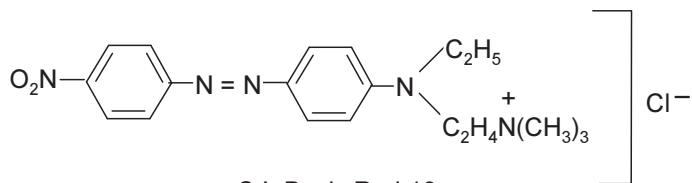
Zieleń Malachitowa służy do sporządzania mieszanek barwiących włókna poliakrylonitrylowe na czarno.

W wielu asortymentach handlowych występuje błękit o odcieniu 5G (C.I. Basic Blue 3) zawierający w cząsteczce jako chromofor układ oksazynowy.



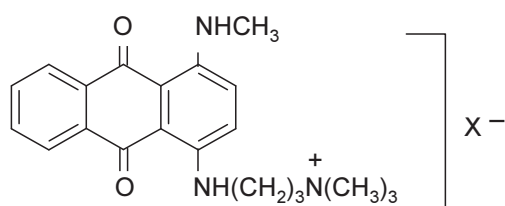
C.I. Basic Blue 3

Barwniki kationowe posiadają zlokalizowany ładunek dodatni na atomie azotu znajdujący się poza układem lub też zdelokalizowany ładunek dodatni znajdujący się w układzie chromoforowym barwnika. Ta druga grupa z reguły charakteryzuje się wyższymi współczynnikami absorpcji molowej. Przykładem barwnika azowego o zlokalizowanym ładunku jest C.I. Basic Red 18. Synteza polega na diazowaniu 2-chloro-4-nitroaniliny i sprzęganiu z chlorkiem N-etylo-N(2-trimetyloamino)etyloaniliny.



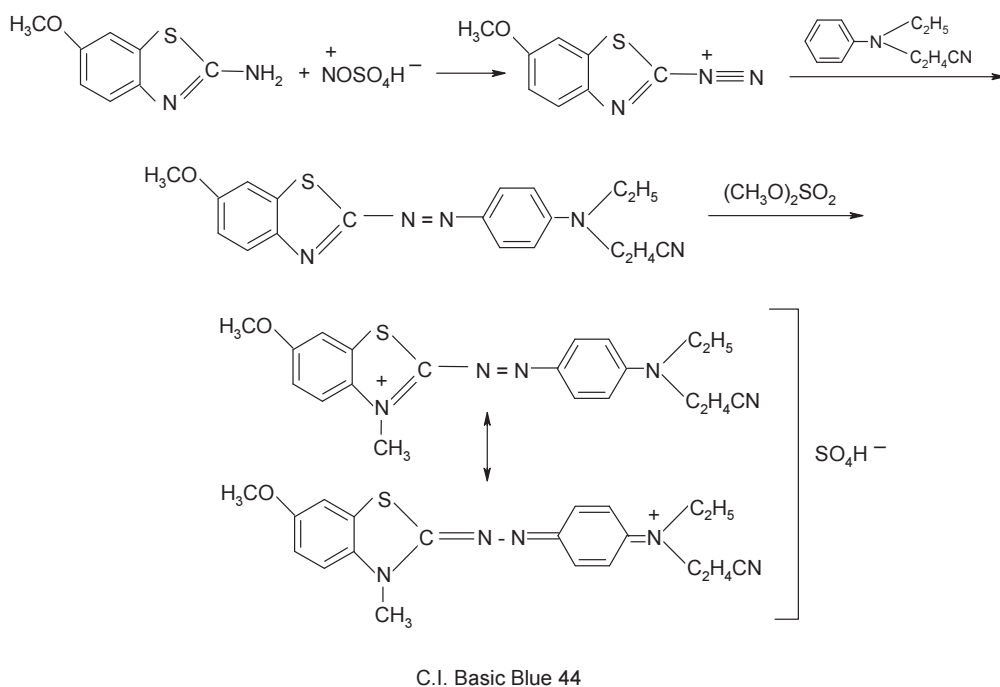
C.I. Basic Red 18

Ze względu na niskie wartości współczynników absorpcji molowej na znaczeniu straciły antrachinowe barwniki kationowe np. C.I. Basic Blue 22.



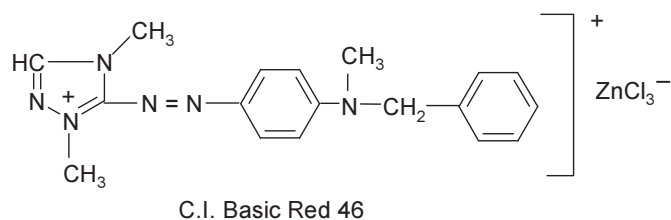
C.I. Basic Blue 22

Zostały one zastąpione przez błękity, do syntezy których wykorzystano heterocykliczne aminy aromatyczne, a w otrzymanych barwnikach dyspersyjnych atom azotu pierścienia aromatycznego metylowano siarczanem dimetylu.



Ładunek cząsteczki barwnika jest zdelokalizowany. Barwnik charakteryzuje się współczynnikiem absorpcji molowej powyżej 100000 dm³/mol·cm.

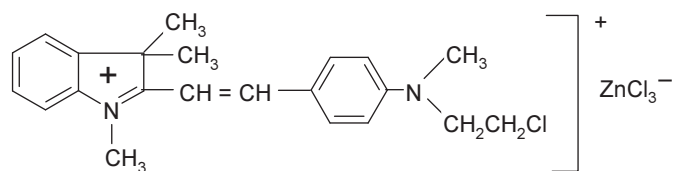
Do syntezy C.I. Basic Red 46 jako aminę heterocykliczną użyto 3-amino-1,2,4-triazol, którą zdiazowano i sprzęgano z N-benzyl-N-metyloaniliną, metylowano siarczanem dimetylu oraz wydzielono chlorkiem cynku, co jest niekorzystne ze względu na aspekty ekologiczne.



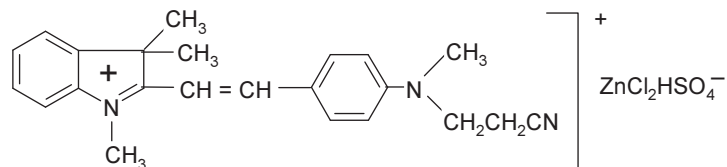
W barwniku C.I. Basic Red 46 ładunek jest zdelokalizowany i może znajdować przy jednym z czterech atomów azotu.

Z półproduktów wytwarzanych na szeroką skalę i stosowanych do syntezy barwników kationowych należy wymienić 1,3,3-trimetylo-2-metylenindolinę oraz 5-chloro-1,3,3-trimetylo-2-metylenindolinę popularnie nazywane zasadami Fischera.

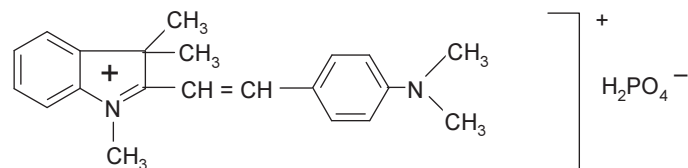
W reakcjach z 4-N,N-dialkylaminobenzaldehydem otrzymuje się szereg jaskrawych czerwieni i fioletów styrylowych o bardzo wysokich współczynnikach absorpcji molowych.



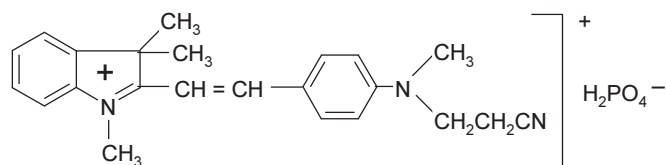
C.I. Basic Red 13



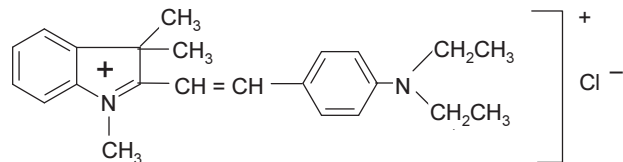
C.I. Basic Red 14



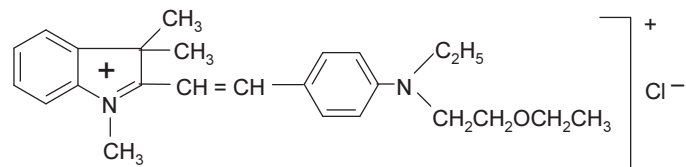
C.I. Basic Red 35



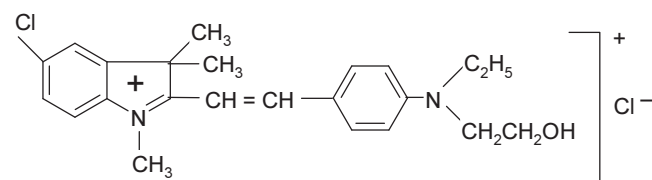
C.I. Basic Red 27



C.I. Basic Violet 16



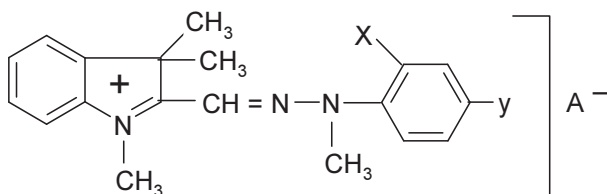
C.I. Basic Violet 27



C.I. Basic Violet 39

Reakcje kondensacji 1,3,3-trimetylo-2-metylenoindo liny z odpowiednim aldehydem prowadzi się w kwasie octowym w temperaturach wrzenia mieszaniny reakcyjnej w ciągu 1 godziny. Problemem jest wydzielanie barwników. Bardzo często w procesach wydzielania stosuje się niestety chlorek cynku.

Zasadę Fischera wykorzystuje się również jako składnik bierny w reakcji sprzęgania z diazozwiązkami amin aromatycznych pochodnych aniliny. Otrzymane produkty alkiluje się siarczanem dimetylu, co pozwala otrzymać całą gamę jaskrawych żółci o wzorze ogólnym:



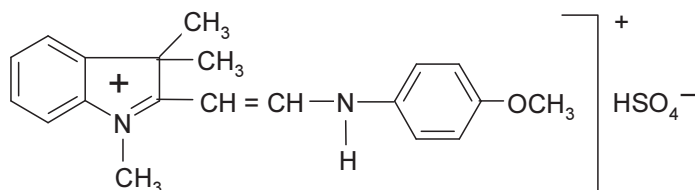
gdzie:

$x = H, y = OCH_3$ C.I. Basic Yellow 28 – żółcień o odcieniu żółtym

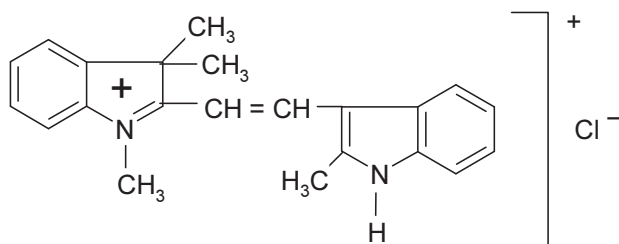
$x = H, y = H$ C.I. Basic Yellow 51 – żółcień o odcieniu 4G

Przedstawiona grupa barwników należy do hydrazonowych barwników hemicyjaninowych.

Również ważnym półproduktem w syntezie barwników kationowych jest 1,3,3-trimetylo-2-metylenoindolino- ω -aldehid tzw. aldehyd „Fischera”. Aldehyd „Fischera” jest kondensowany w środowisku kwasu siarkowego (78%) w temperaturze 70–72°C z aminami aromatycznymi tj. 2,4-dimetoksyaniliną C.I. Basic Yellow 11, 4-metoksyaniliną C.I. Basic Yellow 13 (przedstawiona wzorem).



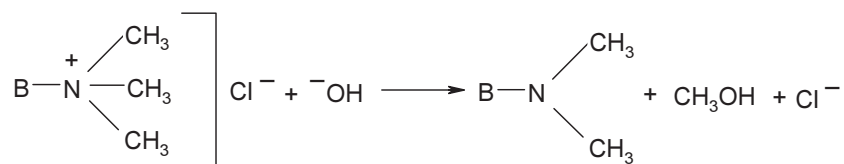
C.I. Basic Yellow 13 jest bardzo jaskrawą żółcią o odcieniu 7G i współczynnika absorpcji molarnej powyżej 100000 mol/dm³cm. Aldehyd „Fischera” służy również do syntezy barwników styrylowych np. kondensuje się go z 2-metyloindolem otrzymując C.I. Basic Orange 21 o wzorze:



C.I. Orange Basic 21

Właściwości barwników kationowych

Z punktu widzenia barwienia do najważniejszych właściwości użytkowych barwników kationowych należy zaliczyć rozpuszczalność w wodzie podgrzanej do temperatury 80°C oraz stabilność barwnika w kąpielach. Stabilność barwnika w kąpielach dotyczy zakresu pH kąpeli, przy którym wybarwienie nie odbiega więcej niż o 5% w stosunku do standardowych warunków barwienia przy pH 4,5. W wodnym środowisku alkalicznym kationy barwników ulegają rozkładowi według schematu reakcji:



Barwniki kationowe charakteryzuje się przez podanie ich współczynników nasyceniowych oraz liczby zgodności K. Współczynnik nasyceniowy barwnika f (f value) określa ilu częściom Zieleni Malachitowej (100%) odpowiada jedna część produktu handlowego zawierającego a % barwnika o masie M_B .

$$f = \frac{M_{ZM}}{M_B} \cdot \frac{a}{100\%}$$

gdzie:

M_{ZM} – masa molowa zieleni Malachitowej

M_B – masa molowa barwnika

a – procentowa zawartość barwnika w produkcie handlowym.

Liczba zgodności K (K value) jest zależna od powinowactwa barwnika do włókna oraz od współczynnika dyfuzji we włóknie. Barwniki kationowe zostały podzielone na pięć grup, przy czym barwniki o mniejszej liczbie zgodności wyciągają na włókno szybciej.

Odporność wybarwień na działanie światła jest zależna głównie od budowy układu chromoforowego oraz stężenia barwnika na włóknie.

Tabela 2. Właściwości barwników kationowych

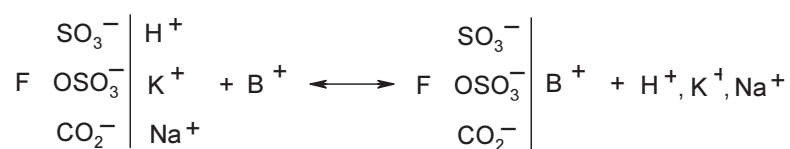
Barwnik	f	K	Rozpuszczalność w wodzie (g/dm ³)	Zakres pH sta- bilności barw- nika w kąpieli	Odporność na światło	
					1/10	1/1
Y-13	0,48	3,5	35	2 – 5	5 – 6	6 – 7
Y-51	0,54	3	120	2 – 6	4	6
Y-28	0,52	3	120	2 – 6	6	7
O-21	0,25	1,5	80	3 – 5,5	5	5 – 6
R-27	0,50	2,5	110	3 – 5,5	5	5
R-14	0,54	3	85	2 – 6	4	5
R-46	0,75	3	70	2 – 6	6	7
R-18	0,78	3	120	3 – 5,5	5 – 6	6
V-39	0,50	3	200	3 – 6	4 – 5	5
V-16	1	1,5	50	3 – 5,5	3	3 – 4
B-41	0,51	3	70	3 – 5,5	6	7
B-3	0,62	3	50	2 – 5,6	4	5
G-4	1	3	75	3 – 5,5	4	5

Jak wynika z danych zawartych w tabeli 2. większość barwników posiada bardzo dobrą rozpuszczalność w wodzie. W większości przypadków, barwniki posiadają liczbę zgodności $K=3$. Barwniki o tej samej liczbie zgodności K są kompatybilne i można je za sobą mieszać w procesach aplikacyjnych. Optymalne pH kąpeli barwiącej dla barwników kationowych wynosi 4,0 – 4,5. Stabilność (porównywalność) wybarwień uzyskuje w większości przypadków przy zakresie pH kąpeli 3-5,5. Wybarwienia charakteryzują się bardzo wysokimi odpornościami na działania światła zarówno przy mocy wybarwień 1/1 jak 1/10 w stosunku do wzorca. W wielu przypadkach odporność wybarwień na działanie w mocy 1/1 i 1/10 są do siebie zbliżone. Na odporność wybarwień na działanie światła decydujący wpływ posiada budowa układu chromofonowego np. barwniki pochodne 5 - chloro-1,3,3-trimetylo-2-metylenoindoliny charakteryzują się wyższymi odpornościami od pochodnych 1,3,3-trimetylo-2-metylenoindoliny. Wartość współczynników nasyceniowych barwników handlowych pochodnych amin heterocyklicznych, zasady „Fishera” i aldehydu „Fishera” wynoszą 0,5 w stosunku do Zieleni Malachitowej. Barwniki tego typu charakteryzują się bardzo wysokimi współczynnikami absorpcji molowej.

Barwienie włókien poliakrylonitrylowych

Włókna poliakrylonitrylowe w kąpielach wodnych charakteryzują się wysoką wartością ujemnego potencjału elektrokinetycznego *zeta*. Wartość tego potencjału dla włókien poliakrylonitrylowych zawierających grupy sulfonowe np. Courtele S nie zmienia w granicach pH 3,5-6,0 natomiast dla włókien zawierających grupy karboksylowe rośnie ze wzrostem pH kąpeli, co jest związane z większą jonizacją grup karboksylowych. W środowisku wodnym przy pH powyżej 6,5 barwniki kationowe rozkładają się tracąc swój charakter kationowy. Większość włókien poliakrylonitrylowych może pobrać z kąpeli o pH 3,5-6,0 więcej o 10-20% barwnika ponad wartość nasycenia włókien poliakrylonitrylowych.

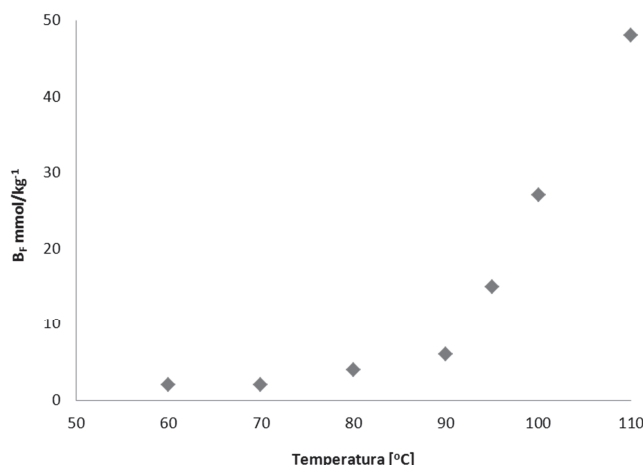
W procesach aplikacyjnych kationy barwników są przyciągane do powierzchni włókna, tworząc na niej warstwę adsorpcyjną, z której dyfundują do powierzchni włókna.



gdzie F - oznacza włókno

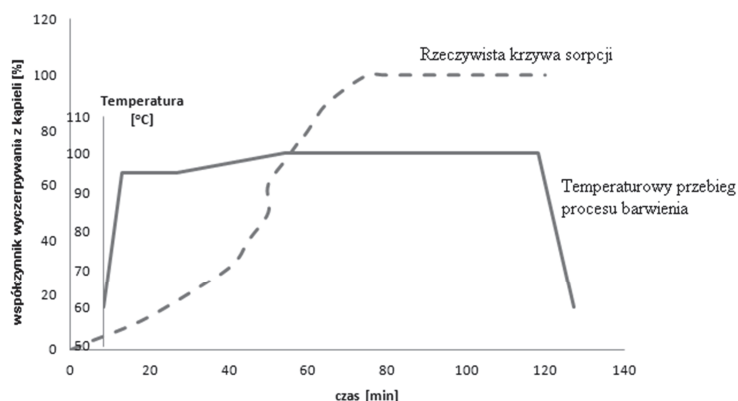
B - oznacza kation barwnika

Procesy dyfuzyjne zachodzą dopiero w temperaturze powyżej temp. zeszklenia włókien, które w środowisku wodnym wynoszą 80-85 °C (w zależności od rodzaju włókna). Temperatura zeszklenia włókien poliakrylonitrylowych w powietrzu wynosi ponad 100 °C. W kąpielach barwiar-skich temperatury zeszklenia włókien ulegają obniżeniu. Wpływ temperatury na sorpcję barwników pokazano na przykładzie sorpcji C.I. Basic Blue 3.



Rys. 1. Wpływ temperatury na sorpcję C.I. Basic Blue 3 (stężenie początkowe w wodzie $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) na włókna Courtelle S przy pH 4,5

Procesy dyfuzyjne zaczynają zachodzić w temperaturze powyżej 90°C. Szybkość dyfuzji zmienia się wraz z temperaturą procesu. Dlatego też powyżej temperatury 85°C należy podgrzewać kąpiel z szybkością 0,3~0,5°C/min a jednocześnie należy unikać powstawania dużych różnic temperaturowych w różnych miejscach włókna. Temperaturowy przebieg procesu barwienia przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Wpływ temperatury procesu na wyczerpywanie barwnika z kąpeli

Temperaturowy przebieg procesu sorpcji składa się z 5 etapów. Bardzo szybkie dogrzanie kąpeli do temp. 85-90°C, utrzymanie kąpeli w tej temperaturze w ciągu 20 minut, powolne podgrzanie kąpeli do temp. 98-100°C i utrzymanie kąpeli w tej temp. przez około 60-90 minut w celu wyrównania wybarwień.

Barwniki kationowe charakteryzują się bardzo niewielką zdolnością do wyrównywania wybarwień będącą rezultatem wysokiego powinowactwa oraz gwałtowną adsorpcją przez włókno w wąskim przedziale temperatury 90-100°C. W celu uzyskania równomiernych wybarwień do kąpeli barwiących dodaje się środki hamujące procesy sorpcji i dyfuzji barwników kationowych zwane retarderami lub opóźniaczami. Najczęściej stosowane są retardery o charakterze kationowym przy czym ilość retardera m_R jaki można dodać do procesu barwienia oblicza się ze wzoru:

$$m_R = \frac{S_F \cdot DC - m_B \cdot f_B}{f_r}$$

gdzie: S_F – wartość nasycenia włókna

DC – stała barwienia związana z metodą barwienia zwykle 90% (0,90)

m_B – ilość barwnika

f_B – współczynnik nasycenia barwnika

f_R – współczynnik nasyceniowy retardera

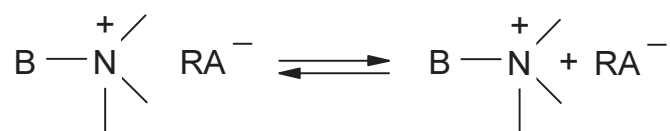
Należy wyróżnić konwencjonalne retardery kationowe, polimeryczne retardery kationowe oraz retardery anionowe.

- **konwencjonalne retardery kationowe** - są to rozpuszczalne w wodzie bezbarwne czwartorzędowe związki amoniowe bardzo szybko dyfundujące o małym powinowactwie do włókna poliakrylonitrylowego tworzące z nim wiązania jonowe. Kationowe retardery również posiadają liczbę zgodności K oraz współczynniki nasyceniowe f_R . Ich liczby zgodności K powinny być nieznacznie niższe od wartości K barwników kationowych. Kąpiel barwiarska zawiera retardery kationowe oraz barwniki. Retardery dyfundują szybciej do wnętrza włókna niż barwnik i tym samym blokują dostęp do nich kationom barwników. Udowodniono za pomocą spektroskopii masowej, że w trakcie barwienia następuje wymiana retarderów na barwniki kationowe.

- **polimeryczne retardery kationowe** - są czwartorzędowymi, głównie amoniowymi, związkami polimerowymi o masach cząsteczkowych $MR = 1000 - 20000$ g/mol. W procesach aplikacyjnych na włókno poliakrylonitrylowe wprowadza się polimeryczny retarder. Retarder ze względu na dużą masę molową absorbuje się na powierzchni włókna. Po powierzchniowej absorpcji retardera zmniejsza potencjał ζ włókna, jednocześnie stanowiąc barierę dla barwników kationowych. Retardery polimerycznymi są z reguły polietoksylaty czwartorzędowych amin o charakterze eterów lub estrów. W podwyższonej temperaturze, w trakcie barwienia związki te ulegają stopniowej hydrolizie. Związki rozpuszczalne w wodzie przechodzą do kąpeli i związki zawierające czwartorzędowe sole amoniowe konkurują z barwnikiem w obsadzaniu anionów w włókna.

- **retardery anionowe** - są najczęściej mieszaninami niejonowych środków powierzchniowo czynnych z tensydami anionowymi. Ich działanie polega na tworzeniu w kąpeli połączeń jonowych z barwnikiem.

Powiększają się masy cząsteczkowe adduktów, które nie są w stanie dyfundować do włókna. W podwyższonej temperaturze w kąpielach następuje dysocjacja na aniony retardera i kationy barwnika

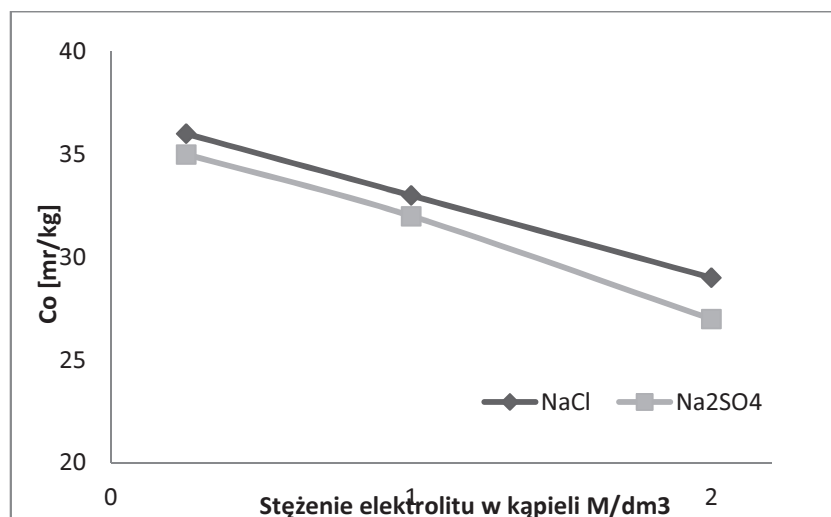


W tym przypadku ma miejsce powolne uwalnianie kationów barwnika. Retardery anionowe są stosowane rzadko, gdyż zatrzymują część barwnika w kąpeli.

Wpływ elektrolitów na adsorpcję barwników

Elektrolity takie jak chlorek sodu, siarczan disodu są stosowane w procesach aplikacji barwników jako słabe retardery o właściwościach wyrównujących. Ich obecność w kąpielach barwiar-

skich spowalnia proces sorpcji barwników kationowych o wyższej liczbie zgodności K. Kationy sodu lub potasu są adsorbowane przez zjonizowane grupy sulfonowe i karboksylowe włókna przez co zmienia się potencjał elektrokinetyczny włókna. Kationy o większych masach molowych są silniejszymi retarderami $K^+ > Na^+ > Li^+$. Również aniony soli znajdujących się w kąpeli barwiarskiej należy potraktować jako retardery anionowe o słabym działaniu. Retencyjne działanie anionów soli można przedstawić w szeregu $SO_4^{2-} > Cl^- > PO_4^{3-} > SCN^-$. Wprowadzenie do kąpeli elektrolitów powoduje nasycenie włókna poliakrylonitrylowego mniejszą ilością barwnika, co zostało zilustrowane na rysunku 3.



Rys. 3. Wpływ elektrolitów na maksymalną sorpcję barwników kationowych przez włókno poliakrylonitrylowe

Przykładowy skład kąpeli farbiarskiej w zależności od intensywności wybarwień (Tabela 3).

Tabela 3. Skład kąpeli farbiarskiej w zależności od intensywności wybarwień

Składnik	Wybarwienia jasne	Wybarwienia średnie	Wybarwienia ciemne
Niejonowy dyspergator [g/dm ³]	0,2 – 0,5	0,5	0,5
Kwas octowy, octan sodu [pH]	3,6	3,6	4,5
Siarczan disodu [g/dm ³]	5	5	-
Rotarder kationowy [%]	1,5 – 3	0,3 – 1,5	0 – 0,3

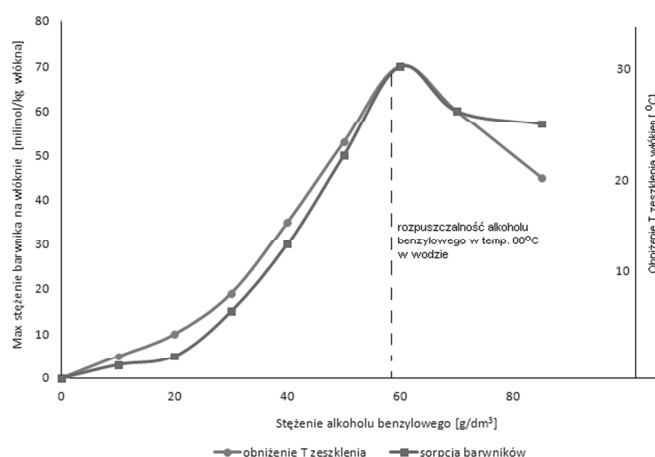
Barwienie włókien poliakrylonitrylowych metodą wyciągową.

Główną metodą barwienia włókien poliakrylonitrylowych jest metoda wyciągowa w środowisku wodnym o pH 4,0-4,5 w temp. około 100⁰ C. Włókna poliakrylonitrylowe ze zwiększoną zdolnością do absorpcji wody (pore fibre) wymagają użycia w niektórych przypadkach 3 razy więcej barwnika w stosunku do tradycyjnych włókien, aby osiągnąć taką samą intensywność wybarwień. Również mikrowłókna wymagają zastosowania większej ilości barwników kationowych. Tłumaczone jest to zwiększoną zdolnością rozproszenia światła przez tego typu włókna.

Barwienie włókien poliakrylonitrylowych metodą z przenośnikiem (plastyfikatorem)

Przeprowadzono szeroko zakrojone badania dotyczące zastosowania różnych przenośników powodujących obniżenie temperatury zeszklenia włókien poliakrylonitrylowych nawet o 30⁰C np. włókna Acrilan posiadają w wodzie T zeszklenia równą 83⁰C a po dodaniu p-nitrofenolu T zeszklenia obniża się do 57⁰C. Największe nadzieje wiązano z alkoholem benzylovym powodującym obniżenie T zeszklenia włókien o 31⁰C, przy stężeniu alkoholu benzylovego wynoszącego 60 g/dm³ kąpieli.

Wpływ stężenia alkoholu benzylovego na obniżenie T zeszklenia włókien Courtelle S oraz maksymalną sorpcję barwnika C.I. Basic Blue 3, w temperaturze 80⁰ C barwnika przedstawiono na rysunku 4.



Rys. 4. Wpływ alkoholu benzylovego na obniżenie T zeszklenia włókien poliakrylonitrylowych Courtelle S na maksymalne nasycenie barwnikiem C.I. Basic Blue 3 włókien w temperaturze 80⁰C.

Ze względów ekologicznych metoda barwienia z przenośnikiem włókien poliakrylonitrylowych nie była prawdopodobnie stosowana mimo szeroko zakrojonych badań.

Barwienie włókien poliakrylonitrylowych w procesie wytwarzania

Włókna poliakrylonitrylowe są wytrącane wodą po przejściu stężonych roztworów poliakrylonitrylu w DMF lub rodanku sodu przez filiere. W trakcie mycia włókien wodą można włókna wprowadzić do kąpieli kwaśnej zawierającej barwniki kationowe (gel dyeing). W tych warunkach barwniki kationowe są gwałtownie wyczerpywane przez te włókna. Metoda barwienia włókien poliakrylonitrylowych w procesie ich wytwarzania jest stosowana przez niektórych producentów tych włókien.

Literatura

1. Mielicki J.: Zarys chemicznej obróbki wyrobów włókienniczych, WNT, Warszawa 1991
2. Czajkowski W.: Nowoczesne barwniki dla włókiennictwa, Monografia, Politechnika Łódzka, Łódź 2006
3. Hunger K.: Industrial Dyes, Wiley VCH, Weinheim 2003
4. Burkinshaw S.M.: Chemical principles of synthetic fibre dyeing, Blackie Academic & Professional, London, Glasgow, New York 1995
5. Shore J.: Colorants and auxiliaries, Society of Dyes and Colorists, Manchester 1990

Jolanta Janicka¹
Romualda Koźmińska¹
Włodzimierz Dominikowski²
Bogdan Gajdzicki¹
Grzegorz Pogoda³

¹. Instytut Włókiennictwa,

². Stowarzyszenie Polskich Chemików Kolorystów,

³. Zakład Włókienniczy Biliński

Jakość dzianych materiałów włókienniczych w aspekcie prowadzonych procesów wykończalniczych

Streszczenie

Określone właściwości materiałów włókienniczych stanowią podstawę ich przeznaczenia na różnorodne asortymenty wyrobów bieliznianych i odzieżowych, materiałów kompozytowych czy zakwalifikowania do specjalistycznych obróbek wykończalniczych. Nierozłącznym elementem przedstawianych charakterystyk tych materiałów jest gwarancja producentów o ich wysokiej jakości. Zapewnienie wymaganych właściwości materiałom włókienniczym jest związane z wieloma aspektami prowadzonych procesów produkcyjnych, a szczególnie licznymi operacjami wykończalniczymi.

W referacie przedstawiono błędy występujące w dzianinach rzędkowych i kolumniennych powstające w wyniku niedostatecznego przestrzegania przepisów procesów technologicznych klasycznej i uszlachetniającej obróbki wykończalniczej oraz błędy dziewiarskie, te które ujawniają się w dzianinach po procesie wykończenia. Zaprezentowano przede wszystkim te błędy, które mają wpływ na jakość materiałów dziewiarskich i ich walory estetyczne i użytkowe.

W celu identyfikacji błędów autorzy przedstawili określone metody badawcze pozwalające z dużym prawdopodobieństwem na potwierdzenie przyczyn występowania błędów spowodowanych uchybieniami w prowadzonych procesach.

Abstract

Certain properties of textile materials form the basis of their use in various assortment of underwear and clothing products, composite materials, or qualify for special finishing treatments. Inseparable part in the characteristics of these materials is the guarantee of high quality presented by manufacturers. Providing the required properties of textile materials is associated with many aspects of manufacturing processes, and especially numerous finishing operations.

This paper presents the defects/faults in the weft and warp knitted fabrics resulting from inadequate compliance of knitting processes, classic and new finishing treatment, which show up after finished of knitted fabrics. Above all presented are defects that have an impact on the quality of knitting fabrics and on their aesthetic and functional values.

In order to identify defects authors present specific research methods allowing most likely to confirm some faults caused by deficiencies in the on going processes.

Wstęp

Jakość i określone właściwości materiałów włókienniczych, stosowanych na różnorodne asortymenty wyrobów bieliźnianych i odzieżowych codziennego użytku oraz wykorzystywanych w produkcji wyrobów tekstylnych niekonwencjonalnego przeznaczenia, stanowią podstawowe czynniki kwalifikujące materiały do dalszych procesów produkcyjnych. Udział materiałów włókienniczych w użytkowanych ubiorach stanowi ok. 90-95%, jak również znaczny ich odsetek znajduje się w wyrobach wyposażenia mieszkań, miejsc pracy, użytku publicznego itp. W związku z tym, aby zapewnić wysoką jakość różnym asortymentom wyrobów tekstylnych niezbędne jest stosowanie materiałów włókienniczych nie tylko bez zauważanych wad, lecz także sprawdzonych pod kątem tych mniej widocznych. Rosnąca świadomość producentów i klientów wpływa na poszukiwanie najefektywniejszych systemów kontroli i metod badań materiałów włókienniczych oraz na preferencje wysokojakościowych produktów [1].

Prowadzone w ostatnich latach badania wykazują, że dla konsumentów najistotniejszą sprawą przy wyborze danego produktu tekstylnego jest jego wygląd estetyczny, jakość wykończenia, a także bezpieczeństwo i higiena użytkowania. Ponadto ważnymi parametrami są także wygoda i trwałość użytkowania.

Podstawą spełnienia tych oczekiwań użytkowników jest podejście producentów wyrobów tekstylnych do kontroli jakości produkcji na każdym etapie, co przekłada się na uzyskanie następujących korzyści:

- pomniejszenie ilości przypadków wadliwej produkcji i odpadów tekstylnych,
- dokładną selekcję niepełnowartościowych produktów,
- zmniejszenie kosztów produkcji, a tym samym wzrost zysku,
- poprawę ochrony środowiska naturalnego.

Ponadto należy podkreślić, że w warunkach konkurencji rynkowej konieczność monitorowania jakości produktu i redukcji kosztów produkcji jest działaniem priorytetowym. Jednak pomimo pozytywnego odniesienia producentów do zagadnień jakości produktu w całej puli wykorzystywanych materiałów włókienniczych spotykane są wyroby, które nie spełniają oczekiwań użytkowników. Jakość produktów tekstylnych zależy od wielu czynników odnoszących się zarówno do surowców wyjściowych, technologii produkcji jak też możliwości popełniania błędów przez pracowników na wszystkich etapach procesu produkcji.

Identyfikacja, klasyfikacja oraz ustalenie przyczyn powstawania błędów, są więc bardzo istotne z punktu widzenia produktu finalnego. Jednym ze sposobów poprawy organizacji pracy i jednocześnie wzrostu jakości produktu jest wdrożenie systemu zarządzania jakością ISO 9001.

Kolejnym aspektem motywującym do kontroli jakości wyrobów jest okresowy monitoring rynku sektora włókienniczego przez Prezesa Urzędu Ochrony Konkurencji i Konsumentów (UOKiK) oraz Inspekcję Handlową. Kontroli podlegają produkty włókiennicze zarówno wytwarzane w kraju, jak i pochodzące z importu oraz obrotu wewnątrznarodowego [2, 3, 4].

Zwiększenie konkurencyjności polskiego wyrobu włókienniczego na europejskim rynku tekstyliów jest możliwe m.in. poprzez prowadzenie polityki ukierunkowanej na produkcję tekstyliów o wysokiej jakości odpowiadających trendom i standardom światowym. Należy podkreślić, że znaczącą pozycję wśród różnych rodzajów materiałów włókienniczych zajmują

dzianiny, których rodzima produkcja obejmuje asortymenty o szerokiej gamie surowcowej i wielu kierunkach zastosowania [5]. W związku z tym dla materiału dziewiarskiego jako produktu finalnego lub przeznaczonego do dalszych procesów produkcyjnych, są stawiane coraz wyższe wymagania.

W 2012 r. został opracowany przez Instytut Włókiennictwa poradnik dla technologów dziewiarzy i wykończalników, obejmujący analizę i identyfikację przyczyn występowania błędów technologicznych w dzianinach rządkowych. Poradnik został opracowany w oparciu o badania prowadzone w latach 2004-2011 przez specjalistów zajmujących się problemami dziewiarstwa, wykończalnictwa, metrologii włókienniczej i badaniami użytkowych wskaźników chemicznych [6, 7]. Jak każda pionierska praca, poradnik wymaga wprowadzenia poprawek i uzupełnień, w związku z czym w niniejszym referacie podjęto te działania, przede wszystkim, odnośnie błędów najczęściej występujących w dzianinach rządkowych i kolumnkowych powstających w wyniku niedostatecznego przestrzegania przepisów procesów technologicznych obróbki wykończalniczej oraz błędów dziewiarskich ujawniających się w dzianinach po procesie wykończenia. Przedstawiono przede wszystkim te błędy, które mają wpływ na jakość wyrobów finalnych i ich walory estetyczne i użytkowe.

Określenie błędów i metod badawczych pozwalających na ich zidentyfikowanie

Ocena organoleptyczna produktu włókienniczego, poprzedzając inne metody, pozwala na jakościową segregację wyrobów i wydzielenie produktów z widocznymi wadami, które w dalszej kolejności podlegają ocenie możliwości naprawy widocznych błędów lub kwalifikacji jako produkt niepełnowartościowy.

Stworzenie bazy informacyjnej z nazwami uszkodzeń, identyfikacją przyczyn występowania błędów, czy ustaleniem optymalnych metod postępowania zapobiegającego i eliminującego uszkodzenia, daje możliwość minimalizacji występowania błędów w różnych etapach wytwarzania tekstyliów, co będzie miało istotne znaczenie dla jakości wyrobów oraz przyniesie wymierne korzyści ekonomiczne.

Określenie rodzajów błędów przeprowadzono na podstawie ogólnej oceny organoleptycznej dzianin wykończonych, w wyniku tego został utworzony poniżej przedstawiony ich wykaz [8]:

- pasiastość poprzeczna i wzdłużna ciągła,
- pasiastość poprzeczna odcinkowa,
- nierównomierność struktury, pocienienia, pogrubienia,
- spuszczone oczka, dziurki, dziury,
- błędy w platerowaniu,
- odcinkowy brak przędzy w rządku,
- wrobienia obce,
- zaciągnięcia,
- skosy kolumnenek,
- skosy w dzianinach o wzorach paskowych,

- krzywizna rządków,
- plamy, zabrudzenia,
- zmechacenie, pile,
- niedodruki, odbicia druku,
- nieprawidłowe wydrapanie, niedodrapane brzegi,
- nieprawidłowe strzyżenie, różna wysokość runa,
- zakładki i załamki.

Analizując prowadzone w Instytucie Włókiennictwa ekspertyzy w zakresie ustalania przyczyn występowania błędów w dzianinach rządkowych możliwe było procentowe przedstawienie najczęściej badanych powodów obniżenia jakości określonych dzianin (tabela 1.) [6,7].

*Tabela 1. Częstość występowania poszczególnych rodzajów błędów w dzianinach rządkowych i w wyrobach pończoszniczych**

Rodzaj błędu (występowanie w %)	Pasiastość poprzeczna i wzdłużna	Nierówno- mierność struktury	Błędy wynikające z obróbki wykończal- niczej	Błędy różne w wyrobach pończosz- niczych	Inne rodzaje
Okres badań (lata)					
2004-2009	37	16	14	10	23
2010-2012	21	12	35	6	26

* dane w oparciu o prowadzone ekspertyzy w Instytucie Włókiennictwa

Wymienione rodzaje błędów zidentyfikowanych w dzianinach mogą posiadać różne źródła pochodzenia. Z tego względu na podstawie oceny organoleptycznej nie zawsze jest możliwe jednoznaczne zaszeregowanie błędów do wad powstałych w procesie dziania czy wykończenia. Ocena organoleptyczna dzianin umożliwiła ich ocenę jakościową i w przypadku stwierdzenia występowania błędów na ich powierzchni umożliwia scharakteryzowanie danej wady. Stwierdzenie przyczyny powstawania danego błędu jest obarczone określonym poziomem prawdopodobieństwa. W celu wskazania źródła pochodzenia błędów z jak największym prawdopodobieństwem, wykorzystywane są laboratoryjne metody badawcze znormalizowane i metody analityczne m.in. mikroskopowe i chemiczne [8].

Z uwagi na to, że w wielu przypadkach przyczyną błędów są zastosowane przedzie, dla stwierdzenia tego mogą być prowadzone badania m.in. następujących wskaźników:

- masa liniowa i nierównomierność masy liniowej wg PN EN ISO 2060:1997 – przy określaniu pasiastości poprzecznej ciągłej i odcinkowej oraz nierównomierności struktury,

- masa liniowa wg Procedury Badawczej IW Nr 51 w przypadku badań przędz wyprutych z dzianin - przy określaniu pasiastości poprzecznej ciągłej i odcinkowej oraz nierównomierności struktury,
- siła zrywająca, wytrzymałość właściwa, współczynnik zmienności siły zrywającej wg PN EN ISO 2062:1997 - przy określaniu nierównomierności struktury, występowaniu dziurek, naderwanych oczek,
- liczba skrętu, współczynnik zmienności liczby skrętu, współczynnik skrętu α wg PN EN ISO 2061:1997 - przy określaniu nierównomierności struktury, występowaniu skrętek na powierzchni dzianiny, skosów kolumnienek,
- stopień skędzierzawienia wg PN-85/P-04655 przy określaniu pasiastości poprzecznej ciągłej i odcinkowej oraz nierównomierności struktury.

Ponadto dla oceny dzianin obarczonych błędami dziewiarskimi ujawniającymi się po procesie wykończenia w wielu przypadkach pomocnymi mogą być badania związane z wyznaczaniem parametrów takich jak:

- ścisłość rządkowa i kolumnienkowa wg PN-85/P-04787 przy określaniu nierównomierności struktury, pasiastości poprzecznej i wzdłużnej,
- porowatość dzianiny wg Instrukcji Badawczej IN-2/05 wydanie A., przy określaniu nierównomierności struktury, braku równomierności w ybarwień,
- skład surowcowy dzianiny (metoda chemiczna) wg PN-72/P-04604, PN-93/P-04850 - przy określaniu pasiastości poprzecznej.

Natomiast identyfikacja niektórych błędów powstających w wyniku uchybień w procesach obróbki wykończalniczej dzianin i wyrobów dzianych może być oparta o następujące znormalizowane metody ilościowe:

- badania oznaczania substancji niewłóknistych (m.in. smarów, olejów) wg metodyki przedstawionej w PN-87/P-04707,
- badania oznaczania tłuszczów wg normy PN- PN-86/P-04643,
- badania oznaczania natłustek wg normy PN- 87/P-04707,
- jakościowe i ilościowe z zakresu badań związanych z ustaleniem rodzaju zastosowanego barwnika i jego ilości.

Badania te wykorzystywane są przy określaniu przyczyny występowania plam, niedobarwień itp.

W przypadku błędów ujawniających się w czasie użytkowania wyrobów z dzianin poddanych nieprawidłowemu procesowi wykończenia do ustalenia ich przyczyn mogą być stosowane poniższe badania:

- zmiana wymiarów po praniu i suszeniu wg normy PN-EN 25077:1998 (metoda pobierania próbek wg PN-EN ISO 3759:1998 oraz metody prania i suszenia wg PN-EN ISO 6330:2002,
- odporność wybarwień wg norm m.in. na: pranie PN-EN ISO 105-C06:2010, tarcie PN-EN ISO 105-X12:2005, światło PN-EN ISO 105-B02:2006, pot PN-EN ISO 105-E04:2011,

- oznaczania wartości pH ekstraktów wodnych jako parametru charakteryzującego błędy powstałe na etapach prania, bielenia, barwienia wg normy PN-EN ISO 3071:2007,
- badania zawartości wolnego formaldehydu zgodnie z normą PN-EN ISO 14184-1:2001,
- badania zawartości odszczepialnych kancerogennych aryloamin z grupy MAK IIIA1 i MAK III A2 w oparciu o normę PN-EN 14362:2012.

Wśród prowadzonych metod badawczych oceny dzianin istotne znaczenie posiadają metody analityczne takie jak mikroskopowa analiza obrazu struktury dzianiny, którą stosuje się w przypadku identyfikacji przędzy powodujących pasiałość poprzeczną i nierównomierność struktury spowodowane różnymi przyczynami oraz w przypadku niedobarwienia dzianin z przędzy bawełnianych wykonanych z włókien o różnym stopniu dojrzałości oraz włókien martwych.

Przy dużej części prowadzonych badań metodą mikroskopowej analizy struktury dzianiny pomocne są działania obejmujące:

- rozpuszczanie jednego z składników dzianiny (najczęściej przędzy elastomerowe) w celu oceny struktury dzianiny z jednorodnego surowca,
- analizę porównawczą wyprutych nitek z miejsc określanych jako prawidłowe i miejsc z błędami.

Do metod analitycznych pozwalających na określenie przyczyn występowania błędów z grupy tzw. wykończalniczej należy również metoda:

- wybarwienia barwnikami testowymi dzianin, dzięki czemu możliwa jest ocena przyczyn występowania błędów między innymi w postaci plam, smug itp.

Charakterystyka błędów w dzianych materiałach włókienniczych

W wielu przypadkach błędy występujące w dzianinach spowodowane niedostatecznym przestrzeganiem przepisów technologicznych procesu dziania ujawniają się dopiero po obróbce wykończalniczej, szczególnie wtedy, gdy dzianiny są bielone lub barwione. Do tej grupy błędów nie zalicza się wad dzianin wynikających z powodów technicznych szydełkarek, gdyż uwidoczniają się już w dzianinach surowych. Procesy obróbki wykończalniczej, złożone najczęściej z kilku faz, które, w przypadku uchybień we właściwym ich przebiegu, również mogą być przyczyną błędów jakościowych i użytkowych dzianin. W związku z powyższym w procesie wykończenia mogą powstawać poniżej przedstawione rodzaje błędów:

- uwidocznione po procesach wykończalniczych przebiegające prawidłowo, a spowodowane wcześniej niewłaściwie prowadzonym procesem dziania - do których można m.in. zaliczyć pasiałość poprzeczną ciągłą i odcinkową, nierównomierność struktury, nierównomierność wybarwień, dziurki, wro bienia obcego surowca, plamy,
- bezpośrednio spowodowane w trakcie procesu wykończalniczego - do nich można zaliczyć dziurki, zaciągnięcia, plamy, smugi i zabrudzenia, sztywność dzianiny wykończonej, zmechacenie, niedodruki i odbicie druk u, nieprawidłowe drapanie, nierówne drapanie, niedodrapane brzegi, nieprawidłowe strzyżenie, załamki, krzywizna rzędków i skosy,

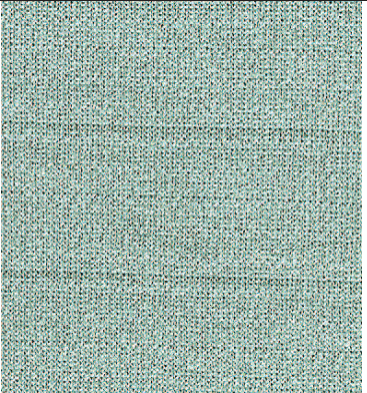
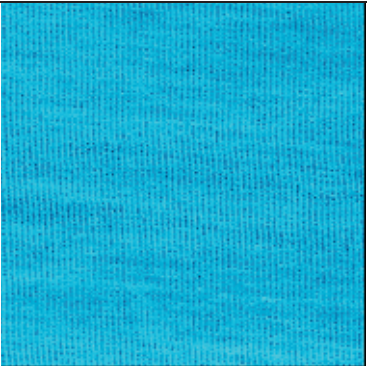
spowodowane uchybieniami w procesach wykończalniczych, ujawniające się dopiero w trakcie noszenia wyrobów lub po procesach ich konserwacji do których zalicza się m.in. zmiany wybarwień po praniu, zmiany wybarwień pod wpływem działania światła naturalnego i sztucznego czy tarcia. Istotnym błędem ukrytym w dzianinie wykończonej jest jej nadmierna kurczliwość, skłonność do odkształceń, niespokojnej powierzchni.

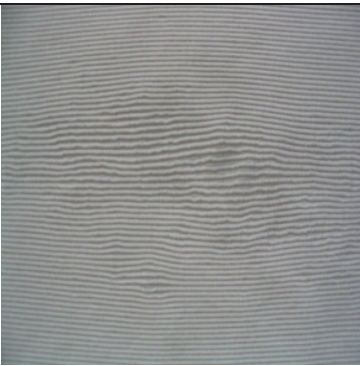
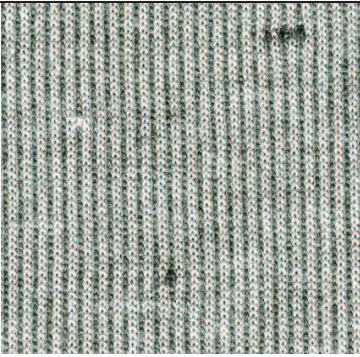
Wymienione rodzaje błędów mają wpływ na jakość wyrobów finalnych i ich walory estetyczne oraz użytkowe. Mogą występować zarówno w dzianinach rządkowych jak i kolumnkowych. Poniżej w układzie tabelarycznym (tabela 2.) przedstawiono błędy najczęściej występujące i zamieszczono ich charakterystykę, prawdopodobną przyczynę ich występowania, metody identyfikacji oraz przykładową ilustrację danego błędu [9]. W celu uwypuklenia wyglądu danego błędu niektóre zdjęcia dzianin wykonano w powiększeniu.

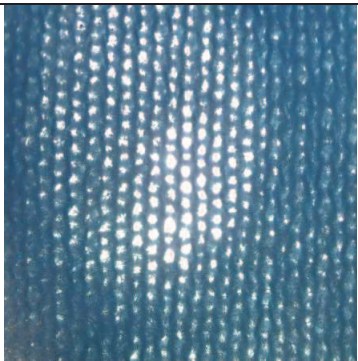
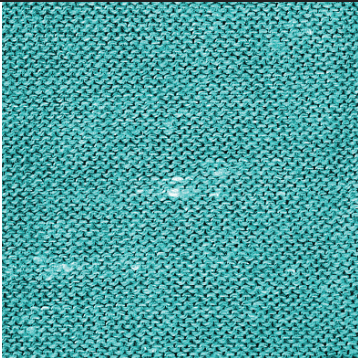
Obserwowane błędy, czy problemy z prawidłowym wykończeniem wyrobów dziewiarskich, jak przedstawiono wyżej, wynikają z szeregu czynników. Celem wzbogacenia wiedzy o przyczynach błędów, zarówno zależnych jak i niezależnych od wykończalnika, do niniejszego opracowania załączono krótki opis wybranych zagadnień, dotyczący zwłaszcza procesów chemicznej obróbki włókna, mogących mieć wpływ na występowanie błędów oraz metod ich oceny. Załączony materiał może ułatwić analizę przyczyn powodujących występowanie błędów spowodowanych odstępstwem od reguł obowiązujących we wszystkich elementach technologii wytwarzania wyrobów włókienniczych, szczególnie dziewiarskich, i rozpoznanie przyczyn powstających błędów.

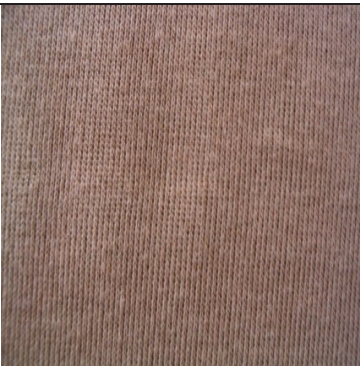
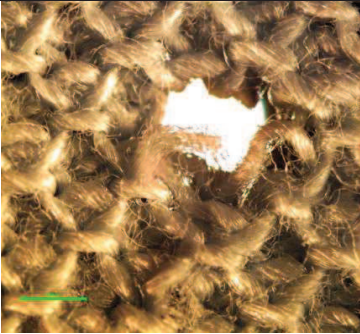
**Charakterystyka i identyfikacja wybranych rodzajów błędów
w dzianinach rządkowych i kolumnienkowych**

Tabela 2.

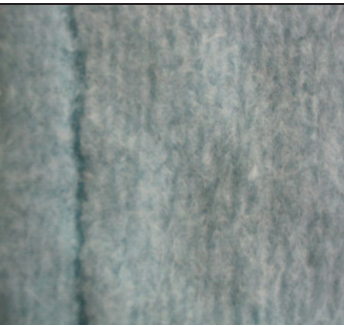
Nazwa błędu	Charakterystyka błędu, przyczyna powstania	Identyfikacja błędu	Przykładowa ilustracja błędu
Pasiastość poprzeczna I	Występuje w postaci regularnie powtarzających się rzędów oczek wyróżniających się na całej powierzchni dzianiny. Rządki tych oczek są jaśniejsze lub ciemniejsze. Ten rodzaj pasiastości może być widoczny już po procesie dziania w przypadku stosowania przędz kolorowych lub po procesie barwienia dzianin. Spowodowana może być niewłaściwym obłożeniem szydełkarki nawojami przędzy o istotnie różniących się wskaźnikach jakościowych (co najmniej jeden z nawojów). Często przyczyną takiej sytuacji jest chęć wykorzystania zalegającej przędzy z poprzedniej dostawy o takich samych parametrach mechanicznych ale innej wybarwialności. Szczególnie w przypadku przędz z włókien syntetycznych PA i PET, włókna te mogą różnić się klasą wybarwialności (klasyfikacja producenta włókna). W wyrobie surowym często niewidoczny błąd, który ujawnia się po procesie barwienia.	• ocena organoleptyczna • badanie masy liniowej przędz i/lub stopnia teksturowania i/lub wyznaczanie skrótu przędzy • mikroskopowa analiza struktury dzianiny	
Pasiastość poprzeczna II	Cyklicznie powtarzające się rządki oczek wyróżniających się na całej powierzchni dzianiny wykonanej z przędzy mieszankowej „surowo białej”. Wyróżniające się rządki posiadają inny odcień wybarwienia. Spowodowana może być niewłaściwym obłożeniem szydełkarki nawojami przędzy mieszankowej (co najmniej jeden z nawojów o istotnie różniących się wskaźnikach jakościowych) m.in. o nierównomiernym stopniu wymieszania włókien z różnych surowców.	• ocena organoleptyczna • badanie masy liniowej przędz • oznaczanie procentowego składu przędzy • mikroskopowa analiza struktury dzianiny	

Pasiastość poprzeczna III	Błąd w dzianinach z udziałem przędz elastomerowych Rządki oczek różniące się wielkością, widoczne pęknięte włókna. Różna wielkość oczek spowodowana jest pękaniem włókien elastomerowych w wyniku prowadzenia procesu stabilizacji w zbyt wysokiej temperaturze, barwienia w zbyt wysokiej temperaturze (głównie dla mieszanki PES/EL), lub przy zbyt dużym naprężeniu. Zjawisko może być również zauważane przy prawidłowym procesie wykończenia, wtedy błąd jest wynikiem zastosowania w dzianiu złej jakości przędzy elastomerowej. Różne naprężenia w przędzy podczas procesu wytwarzania dzianiny. Niewłaściwa relaksacja dzianiny odbieranej z maszyny dziewiarskiej i przed procesem obróbki mokrej.	• ocena organoleptyczna • badanie cech wytrzymałościowych przędzy elastomerowej • mikroskopowa analiza obrazu.	
Nierównomierność struktury I	Na powierzchni dzianiny znajdują się przypadkowo rozmieszczone o różnej długości odcinków błędy w postaci pocienień i/lub pogrubień oczek w rzędkach. Najczęściej błąd zauważany po procesie barwienia. Przyczyną jest zła jakość przędz zastosowanych do wytworzenia dzianiny. Ten rodzaj błędu w dzianinach spowodowany może być nierównomiernością masy liniowej, różnym stopieniem teksturowania lub nierównomiernością skrętu.	• ocena organoleptyczna • badanie masy liniowej przędz i/lub stopnia teksturowania i/lub wyznaczanie skrętu przędzy • mikroskopowa analiza struktury dzianiny	
Nierównomierność struktury II	Na powierzchni dzianiny znajdują się przypadkowo rozmieszczone błędy w postaci poprzerwanej przędzy w oczkach (dziurki w dzianinie) lub poprzerwanych włókienek w oczkach dzianiny z przędz ciągłych (wystające włókienka na powierzchni dzianiny). Dziurki w dzianinie lub poprzerwane włókienka w oczkach mogą powstawać w wyniku zbyt małej wytrzymałości przędzy. Błędy te mogą być zauważalne niekiedy dopiero po procesie wykończenia.	• ocena organoleptyczna • badanie cech wytrzymałościowych przędz • mikroskopowa analiza struktury dzianiny	

Nierównomierność struktury III (rozrzedzenia)	Uszkodzone pojedyncze oczka dzianiny lub skupiska oczek. Może być spowodowany zniszczeniem przędzy z powodu agresywnego podziałania na nią środków chemicznych. Takie zjawisko ma miejsce w przypadku złego przygotowania roztworu do obróbki mokrej np. niecałkowitego rozpuszczenia chemikaliów, niewłaściwego dozowania danego środka chemicznego podczas procesu wykończeniowego.	• ocena organoleptyczna • mikroskopowa analiza struktury dzianiny	
Wrobienia obce I	Błędy ujawniają się w dzianinie po barwieniu jako pogrubienia części oczek, a niekiedy całych oczek oraz występują jako wystające pojedyncze włókna lub skupiska włókien na powierzchni dzianiny. Mogą być spowodowane: • przemieszczaniem się i osiadaniem na nawojach przędz włókien z przędz przerabianych na sąsiadujących maszynach, • zastosowaniem do wytwarzania dzianin przędz, które w procesie przędzenia uległy zanieczyszczeniu innymi surowcami.	• ocena organoleptyczna • sprucie rzędów dzianiny z wrobioną nitką w celu określenia rodzaju surowca.	
Nierównomierność wybawień I	Różnica w kolorze dzianiny najczęściej ujawniająca się w końcówce sztuki. Błąd występujący w procesie barwienia ciągłego wynikający ze zmiany stężenia barwnika w kąpeli spowodowanej nadmiernym powinowactwem barwnika do włókna. Powodem może być nieodpowiedni dobór barwnika lub niekontrolowaniem jego stężenia w kąpeli, niedokładnie przeprowadzona obróbka wstępna. Błąd ten może również występować w przypadku, gdy końce sztuki są mocno zaoliwione olejem z maszyn dziewiarskich podczas procesu dziania, który nie został całkowicie usunięty podczas obróbki wstępnej procesu wykończeniowego.	• ocena organoleptyczna • barwienie barwnikiem testowym	

Nierównomierność wybarwień II	Powierzchnia dzianiny o jaśniejszym kolorze. Błąd ujawnia się w postaci nieregularnych obwodów otaczających miejsca również o różnym stopniu wybarwienia. Błąd powstaje w przypadku złego ułożenia dzianiny w aparacie barwiarskim (dzianina może się posklejać lub poskręcać podczas barwienia lub obróbki wstępnej) i spowodowany jest nierówną migracją barwnika w czasie barwienia. Błąd ten może również powstać na skutek nieodpowiedniego dozowania barwnika do kąpeli barwiącej, środków alkalicznych (dla barwienia włókien celulozowych barwnikami reaktywnymi) lub środków kwasowych (dla barwienia włókien np. PA lub wełnianych).	• ocena organoleptyczna • barwienie barwnikiem testowym	
Nierównomierność wybarwień III	Miejsca na dzianinie różniące się intensywnością wybarwienia o nieregularnych kształtach i położeniu i towarzyszące temu załamki. Błąd może powstać w procesie barwienia zbyt dużego wsadu surowca włókienniczego (przeładowanie maszyny). Inną przyczyną może być niewłaściwe, niezgodne z warunkami technologicznymi, wprowadzanie zmian: szybkości ogrzewania i/lub chłodzenia, optymalnej temperatury w czasie barwienia i wykończenia.	• ocena organoleptyczna • barwienie barwnikiem testowym	
Dziury i dziurki	Uszkodzone pojedyncze oczka dzianiny lub skupiska oczek. Błąd w dzianinie wykończonej spowodowany pęknięciami przędzy najczęściej podczas stabilizacji dzianiny. Takie zjawisko może mieć miejsce z powodu osłabienia przędzy podczas obróbki mokrej poprzez oddziaływanie środków chemicznych lub też poprzez oddziaływanie czynników mechanicznych (elementy aparatów wykończalniczych). Może być to również spowodowane nieodpowiednią jakością przędzy lub błędami w procesie dziania.	• ocena organoleptyczna • mikroskopowa analiza struktury dzianiny	

Plamy I (zabrudzenia)	Miejsca na dzianinie wyróżniające się kolorem w postaci smug lub plam o nieokreślonych kształtach. Plamy mogą pochodzić od olejów i smarów z maszyn dziewiarskich, co powoduje olejowe plamy na dzianinach. Najczęściej są spowodowane niewłaściwymi parametrami procesu prania - za mała ilość środka piorącego w stosunku do ilości olejów dziewiarskich na powierzchni dzianiny, zbyt krótki czas obróbki wstępnej lub niedostateczna jakość środków piorących. Stosowane środki piorące usuwają oleje z włókna w wyniku procesu ich emulgowania to jest tworzenia micel środka piorącego wokół nierozpuszczalnego oleju. Utworzone micelle powinny być trwale w warunkach procesu prania. Wymaga to dobrania odpowiedniego środka piorącego do realizowanych warunków procesu prania. Zwykle trwałość micel pogarsza się wraz ze wzrostem temperatury kąpieli piorącej i „uwalniane” cząstki tłuszczu nierównomiernie odkładają się na wyrobie włókienniczym, powodując w procesie barwienia plamy.	• ocena organoleptyczna • wybarwienie barwnikiem testowym <i>Sudan Red</i>, który barwi włókna ze znajdującymi się na nich resztkami oleju na kolor czerwony • mikroskopowa analiza struktury dzianiny	
Plamy II (zabrudzenia)	Miejsca na dzianinie wyróżniające się kolorem jako smugi lub plamy o nieokreślonych kształtach. Plamy mogą mieć pochodzenie olejowe lub pochodzić z niedostatecznego rozmieszania w kąpieli środków chemicznych np. zmiękczających, odpieniających, utrwalających, źle rozpuszczonych lub zdyspergowanych barwników. Zabrudzenia mogą pochodzić także od rdzewiejących części maszyn lub niedomytych aparatów wykończalniczych oraz napawarek przy suszarko-stabilizerkach. Wskazane jest stosowanie łatwo emulgujących olejów i smarów do maszyn dziewiarskich, które zwykle usuwane są z włókna w kąpieli piorącej w niskiej temperaturze. Stosowanie zbyt wysokiej temperatury może spowodować przedwczesne zniszczenie emulsji i wytrącenie oleju na dzianinie skutkujące powstawaniem plam.	• ocena organoleptyczna • wybarwienie barwnikiem testowym <i>Sudan Red</i>, który barwi włókna ze znajdującymi się na nich resztkami oleju na kolor czerwony • mikroskopowa analiza struktury dzianiny	

Nieprawidłowe drapanie, niedodrapane brzegi	Tego rodzaju błędy mogą występować na całej powierzchni dzianiny i ujawniać się w postaci niedostatecznego lub nierównomiernego pokrycia struktury podstawowej w dzianinie. Błędy w drapaniu mogą być spowodowane przez niewłaściwie dobrane parametry drapania, zawijanie się brzegów dzianiny podczas operacji drapania lub niedostateczną ilość pasaży drapania, uszkodzenie obić drapiących, lub też poprzez nierównomierne naniesienie odpowiednich środków chemicznych wspomagających proces drapania.	• ocena organoleptyczna	
Nierówne wydrapanie	Nierównomierne wydrapanie dzianiny z miejscami niedodrapanymi lub nadmiernie wydrapanymi. Błąd spowodowany zmienną strukturą dzianiny lub złymi parametrami drapania, lub uszkodzeniem pokrycia drapiącego, lub też nierównomiernym naniesieniem odpowiednich środków chemicznych wspomagających proces drapania .	• ocena organoleptyczna	
Nieprawidłowe strzyżenie	Niecałkowite pokrycie okrywą włosową powierzchni dzianiny po procesie strzyżenia. Błędy mogą występować w wyniku nieprawidłowego procesu drapania, gdy operacja strzyżenia następuje bezpośrednio po fazie drapania dzianiny. Błędy wynikające z samego strzyżenia odnoszą się do niewłaściwego ustawienia noża postrzygarki lub też jego złego stanu technicznego.	• ocena organoleptyczna	

Załamki I	Załamki najczęściej występują na całej powierzchni dzianin w postaci zagnieceń o różnej długości. Spowodowane mogą być: • nieprawidłową temperaturą obróbki mokrej (zbyt wysoką), niedostosowaną do charakteru surowca włókienniczego, • zbyt szybkim procesie studzenia kąpieli w aparatach barwiących, • nieodpowiednie ustawienie parametrów procesów obróbki wstępnej, barwienia i obróbki końcowej (dla barwiąrek typu JET np. ciśnienie dyszy, prędkość haspla), • nieprzebrzeganiem czasu leżakowania dzianin między poszczególnymi fazami, • przeładowaniem aparatu barwiącego podczas obróbki wykończalniczej, • niewłaściwe parametry stabilizacji, suszenia, kompaktowania czy też sanforyzacji.	• ocena organoleptyczna	
Załamki II, Odkształcenia, zgniecenia „niespokojna” powierzchnia	Błędy w postaci załamek i odkształceń występuje głównie w dzianinach zawierających przędze elastomerowe. Podczas wytwarzania takich dzianin występuje ekstremalne zróżnicowanie naprężeń wynikające z małej elastyczności przędz z włókien towarzyszących niciom elastomerowym. Umożliwienie poprawnej i całkowitej relaksacji dzianiny, począwszy od etapu odbierania dzianiny z maszyny dziewiarskiej poprzez wstępne etapy obróbki mokrej, jak i w kolejnych procesach wykończalniczych zmniejsza prawdopodobieństwo występowania wymienionych błędów [10,11,12].	• ocena organoleptyczna	
Nadmierna zmiana wymiarów po praniu	Ujawnia się w trakcie użytkowania wyrobów, wyroby po praniu zmieniają wymiary (mogą się kurczyć lub rozciągać). Najczęściej przyczyną jest nieprawidłowo prowadzony proces stabilizacji dzianin wykonanych z włókien syntetycznych, którego parametry nie zostały odpowiednio dostosowane do struktury dzianiny i rodzaju surowca. Tego rodzaju negatywne zjawisko odnosi się również do wyrobów pończoszniczych, które przy stabilizacji zostały naciągnięte na większe rozmiarowo formy niż wykonano je przy ustalonych parametrach dla danych rozmiarów. Dla	• wyznaczanie wskaźnika zmiany wymiarów po praniu	

	dzianin z włókien celulozowych proces odwadniania z jednoczesnym rozszerzaniem poprzecznym niweluje powstałe wcześniej odkształcenia oczek w dzianinie. Kolejnymi etapami mającymi wpływ na stabilność wymiarów dzianin z włókien celulozowych jest suszenie bez naprężeń i kompaktowanie wykonane w odpowiednich warunkach.		
Niska odporność wybawień	Zmiana odcienia wykończonej dzianiny podczas czyszczenia na mokro i na sucho lub podczas działania światła słonecznego w czasie użytkowania. Błąd ten jest spowodowany nieprawidłowo przeprowadzonym procesem barwienia lub obróbki końcowej (utrwalenia barwnika). Istotny jest właściwy dobór barwników do rodzaju surowca ale również sprecyzowanie w odpowiednim czasie kryteriów dla określonego asortymentu wyrobów. Zwykle barwniki charakteryzujące się wyższymi odpornościami użytkowymi są droższe i należy wspólnie z odbiorcą wybrać optymalne rozwiązanie.	• ocena organoleptyczna • wyznaczanie wskaźnika zmiany wymiarów po praniu	

Podsumowanie

Na jakość dzianych materiałów włókienniczych ma wpływ wielu czynników, do których m.in. należą:

- odpowiednia jakość zastosowanych surowców włókienniczych,
- poprawnie opracowane technologie procesów wytwarzania,
- czynnik ludzki, co przekłada się na przestrzeganie przyjętych przepisów technologicznych.

Wszystkie te czynniki znajdują odzwierciedlenie w procesach obróbki wykończalniczej, która ostatecznie nadaje określone cechy dzianinom. W związku z tym jakość materiałów włókienniczych w aspekcie procesów wykończalniczych determinuje wygląd estetyczny i właściwości użytkowe wyrobów z nich konfekcjonowanych.

Przedstawione w referacie informacje dotyczące błędów, które mogą wystąpić w dzianinach rządkowych i kolumniowych w wyniku niedostatecznego przestrzegania przepisów procesów technologicznych obróbki wykończalniczej oraz błędów w dziewiarskich ujawniających się po procesie wykończenia mogą być pomocne w realizowanych zadaniach produkcyjnych i niekiedy być wskazówkami w rozwiązywaniu problemów wpływających na jakość produkcji dzianin i wyrobów dziewiarskich.

W załączniku do referatu przedstawiono przykładowe metody oceny błędów występujących w dzianinach wykonanych z przędzy z włókien celulozowych.

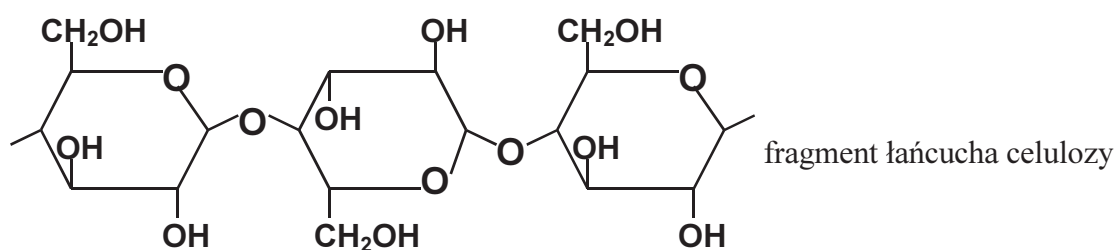
Literatura

1. R. Salerno-Kochan „Postrzeganie jakości i bezpieczeństwa użytkowania wyrobów włókienniczych przez konsumentów. Część 1. Jakość wyrobów tekstylnych z punktu widzenia konsumenta”, *Textile&Fibres*, nr 4 (69)/2008, str. 8–12, Część 2. Struktura parametrów określających bezpieczeństwo użytkowania wyrobów odzieżowych”, *Textile&Fibres*, nr 5 (70)/2008, str. 9–12.
2. Główny Inspektorat Inspekcji Handlowej „Informacja o wynikach kontroli bezpieczeństwa, prawidłowości oznakowania i jakości wyrobów włókienniczych”, BK/ANU-034-19/07/MK, sierpień 2007.
3. Główny Inspektorat Inspekcji Handlowej „Informacja o wynikach kontroli bezpieczeństwa, prawidłowości oznakowania i jakości wyrobów włókienniczych”, BK/ANU-034-19/07/MK, sierpień 2008.
4. Inspekcja Handlowa „Raport - produkty włókiennicze w świetle kontroli Inspekcji Handlowej” Warszawa, czerwiec 2010.
5. Praca zbiorowa, „Jakość i błędy w przędzach i wyrobach” projekt badawczy Eureka E! 3273 QUALITEX, ITTD TRICOTEXTIL, 2005-2006.
6. Prace zbiorowe, Ekspertyzy określające przyczyny występowania błędów w dzianinach i wyrobach dziewiarskich”, ITTD TRICOTEXTIL, 2004-2007.
7. Prace zbiorowe, Ekspertyzy określające przyczyny występowania błędów w dzianinach i wyrobach dziewiarskich”, Instytut Włókiennictwa, 2008-2012.
8. Praca zbiorowa, „Analiza i identyfikacja przyczyn występowania błędów technologicznych w dzianinach rządkowych”, Instytut Włókiennictwa, 2011.
9. Praca zbiorowa, Poradnik dla dziewiarzy i wykończalników „Analiza i identyfikacja przyczyn występowania błędów technologicznych w dzianinach rządkowych”, Instytut Włókiennictwa, ISBN 978-83-911544-8-9, 2012.
10. Dominikowski W., Gajdzicki B., Materiały III Konferencji Naukowo – Technicznej „Knitt-Tech 2000” Jastrzębia Góra, 2000.
11. Mielicka E., Koźmińska R., Przegląd Włókienniczy 10, 1999r.
12. Gajdzicki B., Dominikowski W., Materiały IX Międzynarodowej Konferencji Naukowo – Technicznej „Knitt-Tech 2010”, Rydzyna 2010.

Przyczyny i niektóre metody oceny błędów w dzianinach z przędzy z włókien celulozowych

W procesie obróbki wstępnej i bielenia chemicznego wyrobów z włókien celulozowych stosuje się różne środki chemiczne o znacznej agresywności w stosunku do celulozy. Szczególnie kwasy nieorganiczne i środki utleniające mogą negatywnie wpływać na jakość uszlachetnianych wyrobów. Nawet istniejąca obecnie presja na eliminowanie agresywnych dla środowiska środków chemicznych i zastępowanie ich bardziej przyjaznymi enzymami to i tak nie całkowicie wyeliminuje to stosowania w zakładach chemicznej obróbki włókna tych prostych związków chemicznych. Dlatego istotnym wydaje się chociaż skrótkowe przedstawienie wpływu tych środków na celulozę i wskazanie prostych metod oceny takiego wpływu.

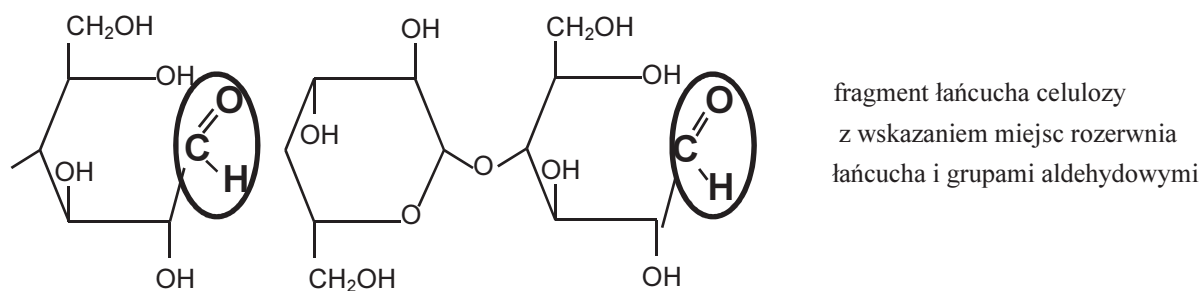
Wpływ kwasów i środków utleniających na tworzywo włókna celulozowego



Rys. 1. Schemat fragmentu łańcucha celulozy

Zarówno pod wpływem kwasów szczególnie nieorganicznych jak i środków utleniających takich jak nadtlenek wodoru stosowany w procesie bielenia bawełny może następować degradacja włókna (osłabienie włókna, możliwość osłabienia włókna i powstawanie dziur) co skutkuje w zmniejszeniu stopnia polimeryzacji celulozy.

Pod wpływem kwasów powstaje **hydroksyceluloza** to jest organoleptycznie niewidoczna przemiana włókna celulozowego przejawiająca się jego osłabieniem /mniejszy stopień polimeryzacji/ i występowaniem grup aldehydowych o redukującym charakterze.



Rys. 2. Schemat fragmentu łańcucha celulozy z powstałymi grupami aldehydowymi

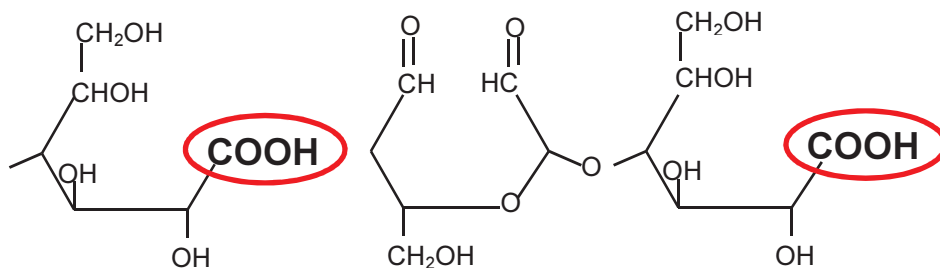
Ocena tego rodzaju uszkodzenia za pomocą amoniakalnego roztworu azotanu srebra. Odtłuszczona próbka wyrobu celulozowego umieszcza się w amoniakalnym roztworze azotanu srebra w temperaturze 80 °C w czasie 5 minut, następnie płucze w wodzie destylowanej i rozcieńczonej wodzie amoniakalnej.



żółte do brunatnych zabarwienia
spowodowane wytrącaniem srebra

Zdjęcie 1. Widok testowanej dzianiny

Pod wpływem środków utleniających celuloza również może ulegać degradacji, w konsekwencji osłabieniu i jednocześnie powstają grupy karboksylowe powstaje **oksyceuloza**.

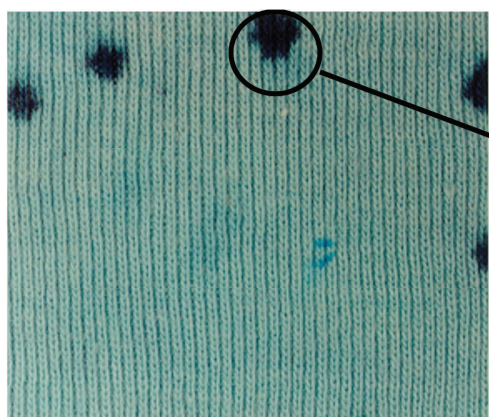


Rys. 3. Fragment łańcucha celulozy z wskazaniem miejsc rozerwania łańcucha i powstałymi grupami karboksylowymi.

Ocena obecności oksycelulozy w wyrobie po bieleniu

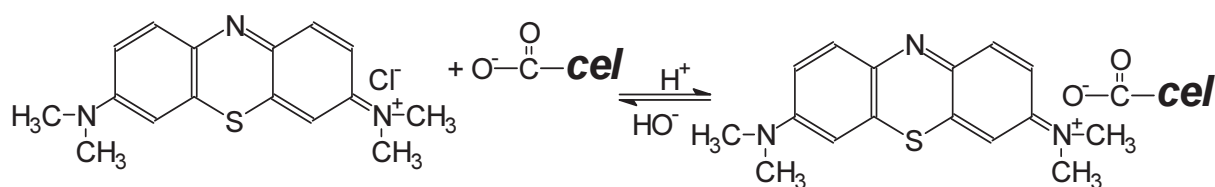
Próbkę wyrobu po bieleniu umieszcza się w czasie 20 min w wodnym roztworze Błękitu metylenowego (0,1 %) w temperaturze otoczenia lub w czasie 5 min w temperaturze 60-100 °C, następnie próbkę należy wypłukać w wrzącej wodzie.

UWAGA! Bawełna merceryzowana zachowuje się w podobny sposób do oksycelulozy!!



niebieskie lub granatowe, zwykle miejscowe
intensywniejsze zabarwienie wyrobu

Zdjęcie 2. Widok testowanej dzianiny



Rys. 4. Błękit metylenowy tworzy wiązania jonowe z obecnymi w oksycelulozie grupami karboksylowymi.

Problem powstawania oksycelulozy dla wykończalników znany jest od dawna i już w 1904 roku w Chemiku Polskim Nr 3 z stycznia 1904 r podpo wiadano..... „W celu redukcji oksycelulozy w materiałach włóknistych pochodzenia roślinnego i w celu usuwania spowodowanych obecnością oksycelulozy plam, gotuje się dany towar przez blis ko 20 minut w roztworze chlorku tytanawego lub innej soli tytanawej. Potraktowany w sposób powyższy towar pozwala otrzymać, po ufarbowaniu, zupełnie jednostajny odcień barwy.”(Pat. ang. 17 65 3, 12/VIII-1902. Bleaehers' Association w Manchesterze, A. Benjamin i R. Httbner w Lancashire).



uszkodzone włókno w miejscu pozostawienia
na dzianinie złamanej igły dziewiarskiej

Zdjęcie 3. Katalityczny wpływ jonów żelaza na uszkodzenie włókna w procesie bielenia nadtlenkowego

Wykonanie oceny

Próbkę wyrobu włókienniczego należy poddać obróbce w roztworze kwasu solnego i soli amonowej kwasu tiocyjanurowego. W miejscu, gdzie na włóknie obecne są jony żelaza powstaje intensywne czerwone zabarwienie pochodzące od kompleksu żelazowego tiocyjanurowego.

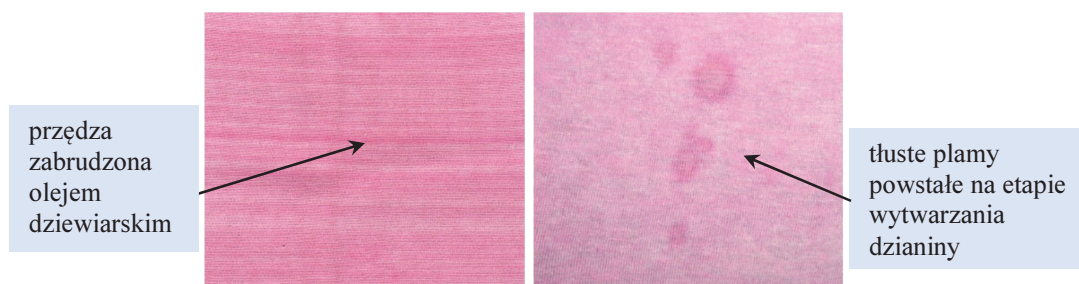


Ocena skuteczności procesu prania

Ocena obecności tłuszczowych pozostałości na włóknie stosując barwienie wyrobu barwnikiem tłuszczowym (C.I. Solvent Red 18)

Wykonanie oceny

Próbka wyrobu włókienniczego umieszczana jest w kąpeli o temperaturze 60 °C zawierającej barwnik tłuszczowy (LR 40:1) w czasie 5-10 min. Po wypłukaniu w czasie 10 min próbka poddawana jest działaniu gorącego powietrza o temperaturze 150 °C w czasie 3 min.



Zdjęcie 4. Widok testowanych dzianin.

Adam Vojtovic
Michal Cerny
Ladislav Burgert
Petra Bayerova

*Department of Synthetic Polymers, Fibers and Textile Chemistry,
Institute of Chemistry and Technology of Macromolecular Materials,
Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice
532 10 Pardubice, Czech Republic*

STUDY OF THE INFLUENCE MICROENCAPSULATION OF THE TEXTILE'S ACID DYES FOR DYEING POLYAMIDE

INTRODUCTION

The problem occurring in dyeing polyamide fibers is not uniform final dyeing of textile. No uniform dyeing is due to different supramolecular structure each of yarns. In this cause the substrate has different affinity to dyestuff. This problem so called "chemical" barry dyeing.

One of the ways how to deal with barry dyeing is the encapsulation textile's dyes. Encapsulated dyestuff binds to active center of Polyamide slower. Speed of dyeing process is decreased and encapsulated dye could penetrate to textile uniformly. The encapsulation of electrolytes also helped, namely ammonium or sodium sulfate. Encapsulated dye and electrolytes are closed to lecithin in the spray drying machine.

For watching the influence encapsulation to barry dyeing were chosen acid dyes and substrate Polyamide 66. A good solubility of dye's molecules in the water is provide due to presence sulfo group in sodium salt form [1]. The similar number of sulfo group of individual Acid dyes with mixture due to stop blocking the dye stuff. Blocking means faster exhaust the one of dye than the other dyes from the mixture [2]. During the dyeing were used Red, Blue and Yellow Acid dye and their green-yellow shade mixture. Structure of Dyestuff are in the figure 1.

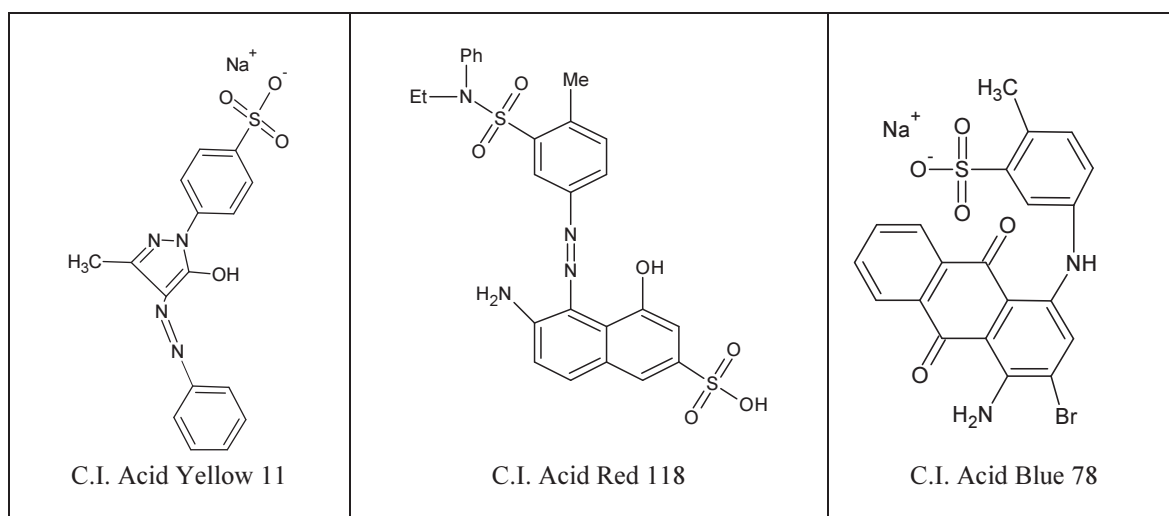


Figure 1. Structure of used Acid Dyes

EXPERIMENT

Encapsulation of Acid dyes and electrolytes

Each of Acid dyes from Figure 1 were mixed into lecithin solution in define concentrate and ratio. After solution, this mixture was applied to spray drying machine. Each dye and electrolytes were dried. The mixture dyestuff was created by combination encapsulated compounds [3].

Dyeing of Polyamide 66

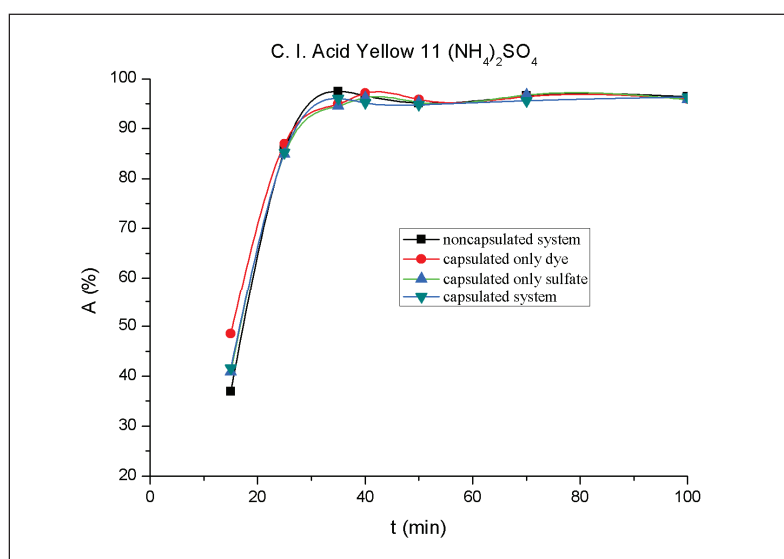
Dyeing of Polyamide substrate was tested with these combinations:

- no capsulated dye and no capsulated electrolyte
- no capsulated dye and capsulated electrolyte
- capsulated dye and no capsulated electrolyte
- capsulated dye and capsulated electrolyte

In each of these combinations were measured exhausted curves and fastness in washing 60°C, fastness in Acid and Alkaline perspiration.

RESULTS AND DISCUSS

As you can see in exhausted curves of the C. I. Acid Red 118 in Figure 2, which process of exhausting dye to Polyamide fibre was retard. Process of exhausting C. I. Acid Yellow 11 dye was less retard than red Acid dye. Especially capsulated ammonium sulfate combined with C.I. Acid Blue 78 dye was a significant suppression of the initial dye's exhaustion. Encapsulation to lecithin has influence to dyeing Polyamide textile mainly at the beginning of dyeing. Combination of capsulated dye and capsulated electrolyte has best results of all.



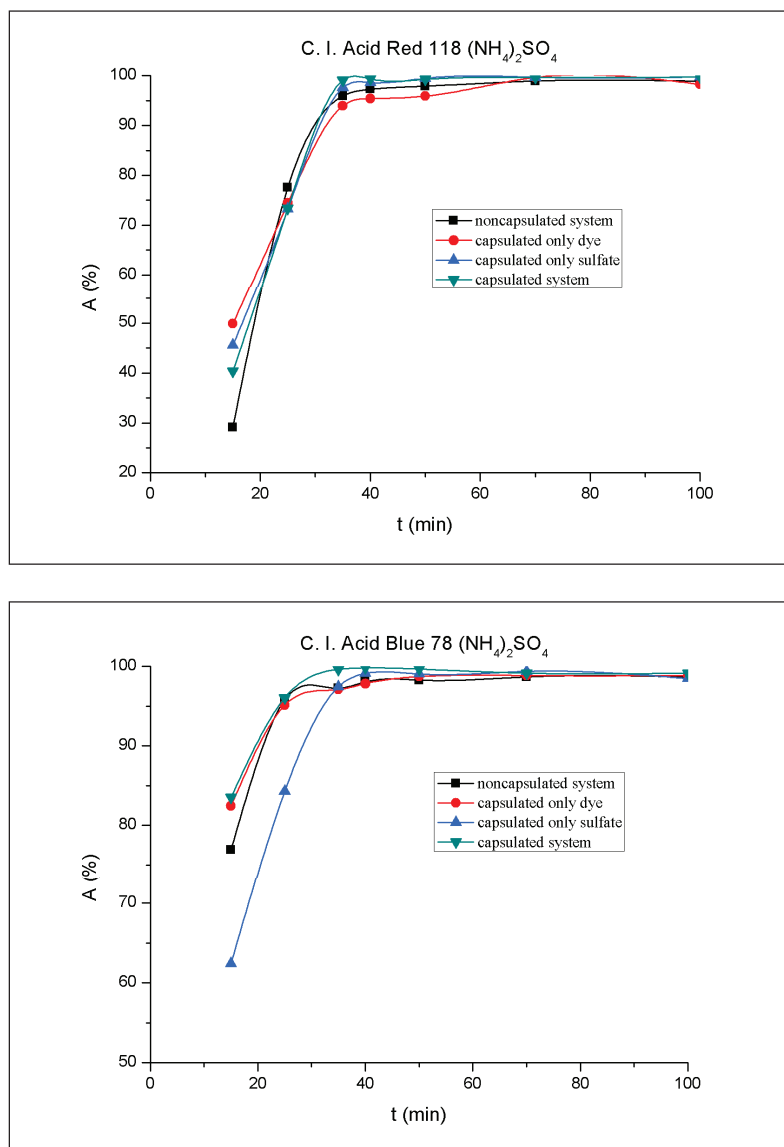


Figure 2. Exhausting curves of Acid dyes

CONCLUSION

Microencapsulation of dyes is very complicated. It's important, that capsulated electrolyte achieved better result of dye's exhausting retardation then capsulated dyestuff.

Other possibility to suppress a barry dyeing of Polyamide material could be using encapsulated dyes with leveling agents. This possibility is at the beginning of my research at this time.

Literature

- [1] CHRISTIE, R. *Colour chemistry*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2001, 205 s. ISBN 08-540-4573-2.
- [2] POSPÍŠIL, Z. A KOL. *Příručka textilního odborníka: 2. část*. Praha: SNTL, 1981
- [3] PŘICHYSTAL, P. *Mikroenkapsulace textilních barviv a textilních pomocných prostředků do liposomických systémů*. Pardubice, 2012. Disertace. Univerzita Pardubice. Vedoucí práce doc. Ing. Ladislav Burgert, CSc.

Bogumił Gajdzicki

Stowarzyszenie Polskich Chemików Kolorystów

Omówienie tez Raportu Technicznego CEN dotyczącego wyrobów inteligentnych

Przedstawiono poniżej pełny tekst powstałego w 2011 roku Raportu Technicznego FprCEN/TR 16298 „Textiles and textile products – Smart textiles – Definitions, categorisation, applications and standardization needs”. Raport techniczny jest jednym z oficjalnych opracowań zespołu ekspertów organizacji normalizacyjnej, którego treść podlega uzgodnieniu przez członków normalizacji europejskiej, w tym KT 26 Polskiego Komitetu Normalizacyjnego, którego członkiem jest Stowarzyszenie Polskich Chemików Kolorystów. Zainteresowanie w Europie wyrobami włókienniczymi „inteligentnymi” jest duże ze względu na znaczny udział wartości intelektualnej zawartej w produkcie końcowym, a jednocześnie nie wszystkie wykończenia, nawet z zastosowaniem najnowszej generacji środka chemicznego, można określać takim mianem. Istnieje zatem konieczność jednoznacznego określenia jakie elementy wyrobu czy materiału włókienniczego są istotne aby można uznać, że uzyskał on cechy produktu „inteligentnego”. Przedstawiony Raport Techniczny FprCEN/TR 16298 jest pierwszą spójną wersją opracowania dotyczącego tego typu wyrobów włókienniczych i celowa jest dyskusja nad jego zapisami, tak aby stworzyć dokument zawierający możliwie wszystkie poglądy specjalistów uczestniczących w projektowaniu, wytwarzaniu i użytkowaniu takich wyrobów.

Informacje przedstawione w raporcie są dostępne w fachowej literaturze, gdzie w bardziej szczegółowy sposób podano specyfikę takich wyrobów. Zgodnie z przepisami CEN Raport Techniczny podlega regularnemu przeglądowi, tak aby jego zapisy były zgodne z ewolucją technologiczną wytwarzania wyrobów i wymaganiami rynkowymi.

Textiles and textile products - Smart textiles - Definitions, categorisation, applications and standardization needs

Introduction

Terms like "smart textile" and "intelligent textile" mean different things to different people. However, there is some common agreement that these are textiles or textile products that possess additional intrinsic and functional properties not normally associated with traditional textiles.

Although adjectives such as "smart" or "intelligent" are mainly intended for marketing purposes, more technically correct definitions will not prevent the use of this terminology by textile manufacturers or by the general public. Nor will the unintended inclusion of "non-smart" products make products any less safe or fit for purpose.

The standardization of smart textiles or smart textile products or systems is not straightforward because it involves an overlap between the standardization of the "traditional" textile product, e.g. a fire fighter's jacket, and the standardization of the additional intrinsic functional properties of the "smart product", whatever they may be. This overlap can manifest itself in a number of areas that may include:

- Legislation: all textile products should comply with the requirements of the general product safety directive, which stipulates that only safe products should be put on the European market. Certain textile product groups, e.g. protective clothing, geotextiles or textile floor coverings, are in addition subject to specific national and European legislation and it may even be necessary to simultaneously address the requirements of more than one EU Directive. A "classic" fire fighter's suit should comply with the requirements of the PPE Directive, usually supported by EN 469, whereas a "smart" fire fighter's suit with built-in electronic features should e.g. also comply with the applicable provisions of ICT and ATEX regulations. Conformity assessment will also need to follow the conformity assessment schemes for both regulations.
- Expertise: the knowledge and experience of standardization for the textile properties and for the additional properties (temperature sensing, variable thermal insulation properties) may come from different unrelated standardization groups. To take the above example, there will need to be input from standardization groups working in the areas of textiles, medical devices and electric or electronic devices.
- Testing: there will be a need to test the additional functional properties to specific textile test standards and vice versa. Again, with the same example, the electronic elements might have to be assessed for their resistance to cleaning and the textile elements may need to be tested for electrical safety.
- Unexpected and/or unintended synergies: these might result from the combination of technologies in smart textiles and should be recognised and addressed by standardization, wherever possible. For example, the presence of conductive fibres to incorporate a personal stereo into a smart raincoat might increase the risk of the wearer suffering a lightning-strike in a thunder-storm. This is despite the fact that neither rainwear nor personal stereos, when separate, need to be assessed against this risk.

The purpose of this technical report is to give advice and information on the considerations that need to be addressed when writing standards for smart textiles, or applying existing standards to them. This information may be of use to:

- end-users, in determining whether a product has indeed been fully assessed;
- conformity assessment bodies, as a guide towards assessing products according to the appropriate standards;
- specification writers, as a guide to writing new specific standards for smart textiles;
- manufacturers of smart textiles, to advise them on appropriate product testing and on suitable ways to substantiate product claims;
- market surveillance authorities, to help in the assessment of product claims, product safety and fitness for purpose.

The factual information in this report is available elsewhere in a more comprehensive form and each individual item will inevitably be common knowledge to at least one group of readers. The aim of this technical report is to guide readers through those areas, with which they are not familiar, and to direct them

towards further, more specialised reading. In accordance with CEN rules this Technical Report will be reviewed regularly to keep it in line with technical and market evolutions.

1 Scope

This Technical Report provides definitions in the field of "smart" textiles and textile products as well as a categorisation of different types of smart textiles. It describes briefly the current stage of development of these products and their application potential and gives indications on preferential standardization needs.

2 Terms and definitions

For the purposes of this document, the following terms and definitions apply.

In literature both the terms "smart" and "intelligent" are used. In this text the two terms are considered equivalent and hence exchangeable.

NOTE European Directive 2008/121-EC provides definitions of "textile products" and "textile fibres", but these definitions are not suitable for the purpose of this Technical Report, since they do not distinguish between "textile products" and "textile materials".

According to the Directive "textile products" are "raw, semi-worked, worked, semi-manufactured, manufactured, semi-made-up or made-up products which are exclusively composed of textile fibres, regardless of the mixing or assembly process employed" or

- (a) products containing at least 80 % by weight of textile fibres;
- (b) furniture, umbrella and sunshade coverings containing at least 80 % by weight of textile components; similarly, the textile components of multi-layer floor coverings, of mattresses and of camping goods, and warm linings of footwear, gloves, mittens and mitts, provided such parts or linings constitute at least 80 % by weight of the complete article;
- (c) textiles incorporated in other products and forming an integral part thereof, where their composition is specified.

2.1 textile material

material made of textile fibres and intended to be used, as such or in conjunction with other textile or nontextile items, for the production of textile products

2.2 functional textile material

textile material to which a specific function is added by means of material, composition, construction and/or finishing (applying additives, etc.)

2.3 smart textile material (intelligent textile material)

functional textile material, which interacts actively with its environment, i.e. it responds or adapts to changes in the environment

NOTE The term "smart textile" may refer to either a "smart textile material" or a "smart textile system". Only the context, in which the term is used, will determine which one of the two is intended.

2.4 environment (surroundings)

the circumstances, objects, or conditions, which surround a textile material or textile product or the user of that material or product

2.5 textile system

assemblage of textile and non-textile components integrated into a product that still retains textile properties, e.g. a garment, a carpet or a mattress

NOTE The terms "textile system" and "textile product" may be interchangeable in many cases.

2.6 smart textile system

textile system which exhibits an intended and exploitable response as a reaction either to changes in its surroundings/environment or to an external signal/input

3 Functional and smart textile materials

3.1 Functional textile materials

3.1.1 General

Functional textile materials can be components of intelligent textile systems and hence functional textile materials, which are relevant for these intelligent textile systems, will be discussed here. This is illustrated by the following examples:

Example 1: A textile resistance heater

- Functional textile material: a conductive material forming the basis of a resistance heater in a textile system.
- Smart textile system: a textile resistance heater as (part of) a textile system, connected to an electrical power supply which can only be switched on and off manually or a resistance heater as part of a textile system, connected to an electrical power supply with a regulated power output and equipped with a temperature sensor as to maintain a constant temperature around the heater.

Example 2: Optical fibres

- Functional textile material: optical fibres used as part of a textile system.
- Smart textile system: optical fibres as (part of) a textile system, connected to a light source which can only be switched on and off manually or optical fibres as part of a textile system, connected to a light source with a regulated power output and equipped with a sensor to adjust the illumination level to the amount of light present due to other light sources in the surroundings of the textile system.

3.1.2 Electrically conductive textile materials

Electrically conductive textile materials conduct an electrical current or supply an electric field to a device. Electrical conduction is the movement of electrically charged particles through an electrical conductor, called an electric current. The charge transport may result as a response to an electric field or as a result of a concentration gradient in carrier density, i.e. by diffusion.

A material is considered "electrically conductive" if it has a specific conductivity (resistivity) of $> 10^{-2} \text{ S/m}$ ($< 10^4 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$). A material is considered to have a "metallic conductivity" if it has a specific resistivity of $> 10^2 \text{ S/m}$ ($< 10 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$). The materials with the highest specific conductivity are metals. Some polymers and ceramics can also have metallic conductivity, e.g. intrinsically conductive polymers (e.g. doped polyaniline) or indium tin oxide (ITO).

3.1.3 Thermally conductive textile materials

Thermally conductive textile materials conduct heat. The transfer of thermal energy in a substance is due to a temperature gradient, i.e. from a region of higher temperature to a region of lower temperature, acting to equalize temperature differences.

Metals have thermal conductivities above approximately $20 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ and are considered to be very good thermal conductors. Their thermal conductivity increases with their electrical conductivity. There are also non-metallic elements and compounds that are (very) good thermal conductors (e.g. carbon and boron nitride).

Applications in intelligent textile systems can be as a heat sink, e.g. for cooling electronic components.

3.1.4 Thermally radiative (emissive) textile materials

Thermally radiative (emissive) textile materials radiate heat, i.e. they emit electromagnetic radiation in the infra-red range of 750 nm to $100 \text{ } \mu\text{m}$ from their surface due to their temperature.

Thermal radiation (emission) can be utilized in the form of a resistance heater, where the resistance of a conductor is used to heat the conductor to a sufficiently high temperature to generate heat radiation or as a heat exchanger, e.g. a pipe with hot air or hot water flowing through it.

Applications in intelligent textile materials are as thermal heaters, as described in 3.1.1.

3.1.5 Optically conductive textile materials

Optically conductive textile materials transport (visible) light, i.e. electromagnetic radiation in the range of 400 nm to 750 nm .

Optical fibres from glass or plastic keep the light in their core by total internal reflection, i.e. the fibre acts as a waveguide. Optical fibres are widely used in fibre-optic communications, which permits transmission over longer distances and at higher bandwidths (data rates) than other forms of communications. Fibres are used instead of metal wires because signals travel along them with less loss, and they are also immune to electromagnetic interference.

Fibres are also used for illumination, and are wrapped in bundles so they can be used to carry images, thus allowing viewing in tight spaces. Specially designed fibres are used for a variety of other applications, including sensors and fibre lasers.

3.1.6 Fluorescent textile materials

Fluorescence is the molecular absorption of a photon, followed almost instantaneously by the emission of a less energetic photon. As the emitted photon is of lower energy than the absorbed photon, the emitted light will be of longer wavelength than the absorbed light, which allows e.g. to turn UV radiation into visible light.

Fluorescence is used in high visibility clothing for safety purposes. Fluorescent textile materials are available in a variety of colours from red to blue-violet. A variety of organic and inorganic materials show fluorescence.

3.1.7 Phosphorescent textile materials

Phosphorescence is the molecular absorption of a photon, resulting in the formation of an excited state, followed by the emission of a less energetic photon. Since the emitted photon is of lower energy than the absorbed photon the emitted light will be of longer wavelength. The lifetime of the excited state in phosphorescent materials can be very long, in the order of hours. This means that once activated, phosphorescent materials will continue to emit light for hours without any external power supply. This makes them suitable for emergency lighting in the case of power interruptions or for watches, toys, apparel, giving a "glow in the dark" effect.

Examples of phosphorescent materials are e.g. doped (mixed) sulphides (ZnS , $(\text{Cd}, \text{Zn})\text{S}$, $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{S}$) or doped (mixed) oxides (SrAl_2O_4) but can also be organic molecules.

3.1.8 Textile materials releasing substances

These textile materials release substances at a molecular level under the influence of an external stimulus. The substances used for this purpose are pharmaceuticals, cosmetics, fragrances, etc. They are bonded to the textile structure by micro-encapsulation or by surface bonding.

The micro-encapsulation technique makes use of small capsules, in which the substance to be released is enclosed. When the shell of these capsules is pierced due to an external stimulus, the substance is released. The different stimuli that can cause piercing of the shell include mechanical force, heat, pH and contact with water.

The surface bonding technique makes use of substances (loosely) bonded to the surface of the textile material and released during the use of this material. The nature of the bonding and the surroundings of the material will determine the release rate.

3.2 Intelligent (smart) textile materials

3.2.1 General

In this subclause, different intelligent (smart) textile materials will be described. Some of the textile materials may already be composite systems. The described textile materials may be used on their own or in combination with other (non)smart textile materials or used in textile systems. The latter is described in Clause 4.

NOTE Some of the smart functionalities may also be achieved by non-textile materials. Therefore we will be referring to textile materials to clearly make the distinction.

Table 1 provides an overview of the most common stimulus-response pairs and the corresponding effect materials or structures can exhibit.

Table 1 — Overview of stimulus-response effects (adapted from [1])

Stimulus	Response				
	Optical	Mechanical	Chemical	Electrical	Thermal
Optical	Photochromism			Photovoltaic/ photoelectric effect	
Mechanical	Piezochromic	Dilatant, Thixotropic, Auxetic	Controlled release	Piezo-electricity	Friction
Chemical	Chemiluminescence, Solvatochromism, Halochromisms	Shape memory, Super-absorbing polymers, Sol/hydrogel	Controlled release		Exo/endotherm reactions
Electrical	Electrochromism, Electroluminescence, Electro-optic	Inverse piezoelectricity, electrostriction Electro-osmosis shape memory	Electrolysis		Joule/coulombic heating Peltier effect
Thermal	Thermochromism, Thermo-opacity	Shape memory		Seebeck effect, Pyroelectric	Phase change
Magnetic		Shape memory magnetostriction			

3.2.2 Chromic textile material

Chromic materials is the general term referring to materials whose absorption, transmission and/or reflection of light changes due to an external stimulus. The result is a different colour impression.

Chromic materials can be classified depending on the external induction stimulus, e.g. light (photochromic), heat (thermochromic), pressure (piezochromic), enzymes (biochromic). It goes beyond the scope of this report to list all possible chromic effects or to discuss them in detail.

One commercial application of a thermochromic textile material is baby clothing which shows a change in colour when the baby has developed a fever. Other applications envisioned for safety clothing are the use of chromic textile materials for indicating exposure to chemicals or radiation.

3.2.3 Phase change textile material

A phase change material (PCM) is a substance which is capable of storing and releasing large amounts of energy in the form of latent heat, at a specified temperature range (range of phase transformation) during which the material changes phase or state (from solid to liquid or from liquid to solid). This energy (heat) is absorbed or released when the material changes from solid to liquid (or the other way around), thus buffering any external temperature change by evoking a phase transition in the material.

Classic PCMs are water, hydrated salt complexes and saturated hydrocarbons (where the length of the chain will determine the melting point). Depending on the nature of the phase change, e.g. when formation of a liquid phase is involved, micro-encapsulation will be required. The choice of material or composite will depend on the temperature to be buffered.

The most common method today to produce phase change textile materials is by coating or impregnating fibres or fabrics with a polymeric binder containing micro-encapsulated PCMs. Alternatively microencapsulated PCMs may be incorporated into fibres during the fibre spinning or filling of hollow fibres. They may also be laminated as a PCM containing polymeric film onto a textile structure.

Space suits and gloves were the first application of phase change materials (PCM), but nowadays PCMs are also used for consumer products to improve the thermal comfort of active-wear garments and clothing textiles. During a sports activity, the thermal stress is mainly due the disequilibrium between the heat produced by the human body during an effort, and the heat released into the environment. When PCMs are encapsulated on underwear, during the same activity a larger amount of the human heat will be released to the environment.

3.2.4 Shape change (shape memory) textile materials

These materials change in shape, size or internal structure upon an external stimulus, e.g. temperature, UV light, moisture, magnetic field, pH value. The shape change can have a one-way or a two-way effect.

A one-way material has a preformed structure, which returns in a non-reversible way to its original, notpreformed state after receiving an external stimulus.

A two-way material or composite can be cycled between two different preformed states by receiving opposing external stimuli, e.g. a higher and lower temperature.

Shape memory materials can be:

- polymers with a combination of permanent physical or chemical cross-links, integrated into a mobile matrix, which is able to store mechanical deformation energy until recovery is activated by an external stimulus;
- metal alloys switching between two different crystal structures upon a thermal impulse, e.g. Nitinol, or
- composites of shape-memory-materials and materials providing an elastically restoring force in one unit (e.g. artificial muscles).

Shape memory materials can be implemented in textile systems in the form of yarns, i.e. in the bulk of the textile structure or as a coating on a fabric, e.g. creating a membrane. Applications can be textile systems adjusting their shape, e.g. a garments reducing its length when exposed to heat; or a membrane adjusting its porosity, e.g. to adjust the water vapour transmission rate.

3.2.5 Super-absorbing polymers and gels

Super-absorbing polymers and gels absorb and retain extremely large amounts of liquid relative to their own mass resulting in strong swelling and gel formation. Water absorbing polymers (hydrogels) absorb aqueous solutions through hydrogen bonding with water molecules. The ability to absorb water depends on the presence of ions in the water, being 500 times its weight (30 to 60 times its volume) for distilled or deionised water, but only 50 times its weight for a 0,9 % saline solution.

The total absorbency and swelling capacity are controlled by the type and degree of cross-linking in the polymer. A low density cross-linked polymer has a higher absorbent capacity and a softer and more cohesive gel is formed. High cross-link density polymers exhibit lower absorption capacity but the gel strength is firmer, maintaining its shape under low pressure.

Examples of the use of super-absorbing polymers are hygiene products, blockage of water penetration in underground power communication cables, horticultural water retention agents, spill and waste control, artificial snow for motion picture and stage production and filtration.

3.2.6 Auxetic textile materials

Auxetic materials or composites harden and laterally expand upon elongation. This phenomenon is caused by the macro-structure or micro-structure of the material and not by its chemical composition. Such materials have a so-called negative Poisson ratio.

Some auxetic textile materials contain on a micro-scale both temporary, relatively weak bonds (e.g. hydrogen bonds), which can be broken and restored (slipping from one to the other) under a low shear force and stable bonds, which, under a high shear force, will counter the full load of the force, resulting in a "stiff" behaviour. Other auxetic textile materials are based on the use of materials with diverging properties, e.g. a textile yarn comprising a thicker, elastic cord entwined with a thinner, stiffer cord. When tensioned the system will change to the thin, stiff cord being entwined by the thicker, elastic cord and the total diameter will be increased as compared to the relaxed state.

Auxetic textile materials are intended for improved energy absorption and fracture resistance. Examples of auxetic textile applications are blast resistance, window covering, military tents, and hurricane defence. Examples of auxetic foam materials are found in sound and shock absorption, medical engineering, filtration of biological fluids and process engineering.

3.2.7 Dilating and shear-thickening textile material

These materials show an increase in viscosity with increasing shear rate, i.e. they will become hard upon impact and remain soft under low force movement.

A dilatant effect occurs when closely packed particles are combined with enough liquid to fill the gaps between them. At low flow velocities, the liquid acts as a lubricant, and the dilatant flows easily. At higher flow velocities, the liquid is unable to fill the gaps created between particles, friction strongly increases, resulting in a sudden increase in viscosity.

Applications in textiles are found in protective clothing against mechanical impact, e.g. body armour, and in traction control. An example is a soft silicone coating on a fabric, which hardens under impact, thus damping the force of the blow.

3.2.8 Piezoelectric textile material

The piezo-electric effect consists of a separation of electrical charges across a material in response to an applied mechanical deformation. This effect can also be inversed, i.e. a mechanical deformation is generated in response to an applied electric field.

Applications of the piezo-electric effect are found in insulating materials having a non-centrosymmetric crystal lattice (e.g. quartz, PZT, PVDF). In order to utilize the charge separation by mechanical deformation or to realize the mechanical deformation by applying an electric field, the piezo-electric material needs to be positioned between two electrodes. For polycrystalline materials to exhibit the piezoelectric or inverse piezoelectric effect, the individual crystallites need to be aligned, which is done by applying a high electric field at elevated temperatures.

Piezoelectric materials can be used to develop textile materials for strain or acceleration sensing as well as for energy production utilizing mechanical deformation (e.g. in shoes).

3.2.9 Electroluminescent textile materials

This refers to textile materials emitting light in response to an electric current passing through them or to a strong electric field being applied to them. In these structures the electroluminescent layer needs to be sandwiched between two electrodes, the top one being transparent for transmission of the emitted light.

For the electroluminescent layer most commonly inorganic or organic semiconductors (thin film or powder) are used, together with a dopant (additive) to define the colour, or inorganic materials such as ZnS, doped with Cu, Ag, or Mn.

Electroluminescent textile materials can operate at low voltage and low current. They can be used to provide lighted displays on apparel or canvasses for leisure or advertising purposes.

3.2.10 Thermo-electric textile materials

These materials will generate an electric field when a thermal gradient is applied. The material needs to show a good electrical conductivity but a poor thermal conductivity in the direction of the thermal gradient. In these structures the thermo-electric material needs to be sandwiched between textile electrodes and a good heat transfer needs to be ensured at the external surfaces.

Thermo-electric textile materials applications are power generation and refrigeration.

3.2.11 Photovoltaic textile materials

In photovoltaic (photoelectric) materials the impact of a photon results in the transition of an electron from the valence band to the conduction band of a semiconductor.

Photovoltaic materials, as used in photovoltaic cells, consist of a top electrode, a p-type semiconductor/ n-type semiconductor junction and a bottom electrode. Illumination of a photovoltaic cell results in the generation of charges, i.e. building up of a voltage between the two electrodes. Hence the device can act as a power supply.

Examples of photovoltaic materials are doped Si and dye sensitised oxide semiconductors (TiO₂, ZnO). Their major application field is in solar cells (absorption of sunlight), as grid independent power supply.

3.2.12 Electrolytic textile materials

An electrolyte is a substance containing free ions that behaves as an electrically conductive medium (based on ion conduction). Electrolytes are used as a part of a battery. Placing a metal into an electrolyte will result in the deposition of ions on the electrode or dissolution of ions from the electrode into the electrolyte, i.e. the formation of a galvanic half cell. Two galvanic half cells are combined to form a battery.

Fully textile based batteries have not been developed yet, but are anticipated as they will be much lighter weight and retain textile properties as compared to current battery technology. The latter is usually a major drawback in textile systems requiring an input of electrical energy.

3.2.13 Capacitive textile materials

Capacitive textile materials have the ability to store electrical charges. A typical capacitor consists of an insulating material placed between two conductive materials (electrodes). When an electrical field is applied to the insulating material, negative and positive charges will be separated and stored at the opposite surfaces of the material.

Capacitive textile materials can be created by multilayer weaving or embroidering, laminating multiplayer structures or printing multi-layers of conductive ink.

4 Smart textile systems

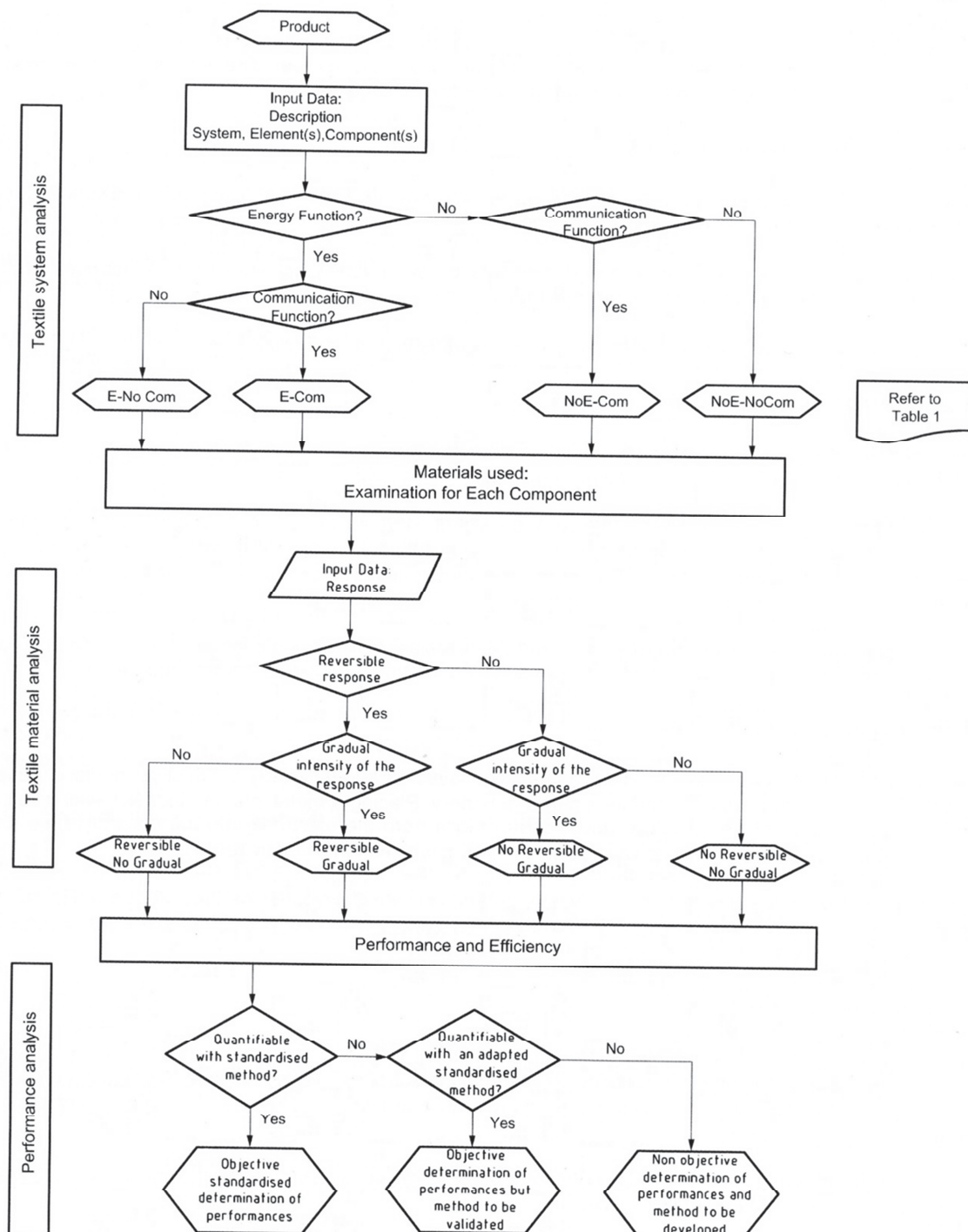


Figure 1 — Flow chart for characterizing an intelligent textile system, also giving guidelines for later standardization efforts

4.1 Categories

4.1.1 General

An intelligent textile system is basically composed of:

- Actuator(s), completed by possible sensor(s);
- Information management device.

The information within the intelligent textile system can be controlled and/or managed by electronic device(s) (such as a processor). Such textile systems are also called "e-textiles" or "textronics".

An intelligent textile system can be characterised by two functions: the energy function and the external communication function. External communication can be unidirectional or bidirectional, and implies a possible interaction with human intelligence.

Based on these two functions, depending on whether they are present or not, four different categories can be determined (see Table 2 and Figure 1).

Table 2 — Categories of intelligent textile systems

	Without energy function	With energy function
Without communication function	"NoE-NoCom"	"E-NoCom"
With communication function	"NoE-Com"	"E-Com"

Intelligent textile systems **"with energy function"** are based on the presence of an internal power supply device fed by elements of the system capable of producing and supplying energy to it. Energy sources outside the textile system are usually needed for ensuring the continuity of the energy function.

Intelligent textile systems **"without energy function"** are not equipped with an internal energy supply device, but may require an external supply of energy, usually in form of the stimulus.

Intelligent textile systems **"with communication function"** include the presence of mono- or bi-directional means of communication with their environment. The communication may be intended for direct perception by humans, e.g. visual information, sound, odours, etc., or for detection by electronic devices (emission of phonic, electromagnetic, photonic waves) relaying the information towards man.

Intelligent textile systems **"without communication function"** are characterized by the absence of external communication with their environment/ surroundings. This does not exclude internal communication, e.g. in a self-regulating system.

4.1.2 Systems without energy or communication function (NoE-NoCom)

Examples of this category are:

- Garments equipped with shape memory or phase change material: the thermal energy is externally supplied from the temperature of the environment. A temperature rise or drop will be the stimulus leading to the modification of the material's behaviour.
- A LED Curtain: the energy is supplied by the external electrical power grid. The electric current is the stimulus that leads to the emission of photons (lamp).

In both examples there is no internal energy supply source or communication with the external environment.

4.1.3 Systems with energy function, but without communication function (E-NoCom)

Examples of this category are:

- A backpack with a battery connected to a photovoltaic device. The battery needs to be replaced when it runs empty, but this replacement is delayed thanks to the photovoltaic device transforming photonic energy (light) into electricity.
- A shoe with a battery connected to an electro-mechanical transducer. The battery needs to be replaced when it runs empty, but this replacement is delayed thanks to the electric energy produced by the electromechanical device.

Both examples show systems, which comprise an internal energy source (battery), completed by an external energy source. Neither of them is designed for communication with the external environment.

4.1.4 Systems with communication function but without energy function (noE-Com)

Examples of this category are:

- Breathing sensor on a hospital patient. The mechanical stimulus (deformation of material) acts on a sensor which transmits an electric signal to the system, leading to the emission of radio waves towards the environment, received by a detector used by a physician.
- A baby pyjama dyed with a thermochromic pigment for indicating a raise in body temperature of the baby (development of a fever). When the temperature of the baby rises above a certain threshold the dye changes colour, giving a visual warning signal to the observer, e.g. a parent.

Both examples do not include an internal energy supply source, although an external source is present. These systems include a means of communication with the external environment.

4.1.5 With energy and communication function (E-Com)

Examples of this category are:

- Sensing and warning system for chemical plant workers. The chemical stimulus (molecule) acts on a sensor, which will transmit the chemical information internally to the system. The information is then transmitted towards the outside environment as a change of colour or as a sound, perceived by the human eye or ear.
- Thermal Detector in a fire fighter's jacket. The thermal stimulus (temperature) acts on the thermal sensor which transmits the internal information to the system (electric signal), leading to the emission of a light signal, perceived by the human eye.

Both systems make use of an internal energy supply (battery) and include a means of communication with the external environment.

4.2 Examples of “intelligent textile systems” and their functional analysis

4.2.1 Medical application: monitoring of health situation

Medicine is expected to clearly benefit from intelligent textile technologies. These applications cover a broad and complementary range of explorations (i.e. a diagnosis of heart disease), prevention (i.e. biofeedback) and treatment/healing (i.e. wearable orthoses, drug delivery). Future medical applications may include sensors, that will non-invasively measure blood gases (CO, SO₂, CO₂) and vital signs.

Wearable monitoring systems with integrated sensors can be separated into two categories:

- Systems with conventional sensors integrated by textile technologies in a textile-based material
- Systems with textile-based structures used as sensors to measure vital parameters of the human body.

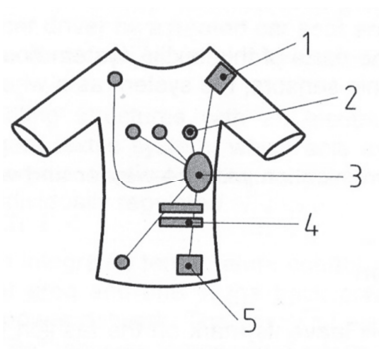
The vital parameters can be separated in electrical, mechanical and other parameters. For monitoring the EMG, ECG, or EEG the electric stimulus acts on the conductive textile by a galvanic skin-contact or by a noncontact capacitive principle, which will transmit internal (electric) information to the system leading to the emission of electromagnetic waves (radio waves) towards a detector device used by a physician.

Mechanical signals like breathing rate can be measured by elastic conductive ribbons which change their resistance under strain. The mechanical stimulus (deformation of material) acts on the deformation sensor (elastic conductive ribbon) which will transmit internal information (electric) to the system leading to the emission of electromagnetic waves (radio waves) towards the environment, detected by a detector device (used by a physician).

Beside the sensor, the wearable monitoring system has to contain at least a storage device. Devices for data analysis, data transport and actuator devices for warning or defibrillation functions can complete the monitoring system.

Considering that in this example the system is autonomous, this “intelligent textile system” belongs to the “ECom” category:

- “with energy function” because the concept is based on the presence of an electric battery as power source. The replacement of the battery is necessary when the reserve is depleted.
- “with communication function” because the concept is based on communication with the environment, in the form of emission of an electromagnetic wave suitable for electronic monitoring devices.



Key

- 1 communication
- 2 sensors
- 3 processors
- 4 actuator
- 5 energy supply

Figure 2 — Example of a wearable textile system

4.2.2 Occupational safety application: work wear and protective clothing

These systems bring together features such as sensors, connections, transmission systems, power management etc. The integration of intelligent textile technologies into work-wear or protective clothing can result in such systems being able to gather, present and transmit information about the wearer and his or her immediate environment.

For example protective clothing incorporating such textile systems could potentially gather information on:

- wearer position, either globally by GPS or locally by reference to one or more base-stations;
- wearer activity, monitored by accelerometers integrated into various parts of a garment.
- physiological data including the wearer's body temperature, pulse, blood oxygen level and breathing rate (see also 4.2.1, medical monitoring application);
- environmental temperature measured using textile sensors. In the case of fire-fighters' PPE this might include information on the direction of sources of radiant heat relative to the wearer;
- chemical hazards in the environment including monitoring of toxic chemicals and detection of explosive atmospheres;
- electromagnetic hazards in the environment, including monitoring of various forms of electromagnetic radiation;
- the status of the smart system itself. For example this might include data on the state of charge of an incorporated flexible lithium-ion polymer battery or confirmation that sensors are operating correctly and mutually consistently.

Such information can then either be transmitted to a command/control station, e.g. via a low power consumption "Bluetooth" module integrated with a textile antenna, or be presented to the wearer in the form of audible or visible warning signals or smart textile display devices. The wearer might also interrogate the system via a textile keypad incorporated into the garment. Data may also be stored intermittently.

Considering that this textile system is autonomous with respect to energy this intelligent textile system can be categorised "E-Com":

- with energy function: although some parts of this textile system could be based on sensors not requiring an internal energy input, e.g. chromic sensors, the system as a whole relies on an internal energy supply source;
- with communication function: communication with the wearer and with external observers is an essential feature of the system.

4.2.3 Leisure and fashion application

The emergence of intelligent textiles will leave its mark on the fashion industry. Adding a dynamic aspect to the ever so static garments is a very challenging issue that attracts many designers. This may include location of the wearer (GPS), listening to music, use of mobile phone and internet, or showing one's mood through changing colours.

An example is an interactive dress with stretchable circuit board technology. The concept of the interactive dress is to translate the pattern of the dynamic body movements into a changing light pattern on the dress.

The body movements are detected by an acceleration sensor and processed by a microcontroller, which is used to control the illumination pattern of light emitting diodes (LEDs) that are integrated onto the dress. To show the lightweight character of the system, a very light dress was chosen as a carrier. Furthermore, the lights are only a discreet accessory that is only slightly, but positively irritating. To create the visual aspect, 32 LEDs are integrated into the dress. To improve the spreading of the light, these LEDs are placed under different layers of transparent and freely draped cotton cambric fabrics. The interconnections between the different components of the system are based on stretchable circuit board (SCB). The base of this technology is an elastic thermoplastic polyurethane substrate material with specially shaped copper conductor lines. The dedicated meander shaped lines allow stretching of the interconnections of up to 300 %.

This "intelligent textile system" can be categorized as "E-Com"

- "with energy function" because the dress has to operate autonomously. The LEDs and the microcontroller require energy provided by a small battery, hidden in the belt of the dress. It allows running the system for about eight hours.
- "with communication function" because the dress establishes a communication function with the environment through the dynamic illuminating pattern. The changing of the lights tells the neighbouring people something about the body movements of the wearer.

4.2.4 Underwear based on thermal control by phase change materials (PCM)

The example considered is underwear containing PCM microcapsules. The thermal properties of PCM are linked to their phase change process: During the phase changing processes the temperature of the material remains constant. During melting (heating) the heat is absorbed and stored in the liquid phase. During the solidifying process (cooling) stored energy is again released. Hence the stimulus is a change in the temperature of the environment (increasing or decreasing). The response is the melting or solidification of the PCM with an absorption or emission of energy (cooling effect or heating effect).

This is a "NoE-NoCom" system:

- without energy function because the concept is based on the absence of an internal energy supply; external energy is required as a stimulus.
- without communication function because the concept doesn't include communication with the environment.

4.2.5 Heated blankets, car seats etc. for comfort or protection

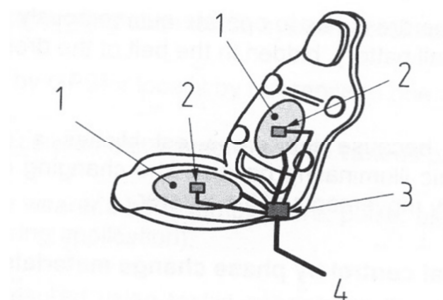
Heating features are present in a lot of applications like home or automotive textiles. Textile-based heating elements can be found in garments, seats or carpets. Protection of technical installations, e.g. de-icing of water pipes, or improved comfort to a car driver by a heated car seat are only two examples. The combination of conductive fibres and non-conductive fibres can be used to create textile structures with heating capacities.

The combination of these textile heating structures with an electric power supply, a control unit or a temperature sensor creates an intelligent textile system, which acts as a self-regulating heated textile. The complexity of such systems depends on the application requirements. For example, the system can include several heating zones, which can be individually regulated.

In the case of a heated seat cover with integrated temperature control, the seat cover textile is equipped with two heating elements, one in the seat area and one in the back area of the seat. The power is supplied through a cable connected to the car power network. The power of each heater can be adjusted through an integrated power controller. This controller receives temperature information from two embedded temperature sensors and regulates the temperature of each heating structure individually.

The intelligent textile system includes sensors, active heating and a power controller to form a self-regulated system, i.e. a "E-NoCom" system. However, the textile in itself is a "noE-noCom" system:

- Without energy function because the energy is not provided by the textile itself. The power is supplied by an external power supply through a power cable.
- Without communication function because no information is transmitted to or received from the outside. The temperature information is given by the embedded sensors to the embedded controller integrated in the textile.



Key

- 1 heating elements
- 2 sensors
- 3 power controller
- 4 power cable

Figure 3 — Example of a heated car seat

4.2.6 Irradiation system for medical therapeutics

Treatment and healing applications will be of interest due to the desire of patients to have more autonomy when receiving treatment. Smart textile products take advantage of the fact that people wear textiles most of the time and sometimes even 24 hours a day. That permits to use a smart textile system for therapies where longer periods of continuous treatment are needed, e.g. skin diseases that need to be treated with light irradiation. Textiles with embedded active light emitting components can be used to perform this task. Such textiles may also be equipped with optical sensor elements to measure the degree of skin healing in order to inform the doctor of the healing status of the skin.

Such a smart textile system for light therapy includes sensors, active light emitting components, a communication unit and an embedded power pack for energy supply to allow for the mobility of the patient. It is an "E-Com" system.

- With energy function because the system includes the power supply in form of an electric battery. Replacement or recharging of the battery is necessary when the reserve is depleted.
- With communication function because collected and processed information from the sensor can be transmitted by a wireless standard to a fixed communication module connected to the web. By this way a link over IP can be established to the medical doctor.

NOTE This smart textile system is a medical device and should be checked for compliance with the existing regulations for medical devices.

4.2.7 Geotextiles

Intelligent geotextile systems are used to provide early warning of deformations in soil structures. It consists of a geotextile that incorporates optical glass fibres, linked to special instrumentation equipment and software outside the system. Slight settlements and temperature and strain changes in e.g. embankments and dykes can thus be registered at an early stage. This makes it possible to take any necessary measures and to avoid breaches. The system is built into dyke bodies during the construction of seawalls, roads and railways and the building of retaining walls, tunnels, underground structures and pipelines.

Fibre Bragg gratings (FBG), stimulated Brillouin scattering and Raman scattering are all proven fibre optic technologies that can be built into these systems. These technologies measure strain or temperature changes or both in soil structures. All have in common that an incoming optical signal is changed along the length of the optical fibre, with the changes being determined by the stimulus to be measured at the sensor points in the optical fibre.

This is a "noE-noCom" system.

- Without energy function since the power input (light source) is external
- Without communication function since the signal processing unit is located outside the intelligent textile system.

5 Recommendations for standardization

5.1 General

Product specifications and test methods for the different textile materials and textile systems described in Clauses 3 and 4 will be very specific, since they will depend on the intended conditions of use. Intelligent

textile materials and textile systems should meet the requirements of similar "non-intelligent" materials and systems, plus specific requirements linked to their particular properties. Existing specifications and test methods may be used as such or with modifications in some cases, but new specifications and test methods should also be developed (see Figure 1).

The standardization work related to intelligent textile materials and textile systems will not necessarily be allocated to CEN Technical Committee 248 "Textiles and textile products". There are specific technical committees dealing with for example, textile floor coverings (CEN/TC 134), protective clothing (CEN/TC 162), geosynthetics (CEN/TC 189) or medical devices (CEN/TC 205). These specialised committees should address standardization items – both product standards and test standards – related to intelligent textile materials or systems in their specific field of application. CEN/TC 248 could then address standardization items of more horizontal nature or in the domain of leisure and fashion clothing, curtains, upholstery fabrics etc. In many cases it will not be possible to draft satisfactory standards with textile or clothing expertise only and a multidisciplinary approach will be necessary. This may require co-operation with other technical committees or even with other standardization bodies, such as CENELEC or ETSI.

Large groups of textiles products are subject to regulations. Besides the General Product Safety Directive (2001/95/EEC), which aims at banning unsafe products from the European market in general, several specific European Directives contain legal provisions pertaining to textile products. This is e.g. the case for floor coverings (Construction Products Directive 89/106/EEC), for protective clothing (Personal Protective Equipment Directive 89/686/EEC), for geosynthetics (Construction Products Directive 89/106/EEC) or for medical clothing (Medical Devices Directive 2007/47/EEC). Standards pertaining to these products should take into account the basic health and safety requirements specified in the respective EU Directives and needed for putting them on the market in accordance with legal provisions. Other EU legislation such as the Cosmetic Products Directive (76/768/EEC), the Biocidal Products Directive (98/8/EC) or the REACH regulation (1907/2006/EC) may also be envisaged. More information can be found in the respective directives.

Product standards for intelligent textile materials or systems should always cover at least the following aspects:

- a verification of the claimed performances both as a textile product and as an intelligent textile material or system;
- the innocuousness of the product in its interaction with the human body or with the environment of the product;
- the durability of product properties, in particular with relation to repeated cleansing;
- product information needed for safe use and maintenance of the product;
- environmental aspects.

5.2 Verification of claimed performances

Manufacturers of intelligent textile materials or systems should be able to substantiate the claims they make for their products. Since claims and the techniques to prove them are constantly evolving, it is not possible to provide compulsory or binding methodologies. State-of-the art techniques, codes of good practice and/or generally accepted and available methods should be taken into account.

The performance claimed for an intelligent textile material or system concerns the performance of the product as such and the performance of the features that make the product "intelligent".

A fire fighter's jacket should comply with the harmonised European Standard EN 469. An "intelligent" fire fighter's jacket still should comply with this standard, but additionally the performance of the "intelligent" features, e.g. body temperature or heart rate monitoring, chemical sensing, wearer location, etc. should be assessed. This assessment should be done under conditions representative for the intended use and the methods used should be relevant, repeatable, reproducible and available on the market.

5.3 Innocuousness

Intelligent textile materials and systems should be designed and manufactured in a way as to preclude risks and other nuisance factors under foreseeable conditions of use. The provisions of the relevant European and national regulations and their supporting standards should be observed.

The constituent materials and parts of intelligent textile systems, including their decomposition products, should not adversely affect user hygiene or health. Textile materials should not contain or release substances known as irritating, allergenic or otherwise hazardous to health. The surface of any part of the system in contact or in potential contact with the user should be free of roughness, sharp edges, etc. which could cause excessive irritation or injuries.

Any impediment caused to movements, postures or sensory perception should be minimized and not endanger the user or other persons.

Constituent materials and system parts should not create additional risks for the user, other persons or goods. They should e.g. not constitute an increased fire risk or a risk of electroshock or explosion in their interaction with the environment.

5.4 Durability of properties

The performance of intelligent textile materials and systems may be significantly affected by ageing, due to exposure to weathering elements (sunlight, temperature, precipitation, etc.), wear and periodic cleaning. It may even be possible that a product loses its properties when stored under appropriate conditions. In such cases the date of obsolescence should be indicated on every item or interchangeable component and/or on the packaging.

The manufacturer should provide information on procedures and conditions of storage, use, cleaning, maintenance, servicing and disinfection in order to ensure a maximum life-time of the product and good conservation of its properties. Manufacturers should indicate which precautions should be taken before, during and after the cleaning process to achieve this goal.

The cleaning, maintenance or disinfectant products and instructions recommended by manufacturers should have no adverse effect on materials, systems or users when properly applied. However, where appreciable and rapid performance deterioration from periodic cleaning is likely to occur, the manufacturer should give an indication, on the product, the packaging or in an informative note, on the maximum number of cleaning operations that may be carried out before the product needs to be inspected or discarded.

5.5 Product information

If applicable, the marking and product information provisions of European and national regulations and their supporting standards should be observed in addition to the general principles contained in this clause.

Every individual "intelligent textile product" should be marketed with a product label to provide the necessary information to the consumer. The label should be firmly attached to the product itself or, if this is not possible, the same information should appear on the smallest packaging. In addition a marketing label, hang tag or accompanying notice may be used. All information on both product label and marketing label or hang tag should be written in the national language(s) of the country where the product is marketed.

The information should contain the following.

- The name, brand name or logo and the address of the manufacturer or any other person responsible for putting the product on the European market. If this information is abbreviated, it still should make identification and location of the manufacturer/importer possible.
- An unambiguous identification of the product (commercial name, code, serial number, etc.).
- A statement that it is recommended to keep the information provided with the product during its entire life.
- Information on storage, transportation, use, cleaning, maintenance, servicing and disinfection. This should also inform on how the product should not be used or serviced. Product markings expressed as symbols, pictograms or codes should be explained in the information label unless they are selfexplanatory.
- The performance claims made for the product, including its limitations. These performance claims should be expressed as results from quantitative testing in accordance with standardized test methods; where appropriate, the performance may be expressed as classes or levels, corresponding to specific conditions of use.
- If applicable, a list of suitable accessories and spare parts used with the product, and how and when they should be applied.
- The limit date until when the product retains its function and does not cause any damage to human health, if stored under appropriate conditions and used under normal or reasonably foreseeable conditions in accordance with the manufacturer's instructions. The date should be mentioned by the words: "Best used before ..." followed by the limit date or details where the date appears on the packaging.
- Particular precautions to be observed in use, especially with regard to active substances or components integrated in the product.

More user information can be found in:

- ISO Guide 14:2003, *Purchase information on goods and services intended for consumers*;
- ISO/ IEC Guide 37:1995, *Instructions for use of products of consumer interest*;
- ISO 6347:2004, *Floor coverings – consumer information*.

5.6 Environmental aspects

The provisions on environmental aspects stipulated in national and European regulations, e.g. REACH, should be observed.

Guidance for addressing environmental issues in product standards can be found in:

- CEN Guide 4:2008, *Guide for addressing environmental issues in product standards*

This Guide is intended for use by all those involved in the drafting of product standards, to draw attention to environmental issues in support of sustainable international trade, and is not intended to be used to create non-tariff barriers to trade. Standards writers are not expected to become environmental experts but, by using this Guide, they are encouraged to:

- identify and understand basic environmental aspects and impacts related to the product under consideration, and
- determine when it is possible and when it is not possible to deal with an environmental issue through a product standard.

During the life-cycle of a given product, different environmental aspects can be determined. However, the identification of these aspects and the prediction of their impacts is a complex process. When writing a product standard, it is important to ensure that an evaluation as to how products can affect the environment at different stages of their life-cycle is carried out as early as possible in the process of developing the standard. The results of this evaluation are important for specifying provisions in standards. It is anticipated that product standards writers actively consider compliance with any applicable national, regional or local product related regulation.

The checklist gives examples of possible environmental provisions in standards for each stage of the lifecycle. It is recommended to use the checklist while drafting standards as this will ensure that relevant environmental aspects are addressed at each stage of the life cycle of the product/process. Once completed, the checklist provides an overview of the clauses that address environmental aspects for each stage of the life cycle of the product. The checklist may be published as an informative annex to the standard.

5.7 Examples of possible standardization of intelligent textile materials and systems

5.7.1 Intelligent textile materials

5.7.1.1 Shape memory materials

A product standard for a textile material that makes use of shape memory materials should contain the following elements.

- determination of mechanical strength;
- sensitivity to temperature: a change of shape should occur near room temperature or body temperature;
- reversibility of shape change (if relevant);
- durability of properties after repeated cleaning cycles and – in general – resistance against ageing and degradation;
- water vapour transmission (moisture management);
- water repellence;
- colour fastness;
- crease recovery.

For the assessment of some of these properties well established test methods are available. Others should be developed and the list of relevant requirements should be completed through further discussion.

Further research and product development of shape memory materials could comprise the tailoring of material properties (shape memory functionality, hand feel, etc.) and a better understanding about the mechanical and thermo-mechanical effects of shape memory polymer additives and antibacterial finishing agents. Textile research should also take more advantage of shape change effects, e.g. the increase in shape recovery forces, development of triple- and multiple-shape polymers, which may allow multi-directional shape changes, optimization of programming techniques, reversibility of shape changes through

heating/cooling, Joule heating, UV light, moisture etc. The establishment of a database with documented material properties is also considered to be useful.

5.7.1.2 Phase change materials (PCM)

This Technical Report was established with the aim to clarify some issues about the emerging area of smart textiles and to make standardization in this new area possible. It is the view of the working group that the field of PCM treated textiles is one of the more mature areas, where standardization can start in the near future.

A product standard for a textile material that makes use of phase change materials should contain the following elements.

- The relevant product properties should be clearly stated and their effectiveness should be proven.
- The intrinsic safety of the material and of the end product should be demonstrated.
- Proof should be given about the durability of product properties.
- Sufficient information should be provided for a correct and safe use and maintenance of the product.

Possible applications of PCM can be found in leisure clothing (sportswear, outdoor leisure wear, shoes, gloves) and professional clothing (surgical gowns, patient gowns, cooling vests for people working in hot environments) but also in textiles for indoor use (mattress ticking, seat covers). The amount and type of PCM needed and the transition temperature range will depend on the application and the conditions of use (single or multiple use, environment, activity to be performed).

PCM that can be used in clothing are often paraffin based, but hydrated salt based PCM are also considered. PCM materials are used for thermoregulation, i.e. buffering the temperature in a certain desired range, often also referred to as comfort zone.

A thin film of paraffin will not be suitable and the PCM needs to be encapsulated or otherwise integrated into the polymeric network structure or the fibre in order to remain firmly attached to the textile. PCM are always added onto the textile or integrated into textile fibres. Different processes are available and they can influence the behaviour of the PCM (see also the chapter on "Intelligent Textiles with PCM" by W. Bendkowska, in "Intelligent Textiles and Clothing", see Bibliography [3]).

A phase change material (PCM) is a substance which is capable of storing or releasing large amounts of energy when the material undergoes a phase transition. Hence it is of utmost importance to determine the energy storage capability of the textile as part of its thermal insulation and thermoregulation capacity. It is also important that this phase change is reversible and that overcooling in the liquid phase does not occur. Other issues to be considered are a low vapour pressure in the liquid state, good thermal conductivity, good thermal and chemical stability and limited volume changes during the phase transition.

The thermal storage capacity (energy), absorption/release of heat and transition temperature (range) could be determined by using differential scanning calorimetry (DSC). The measurement procedure should be clearly defined in order to obtain reproducible and reliable data. Furthermore the necessary conditioning before testing (e.g. number and type of washing and drying cycles) should be specified.

Other techniques could be used as alternatives or to obtain supplementary information. The Kawabata technique can give an indication of the thermal feeling, which is proportional to the heat flux. Monitoring a hot/cold plate with an IR camera is a more qualitative technique to assess the dynamic behaviour when the temperature changes and gives indications where the textile can be used. The use of scanning electron microscopy (SEM) can be a tool to check the distribution density of the microcapsules and damage to them after application.

Possible test methods of interest are:

- ASTM D7024-04, *Standard Test Method for Steady State and Dynamic Thermal Performance of Textile Materials*
- ISO 5085-1:1989, *Textiles — Determination of thermal resistance — Part 1: Low thermal resistance*

The effectiveness of the thermo-regulation effect can be assessed by wearer trials or by the use of instrumented thermal manikins or parts thereof (hand, foot, etc.) that simulates how the PCM treated textile will behave in actual use under a temperature gradient between the body and the external environment.

It will also be necessary to consider other textile related issues such as innocuousness, durability after cleaning, etc. The use of PCM should not have an adverse effect on these properties

5.7.2 Intelligent textile systems – Heating textile with temperature control

In the first place an electrically heated textile should be safe for the user, i.e. it should not present burning and/or electrocution risks. This means that such product should be considered as an electric device, which should meet the requirements of the European low voltage directive (2006/95/EC) and the applicable standards that support this directive. Standards, which could be applicable, are EN 60335 (Safety of household and similar electrical appliances) and EN 61000-4-2, given the specificity of a textile system, e.g. the fact that it is deformable and/or cleanable.

The functional performance of the product should also be proven, preferably by standardized test methods.

In this field a close cooperation with CENELEC will be necessary. At present electronic textile systems are still electronic devices put on textile but in future stretchable, textile based electronics will be available. This will also have an influence on the position and type of the power supply.

The following aspects should be subject to standardization:

- thermal flux;
- maximal surface temperature (worst case scenario) Even though maximum reached temperature should not harm human body, avoid wearing heating element against bare skin;
- influence of (repeated) mechanical stress on performance, e.g. folding and packaging;
- influence of repeated cleaning: heated textile should be washable in the same way as everyday clothing. The heating element, including connections, should be able to resist multiple machine washing cycles at temperatures up to at least 60 °C;
- electrical insulation: the system should e.g. be short circuit proof in a moist or wet environment, e.g. caused by spilled beverages;
- temperature regulation performance of the system;
- fire behaviour (resistance to ignition, flame propagation, toxicity of fumes, melting);
- degradation of performance by thermal cycles (minimal lifetime) Long time use will not degrade the performance of the heating element itself, the performance of the battery may degrade after long time use;
- durability and robustness of connectors: the heating element itself and the connections should be sufficiently robust and not be subject to chemical or electrochemical corrosion, when exposed to liquids that can come into contact with the heated textile (food liquids, perspiration, detergents);
- the connection needs to be properly connected with the heating element in order to avoid fracture during use. Given the weakness of a connection, the contacting area between heating element and connection needs to be as localized as possible. The minimum strength of the connection with the heating element is preferably higher than 100 N.

Although some test method standards already exist, e.g. for fire behaviour or for electrical insulation, amendments to existing standards or the development of specific standards will be needed to take textile specificities into account.

Intelligent textile systems are composed of several integrated parts and hence the compatibility and interoperability of these parts will be an important aspect. Where parts from various sources can be used, standardization of mechanical attachments or of the electrical connections of such parts is of interest, to allow for the use of parts coming from several independent suppliers, e.g. flat and waterproof electrical connectors.

Annex A

(informative)

Regulations, standards and conformity assessment

A.1 EU regulations of potential relevance

The following EU legislation may have an impact on the standardization of intelligent textile materials and systems and should be taken into account when relevant:

- General product safety directive (2001/95/EC)
- European Directive on textile names (2008/121/EC)
- Consolidated directive on the quantitative analysis of ternary fibre mixtures (73/44/EC)
- Directive on the classification, packaging and labelling of dangerous substances (67/548/EC)
- Directive on the classification, packaging and labelling of dangerous preparations (1999/45/EC)
- REACH regulation (which contains e.g. provisions on azo-dyestuffs, PCP, nickel, cadmium, mercury, asbestos, flame retardants, phthalates, PFOS, etc.) (1907/2006/EC)
- Construction Products Directive (89/106/EEC)
- Personal protective equipment directive (89/686/EEC)
- Medical device directive (2007/47/EEC)
- Toys directive (2009/48/EEC)
- Directive on the protection of individuals with regard to the processing of personal data and on the free movement of such data (95/46/EC)

Some of these regulatory documents provide for CE marking and allocate some conformity assessment tasks to notified conformity assessment bodies. The new EU legislative framework (EU Regulation 765/2008 and Commission Decision 768/2008) describes the conformity assessment tasks as a modular system. The specific modules to be used are defined in the specific EU directives.

Some products may have to comply with the requirements of several EU directives. In the case of such multiple purpose products the EU Commission will decide on the conformity assessment route to be followed.

A.2 Standardization bodies of potential interest

A.2.1 Standardization organisations

European standards are developed by CEN, CENELEC (electro-technical domain) and ETSI (telecommunication). Although these standardization organisations have a lot of common procedures, some of their rules and formats are specific, which may lead to diverging approaches.

On the level of international standardization ISO is the counterpart of CEN, IEC corresponds to CENELEC and ITU to ETSI.

More detailed information on the rules and procedures of these organisations can be found on their web sites:

- www.cen.eu
- www.cenelec.eu
- www.etsi.org
- www.iso.org
- www.iec.ch
- www.itu.int

A.2.2 Technical standardization bodies

A.2.2.1 General

The scope of the CEN, CENELEC, IEC and ISO standardization committees and their working groups in A.2.2.2 to A.2.2.5 may have an impact on the standardization of intelligent textile materials and systems and liaisons should be established when relevant (non-exhaustive list). More information on the work programmes of these technical bodies can be found on the web sites of their respective standards organisations.

A.2.2.2 CEN committees

- CEN/TC 52 – Safety of toys
- CEN/TC 122 – Ergonomics
- CEN/TC 161 – Foot and leg protectors

- CEN/TC 162 – Protective clothing (including gloves and life jackets)
- CEN/TC 205 – Non-active medical devices
- CEN/TC 224 – Personal identification
- CEN/TC 248 – Textiles and textile products
- CEN/TC 249 – Plastics
- CEN/TC 251 – Health informatics
- CEN/TC 252 – Child use and care articles
- CEN/TC 309 – Footwear

A.2.2.3 CENELEC committees

- CLC/TC 210 – Electromagnetic compatibility (EMC)
- CLC/TC 82 – Solar photovoltaic energy systems
- CLC/TC 86A – Optical fibres and optical fibre cables
- CLC/TC 86BXA – Fibre optic interconnect, passive and connectorised components
- CLC/TC 106X – Electromagnetic fields in the human environment

A.2.2.4 ISO committees

- ISO/TC 38 – Textiles
- ISO/TC 94 – Personal safety – Protective clothing and equipment
- ISO/TC 180 – Solar energy
- ISO/TC 181 – Safety of toys
- ISO/TC 216 – Footwear
- ISO/TC 229 – Nanotechnologies
- ISO/TC 243 – Project Committee: Consumer product safety
- ISO/TC 246 – Project committee: Anti-counterfeiting tools

A.2.2.5 IEC committees

- TC 21 – Secondary cells and batteries
- TC 23 – Electrical accessories
- TC 35 – Primary cells and batteries
- TC 40 – Capacitors and resistors for electronic equipment
- TC 47 – Semiconductor devices
- TC 48 – Electromechanical components and mechanical structures for electronic equipment
- TC 49 – Piezoelectric and dielectric devices for frequency control and selection
- TC 56 – Dependability
- TC 77 – Electromagnetic compatibility
- TC 82 – Solar photovoltaic energy systems
- TC 86 – Fibre optics
- TC 101 – Electrostatics
- TC 103 – Transmitting equipment for radio communication
- TC 106 – Methods for the assessment of electric, magnetic and electromagnetic fields associated with human exposure
- TC 113 – Nanotechnology standardization for electrical and electronic products and systems

A.3 Standardization and certification of intelligent textile materials and systems

European "new approach" Directives use the principle of "presumption of conformity". This means that a product is presumed to comply with the applicable legal provisions, when compliance is demonstrated with the requirements of the relevant harmonised European standard.

Such harmonised European standards are developed under a mandate of the European Commission to CEN or CENELEC. The titles and references of the harmonised standards are published in the Official Journal of the European Communities.

The correlation between the provisions of the European directive(s) and the corresponding clauses of the harmonised standard is given in the Annex ZA to the standard. Candidate harmonised standards are screened by a specialised CEN consultant to verify that the clauses of the standard actually allow to perform a check of their compliance with the essential health and safety requirements of the directive(s).

Some products may have to comply with the provisions of several directives. In such cases the Annex ZA will contain more than one correlation table and the product should comply with all of the applicable criteria.

European directives usually contain provisions on the procedures to be used for product conformity assessment, both at the development and the production stage. Some of the tasks defined in these

procedures are allocated to conformity assessment bodies (notified bodies). A complete assessment of more complex products, which comply with more than one directive, may require the competence of more than one notified body.

Bibliography

The bibliography is not meant to give exhaustive references on the specialized literature of smart materials or textiles. The aim is rather to provide some references which can provide the reader of this text with some general background information. Herein the reader can find references to the specialized literature concerning a specific subject of interest.

- [1] Clevertex, State of the art, Published in the framework of the European FP6 Project "Clevertex" (2005), <http://www.clevertex.net/Image/documents/State%20of%20the%20art.pdf>
- [2] S. Mondal, Phase change materials for smart textiles – an overview, *Applied Thermal Engineering* 28 (2008) 1536-1550
- [3] "Intelligent textiles and Clothing," ed. by H.R. Mattila, The Textile Institute, Woodhead publishing Ltd. (2006)
- [4] "Smart clothes and wearable technology," ed. by J. McCann and D. Bryson, The Textile Institute, Woodhead Publishing Ltd.
- [5] www.systex.org (website of Systex, platform for smart textiles and wearable Microsystems)
- [6] ASTM D 7024-04, Standard Test Method for Steady State and Dynamic Thermal Performance of Textile Materials
- [7] ISO 5085-1:1989, *Textiles — Determination of thermal resistance — Part 1: Low thermal resistance*

Anna Pinar
Romualda Koźmińska
Izabela Oleksiewicz
Instytut Włókiennictwa

**Ocena działania hemostatycznego modyfikowanych
nanowłókien celulozowych**
Assessment of the hemostatic activities of modified cellulose nanofibers

Streszczenie

Artykuł stanowi kontynuację wyników prac badawczych z zakresu oceny właściwości warstw z nanowłókien celulozowych do zastosowania na opatrunki medyczne, przedstawionych na ubiegłorocznym Seminarium Polskich Chemików Kolorystów. Przedmiotem prac badawczych były warstwy z modyfikowanych hemostatycznie nanowłókien celulozowych, które zostały wytworzone suchą – mokrą metodą elektroprzędzenia z roztworu celulozy w N – tlenku – N-metylomorfoliny (NMMO). Właściwości hemostatyczne materiałów kształtowano w masie polimeru z zastosowaniem zasadowego galusanu bizmutu. Próby nanowłókien wykonano z użyciem do przygotowania roztworu przędzalniczego 7% i 30% modyfikatora w stosunku do masy celulozy przy zastosowaniu zoptymalizowanego na podstawie prac doświadczalnych udziału masy celulozowej w roztworze NMMO, który wynosił 2%. Próby warstw wykonano według metod opracowanych w Katedrze Włókien Sztucznych Politechniki Łódzkiej.

Prezentowane w artykule wyniki badań działania hemostatycznego materiałów stanowią wyniki z oceny wpływu materiałów na osoczowe czynniki krzepnięcia krwi tj. tromboplastyna, protrombina i trombina, które aktywowane po uszkodzeniu naczynia krwionośnego doprowadzają w procesie krzepnięcia krwi do uformowania skrzepu fibrynowego. Oznaczono również stężenie fibrynogenu oraz czas krzepnięcia krwi po uwapnieniu (czasu rekalcynacji). Badania aktywacji układu krzepnięcia wykonano metodą *in vitro* w Zakładzie Chirurgii Eksperymentalnej i Badania Biomateriałów Akademii Medycznej we Wrocławiu. Prezentowane materiały stanowią wyniki prac zrealizowanych przez Instytut Włókiennictwa w ramach projektu badawczego Nr NN 507 379 135 pn. Nanowłókna celulozowe przydatne do zastosowań medycznych.

Abstract

The article constitute continuation of research work in the scope of assessment of properties of layer made from cellulose nanofibres for medical application, which were presented on The Seminar of Polish Chemists and Colourists last year. The subject of research works were layers from hemostatic modified cellulose nanofibres, which were prepared by the dry-wet spinning method from solution of cellulose in N-Methylmorpholine-N-oxide (NMMO). Hemostatic properties were forming in polymer mass with application of alkaline bismuth subgallate. The samples of nanofibres were made with using 7% and 30% of modifier in spinning solution in relation to cellulose mass. Base on research work of share of cellulose mass in NMMO solution was 2%. The layers sample were made according to method developed in Department of Man- Made Fibers in Technical University of Lodz.

Presented in the article results of hemostatic acting test of materials constitute results from assessment influence of materials on plasma factor of blood clotting e.i. thromboplastin, prothrombin and thrombin, which are activated after damage of blood vessel and leading to forming fibrin blood clot during clotting process. A concentration of fibrinogen and a clotting time of blood were also indicated after addition calcium chloride (recalcination time). The activated clotting time test were made by *in vivo* method in Department of Experimental Surgery and Biomaterials Research in Wrocław Medical University. Presented materials determined the results of research work realized by Textile Research Institute within the framework of the project Nr NN 507 379 135 "Cellulose nanofibres for medical application".

1. Wprowadzenie

Techniki elektroprzędzenia stają się coraz częściej wykorzystywaną na świecie metodą w procesach wytwarzania biomateriałów o różnym kierunku przeznaczenia np. na matryce komórkowe, materiały bioaktywne, nośniki leków czy opatrunki medyczne. Możliwość kształtowania właściwości strukturalnych nanowłókien oraz nadawania im cech specjalnych w wyniku powierzchniowej lub polimerowej aplikacji biomodyfikatorów stwarza nowe obszary w rozwoju technologii biomateriałów [1].

Istotą działania hemostatycznego opatrunków medycznych jest wspomaganie procesu krzepnięcia krwi do tamowania krwotoków i drobnych krwawień z uszkodzonych tkanek lub narządów, co znajduje wykorzystanie w życiu codziennym oraz w zabiegach chirurgicznych, stomatologicznych itp. Hemostaza w ogólnej definicji określana jest jako zespół procesów, które z jednej strony zapewniają integralność zamkniętego układu krążenia po przerwaniu łożyska naczyniowego poprzez utrzymanie krwi w naczyniach w stanie płynnym (hemostaza ciągła), a z drugiej zapobiegają wynaczynieniu (hemostaza miejscowa) tworząc tamujący początkowo krew czop płytkowy (hemostaza pierwotna płytkowo – naczyniowa), a następnie zamykający uszkodzone naczynie skrzep fibrynowy (hemostaza wtórna – osoczowa), pod którym zachodzi proces gojenia rany. W warunkach chorobowych może dochodzić do nieprawidłowego powstawania skrzepów w świetle naczyń żylnych lub rzadziej tętniczych (np. na skutek agregacji i adhezji płytek krwi), co określane jest jako zakrzep lub w rozległym procesie chorobowym jako zakrzepica. W warunkach fizjologicznych proces krzepnięcia krwi zostaje zapoczątkowany na skutek przerwania ciągłości naczynia krwionośnego, czego pierwszą reakcją organizmu jest skurcz naczyń krwionośnych, ograniczający dopływ krwi do uszkodzonego naczynia do momentu wytworzenia skrzepu. Reakcja ta uszczelnia uszkodzony śródbłonek i zmienia przepływ krwi w sposób sprzyjający aktywacji płytek krwi i krzepnięciu krwi. Na skutek adhezji i agregacji krwinek płytkowych oraz uaktywnionych czynników krzepnięcia krwi w miejscu uszkodzonych tkanek powstaje czop płytkowy, który następnie jest przekształcany w stabilny chemicznie skrzep fibrynowy. Proces ten realizowany jest z udziałem m.in. takich czynników krzepnięcia krwi jak: fibrynogen (rozpuszczalne białko osocza krwi) i trombina (białko osocza o właściwościach enzymatycznych). W procesie krzepnięcia krwi rozpuszczalny fibrynogen pod wpływem działania trombiny zostaje przekształcony w nierozpuszczalne włókienka białka fibrylarnego (fibryny), współtworzące skrzep krwi. W ogólnym podejściu do zagadnienia, wytworzenie skrzepu krwi jest wynikiem aktywacji układu krzepnięcia oraz obecności czynników krzepnięcia i substancji aktywującej, którą stanowi, uwalniany po uszkodzeniu naczynia, czynnik tkankowy – tromboplastyna. Kontakt tromboplastyny z osoczem inicjuje aktywację układu krzepnięcia. W fazie gojenia rany skrzep fibrynowy ulega enzymatycznej degradacji w proces hemostazy tzw. fibrynoliza [2, 3].

Dla materiałów przeznaczonych do kontaktu z krwią podstawowym badaniem jest ocena *in vitro* działania hemolitycznego na erytrocyty [4, 5]. Wyniki z badań nie tylko informują o właściwościach materiału do planowanego kierunku przeznaczenia w obszarze medycznym, ale z uwagi na możliwość wykazania działania toksycznego, stanowią podstawę w zasadności oceny materiału w badaniach klinicznych [6]. Działanie toksyczne materiałów w kontakcie z krwią należy w kontekście tych badań interpretować w odniesieniu do pojęcia hemolizy, która

klinicznie oznacza obecność hemoglobiny w osoczu na skutek wzmożonego niszczenia erytrocytów (tzw. niedokrwistość hemolityczna). Chorobową przyczyną hemolizy w organizmie może być np. nieprawidłowa budowa erytrocytów czy obecność toksyn bakteryjnych we krwi. Wskaźnikami, stosowanymi w badaniach *in vitro* działania hemolitycznego materiałów jest „indeks hemolizy” (H.I), który oznaczany jest na podstawie stężenia hemoglobiny pozakrwinkowej w osoczu (otrzymanej po wirowaniu krwi i oddzieleniu osocza od komórek krwi) oraz wskaźnik, określany jako „odsetek hemolizy” (%H), który w ogólnym pojęciu oznaczany jest na podstawie pomiaru absorbancji płynów, otrzymanych w obecności zagęszczonych erytrocytów z badanej próby, podanej działaniu izotonicznego roztworu chlorku sodu (wodny roztwór NaCl o stężeniu 0,9% – roztwór fizjologiczny) oraz próby kontrolnej (izotoniczny roztwór chlorku sodu) i próby hemolitycznej, którą w badaniach stanowi woda do iniekcji (100% hemolizy). W ocenie wartości wskaźników działania hemolitycznego, materiał spełnia wymagania do zastosowania w kontakcie z krwią, jeżeli „indeks hemolizy” kształtuje się w zakresie od 0 do 2 [4, 5], a „odsetek hemolizy” nie przekracza wartości 3% [4, 6].

Właściwości hemostatyczne materiałów opatrunkowych w odniesieniu do układu krzepnięcia krwi określane są w badaniach *in vitro* czynników aktywacji osoczowego układu krzepnięcia krwi. Badania realizowane są ze wykazaniem wpływu materiału na osoczowe czynniki krzepnięcia krwi, które w ogólnym pojęciu są aktywowane przez mechanizmy hemostazy po uszkodzeniu naczynia krwionośnego tj. tromboplastyna, protrombina i trombina. Efektem działania tych czynników w procesie krzepnięcia krwi jest utworzenie stabilnego chemicznie skrzepu fibrynowego. W badaniach właściwości hemostatycznych materiałów określane jest również stężenie fibrynogenu, co stanowi informację o aktywności układu krzepnięcia krwi w procesie formowania skrzepu fibrynowego z udziałem jonów wapnia [7].

Prezentowany materiał stanowi wynik prac doświadczalnych, zrealizowanych przez Instytut Włókiennictwa w ramach projektu badawczego Nr NN 507 379 135 pn. *Nanowłókna celulozowe przydatne do zastosowań medycznych*. Działania zrealizowano przy współpracy z Katedrą Włókien Sztucznych Politechniki Łódzkiej, dla której sposób wytwarzania nanowłókien celulozowych metodą NMMO oraz wykorzystane w realizacji prac modyfikacje właściwości nanowłókien, otrzymywanych tą metodą, stanowią przedmioty ochrony patentowej w europejskim i krajowym Urzędzie Patentowym [8, 9].

Wyniki z badań właściwości hemostatycznych warstw, wytworzonych z modyfikowanych zasadowym galusanem bizmutu nanowłókien celulozowych, które stanowiły przedmiot ostatniej publikacji [10] wykazały słuszność przyjętych rozwiązań dla materiałów do zastosowań na opatrunki medyczne. W ocenie *in vitro* materiałów badania wykazały brak działania hemolitycznego oraz właściwości sorpcyjne, odpowiadające zdolności materiału do 7 ÷ 8 krotnej chłonności krwi w stosunku do jego masy.

2. Materiał badań

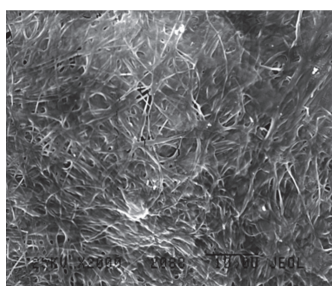
Materiał badań stanowiły wybrane warianty prób warstw z nanowłókien celulozowych, modyfikowanych zasadowym galusanem bizmutu na etapie przygotowania roztworu przedzalniczego celulozy w NMMO [10]. Próby modyfikowanych warstw wykonano według zoptymalizowanych parametrów składu roztworu przedzalniczego i warunków formowania

włókien w procesie elektroprzędzenia, które opracowano na podstawie prac doświadczalnych przy współpracy z Katedrą Włókien Sztucznych PŁ [11]. Roztwór przędzalniczy przygotowano w ewaporatorze próżniowym z zastosowaniem 2% celulozy bukowej o stopniu polimeryzacji 800 (DP), zawartości α — celulozy 94% i wilgotności 4,5%. W procesie rozpuszczania celulozy zastosowano 50% wodny roztwór N-tlenku-N-metylomorfoliny (NMMO) firmy Hustman Holland BV. W charakterze stabilizatora masy cząsteczkowej celulozy użyto ester propylowy kwasu gallusowego (*Tenox*) w ilości 0,1% w stosunku do α -celulozy. Prezentowane w artykule próby warstw z nanowłókien celulozowych wykonano z użyciem do przygotowania roztworu przędzalniczego 7% i 30% modyfikatora w stosunku do masy celulozy [10]. W realizacji prób materiałów wykorzystano aparaturę laboratoryjną, będącą w wyposażeniu Katedry Włókien Sztucznych PŁ [11].

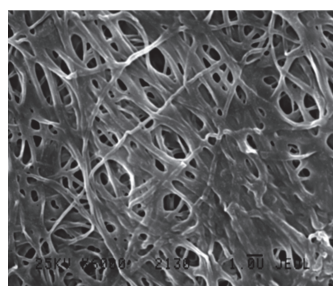
Proces formowania nanowłókien celulozowych przeprowadzono przy zapewnieniu ciągłego przepływu powierzchni kąpieli koagulacyjnej z możliwością regulacji prędkości odbioru nanowłókien i ograniczenia ich tendencji do sklejania [8, 9]. W fazie odbioru i oddzielenia nanowłókien od kąpieli koagulacyjnej zastosowano nośniki tekstylne w postaci komercyjnej pianki poliuretanowej o masie powierzchniowej $56,5 \pm 0,2 \text{ g/m}^2$ i grubości $2,22 \pm 0,13 \text{ mm}$ oraz poliestrowej dzianiny osnowowej o masie powierzchniowej $106,1 \text{ g/m}^2$ i grubości $0,71 \text{ mm}$, która stanowi objęte ochroną patentową rozwiązanie konstrukcyjne, specjalnie opracowane do zastosowania w procesie elektroprzędzenia nanowłókien celulozowych metodą NMMO [11]. Konstrukcja i właściwości materiału według rozwiązania zapewniają równomierny odbiór nanowłókien z kąpieli koagulacyjnej i jednorodną strukturę tworzonej z nich warstwy po końcowej fazie koagulacji włókien i desorpcji wilgoci [12].

Próby warstw z nanowłókien celulozowych, wytworzone z zastosowaniem określonych nośników tekstylnych w fazie odbioru nanowłókien, charakteryzowały wartości wskaźnika grubości ca $0,07 \pm 0,01 \text{ mm}$ i wskaźnika masy powierzchniowej ca $2,7 \pm 0,1 \text{ g/m}^2$, a wartości średnicy tworzących je nanowłókien kształtowały się w zakresie $140 \div 230 \text{ nm}$ [13].

Na zdjęciu 1. przedstawiono obrazy SEM dla przykładowych warstw z nanowłókien celulozowych, stanowiących przedmiot prac badawczych. Obrazy wykonano w Laboratorium Mikroskopii IW z zastosowaniem mikroskopu JEOL JSM - 35C o rozdzielczości 6 nm, przy powiększeniach 2000 x (zdjęcie 1a) i 6000 x (zdjęcie 1b) [10]. Rzeczywisty wygląd prób, które stanowiły przedmiot oceny działania hemostatycznego do zastosowań medycznych przedstawiono dla wybranego materiału badań na zdjęciu 2 (2a i 2b).

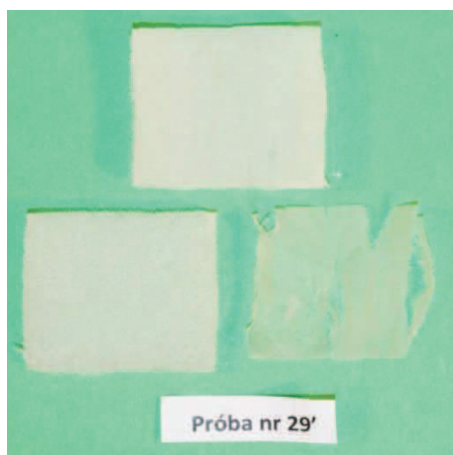


Zdjęcie 1a.



Zdjęcie 1b.

Zdjęcie 1. Obrazy SEM prób warstw z nanowłókien celulozowych, wykonane przy powiększeniu 2000 x (1a) i 6000 x (1b).



Zdjęcie 2a.



Zdjęcie 2b.

Zdjęcie 2. Rzeczywisty wygląd wybranego materiału badań dla prób warstw z modyfikowanych hemostatycznie nanowłókien celulozowych, wykonanych na piance poliuretanowej (2a) i na nośniku dzianinowym (2b).

3. Ocena prób materiałów w badaniach *in vitro* aktywacji układu krzepnięcia

3.1. Przygotowanie materiału i metodyka badań osocznego układu krzepnięcia.

Badania właściwości hemostatycznych materiałów wykonano w Zakładzie Chirurgii Eksperymentalnej i Badania Biomateriałów Akademii Medycznej we Wrocławiu [11]. W ocenie materiałów *in vitro* zastosowano krew ludzką (grupa 0 Rh+), pobraną na płyn konserwujący CPD (cytrynian sodowy, kwas cytrynowy, glukoza i diwodorofosforan sodowy) – tzw. „pełną krew (CPD)”, którą otrzymano do badań naukowych z Regionalnego Centrum Krwiodawstwa i Krwiolecznictwa we Wrocławiu.

Przed realizacją badań warstwy z modyfikowanych zasadowym galusanem bizmutu nanowłókien celulozowych wraz z nośnikami tekstylnymi, które zastosowano w procesie elektroprzędzenia w fazie odbioru nanowłókien, poddano 15min. sterylizacji w autoklawie (sterylizacja nasyconą parą wodną pod ciśnieniem) w warunkach temperatury 210°C i ciśnienia 1 bar. Materiał badawczy stanowiły warstwy z modyfikowanych hemostatycznie nanowłókien celulozowych oraz nośniki tekstylne. Ocenę aktywacji układu krzepnięcia w kontakcie z badanymi próbkami prowadzono w odniesieniu do próby kontrolnej, którą stanowiła „pełna krew (CPD)”. Proces przygotowania osocza do badań obejmował inkubację próbek badanych, do których zaaplikowano 6,0 ml krwi oraz inkubację próby kontrolnej, co przeprowadzono w cieplarni, w temp. 310°K (37°C±1) przez 120 minut. Krew po czasowym kontakcie z badanymi próbkami oraz próbę kontrolną poddano wirowaniu (3000 obr./min. przez 10 min). Po oddzieleniu osocza od masy elementów morfotycznych krwi otrzymano osocze średnio bogatopłytkowe [14].

W badaniach aktywacji układu krzepnięcia po czasowym kontakcie z krwią ocenianych materiałów oznaczono wskaźniki: *czas częściowej tromboplastyny po aktywacji* („APTT”), *czas protrombinowy* („PT”), *czas trombinowy* („TT”) i *stężenie fibrynogenu* („Fb”) [15]. Wytwarzana podczas uszkodzenia naczynia krwionośnego tromboplastyna osoczowa, w ogólnej interpretacji działania wskaźników krzepliwości krwi jako czynników krzepnięcia krwi w procesie hemostazy, przekształca obecną w osoczu protrombinę w trombinę, co w efekcie doprowadza do wytworzenia skrzepu krwi. Tromboplastyna osoczowa wytwarza się na skutek

współdziałania płytek krwi i wielu czynników krzepnięcia krwi podczas uszkodzenia naczynia krwionośnego. W fazie tworzenia skrzepu fibrynowego działanie trombiny polega natomiast na przekształceniu wytwarzanego w wątrobie białka osocza krwi, którym jest rozpuszczalny fibrynogen, w nierozpuszczalną fibrynę (włóknik) [2].

Pomiary określonych parametrów krzepnięcia krwi wykonano na koagulometrze Coag Crom 3003 firmy Bio – Ksel w warunkach temperatury 310°K ($37^{\circ}\text{C}\pm 1$) i długości fali 405 nm, według procedur oznaczeń instrukcji obsługi aparatu [16].

Badanie wskaźnika **czasu częściowej tromboplastyny po aktywacji** („APTT”) jest ogólną próbą krzepnięcia, która pozwala określić aktywność wielu osoczowych czynników krzepnięcia krwi, tworzących wewnątrzpochodny układ aktywacji protrombiny. Badanie polega na określeniu czasu krzepnięcia osocza w obecności czynnika APTT, którym jest substytut płytek krwi z aktywatorem czynników krzepnięcia krwi. Z uwagi na niezbędny udział jonów wapnia w aktywacji procesu krzepnięcia krwi, wskaźnik oznaczany jest po uwapnieniu osocza (tzw. rekalcynacja), co realizowane jest z zastosowaniem chlorku wapnia.

Czas krzepnięcia osocza dla wskaźnika **czasu protrombinowego** („PT”) oznaczany jest w ogólnej interpretacji procedury badawczej, po dodaniu do osocza chlorku wapniowego i tromboplastyny tkankowej, która jest tkankowym czynnikiem krzepnięcia krwi, uwalnianym po uszkodzeniu naczynia krwionośnego i bierze udział w aktywacji zewnątrzpochodnego układu krzepnięcia krwi. Badanie jest ogólną próbą krzepnięcia, zapoczątkowaną przez układ zewnątrzpochodny i określany jest metodą optyczną.

Badanie parametru **czasu trombinowego** („TT”) jest ogólną próbą przekształcenia fibrynogenu w fibrynę, realizowaną z udziałem trombiny. Stężenie fibrynogenu, aktywność antytrombiny (fizjologiczny inhibitor układu krzepnięcia), polimeryzacja i stabilizacja fibryny stanowią podstawowe czynniki wpływające na wynik pomiaru wskaźnika.

Wskaźnik **stężenia fibrynogenu** („Fb”) w ogólnej interpretacji metodyki badań określany jest na podstawie pomiaru czasu protrombinowego („PT”), ale przy zastosowaniu odczynników odmiennego pochodzenia niż w badaniach wskaźnika „PT”. Daną wyjściową w pomiarze wskaźnika stanowi ilość fibrynogenu.

3.2. Przygotowanie materiału i metodyka badań czasu rekalcynacji krwi

Materiał badań w ocenie wskaźnika czasu krzepnięcia krwi po rekalcynacji stanowiły warstwy z modyfikowanych hemostatycznie nanowłókien celulozowych bez nośników tekstylnych. W ocenie materiałów *in vitro* zastosowano tzw. „pełną krew (CPD)”, która w badaniach stanowiła próbę kontrolną. Po 120 min. inkubacji próby kontrolnej i materiałów w kontakcie z krwią aplikowano czynnik uwapniający – chlorek wapnia. Inkubację i pomiar czasu krzepnięcia krwi prowadzono w temperaturze 37°C , a podstawę do zakończenia badań stanowiła ocena organoleptyczna, wskazująca na uformowanie pierwszej nitki fibryny [17].

3.3. Ocena właściwości hemostatycznych materiałów na podstawie wyników badań *in vitro*

W ocenie właściwości hemostatycznych materiałów w zakresie osoczowych czynników krzepnięcia krwi wartości referencyjne stanowiły wartości charakteryzujące osocze ludzkie, które oznaczono w badaniach na koagulometrze Coag Crom 3003 [16]. Zakresy otrzymanych wartości referencyjnych określają przedziały czasowe, dla których oznaczono wskaźniki układu

krzepnięcia krwi. W tabelach 1 i 2 zestawiono wyniki badań osoczowych wskaźników krzepnięcia krwi, oznaczone dla próby kontrolnej i testowanych w pracy materiałów – warstw z modyfikowanych galusanem bizmutu nanowłókień celu lozowych i nośników tekstylnych, które zastosowano w procesie ich formowania. W tabelach podano również zakres wartości referencyjnych. Wyniki z oznaczenia wskaźnika czasu rekalcynacji wraz z odniesieniem do próby kontrolnej zestawiono w tabeli 3. Wyniki z badań stanowią wartość średnią z $n = 6$ pomiarów, natomiast błąd wartości średniej z pomiaru wyrażono wartością odchylenia standardowego [15].

Tabela 1. Wyniki badań in vitro osoczowych wskaźników krzepnięcia krwi dla warstw z modyfikowanych hemostatycznie nanowłókień celulozowych

Wskaźnik		APTT <i>s</i>	PT <i>s</i>	TT <i>s</i>	Fb <i>g/l</i>
Próba					
Udział modyfikatora	Rodzaj nośnika				
7% C ₇ H ₆ BiO ₆	Dzianina PES	34,93 ± 0,55	16,06 ± 0,41	13,62 ± 0,41	3,41 ± 0,09
		37,08 ± 0,47	15,90 ± 0,40	13,43 ± 0,41	3,44 ± 0,03
		37,28 ± 0,25	15,76 ± 0,12	13,63 ± 0,14	3,47 ± 0,04
		36,36 ± 0,35	15,90 ± 0,23	13,50 ± 0,09	3,41 ± 0,03
	Pianka	35,93 ± 1,64	15,93 ± 0,63	14,03 ± 0,22	3,34 ± 0,06
30% C ₇ H ₆ BiO ₆	PU	36,15 ± 0,49	15,80 ± 0,18	13,73 ± 0,14	3,50 ± 0,03
Próba kontrolna		35,98 ± 0,48	15,68 ± 0,26	13,60 ± 0,14	3,47 ± 0,09
Zakres wartości referencyjnych dla osocza ludzkiego		31,4 ÷ 39,25 ÷ 47,10	10,3 ÷ 12,9 ÷ 15,5	11,8 ÷ 13,8 ÷ 15,8	2,72 ÷ 3,40 ÷ 4,08

Tabela 2. Wyniki badań in vitro osoczowych wskaźników krzepnięcia krwi dla nośników tekstylnych, zastosowanych w procesie formowania warstw z modyfikowanych hemostatycznie nanowłókień celulozowych

Wskaźnik		APTT <i>s</i>	PT <i>s</i>	TT <i>s</i>	Fb <i>g/l</i>
Próba	Rodzaj nośnika				
Udział modyfikatora					
7% C ₇ H ₆ BiO ₆	Dzianina PES	37,76 ± 0,25	15,70 ± 0,15	13,62 ± 0,41	3,33 ± 0,06
		37,56 ± 1,14	15,68 ± 0,25	13,73 ± 0,14	3,49 ± 0,04
		37,66 ± 0,28	15,80 ± 0,41	13,60 ± 0,12	3,46 ± 0,08
		36,60 ± 0,11	15,83 ± 0,38	13,66 ± 0,06	3,42 ± 0,05
	Pianka PU	36,60 ± 0,12	16,13 ± 0,31	13,76 ± 0,08	3,28 ± 0,09
30% C ₇ H ₆ BiO ₆		38,90 ± 0,35	15,96 ± 0,26	13,80 ± 0,16	3,48 ± 0,04
Próba kontrolna		35,98 ± 0,48	15,68 ± 0,26	13,60 ± 0,14	3,47 ± 0,09
Zakres wartości referencyjnych dla osocza ludzkiego		31,4 ÷ 39,25 ÷ 47,10	10,3 ÷ 12,9 ÷ 15,5	11,8 ÷ 13,8 ÷ 15,8	2,72 ÷ 3,40 ÷ 4,08

Tabela 3. Wyniki badań in vitro wskaźnika czasu rekalcynacji dla próby kontrolnej i warstw z modyfikowanych hemostatycznie nanowłókien celulozowych

Wskaźnik		Czas krzepnięcia <i>s</i>	Skrócenie czasu krzepnięcia w stosunku do kontroli %
Próba	Rodzaj nośnika		
Udział modyfikatora			
7% C ₇ H ₆ BiO ₆	Dzianina PES	312,00 ± 15,87	21
		283,00 ± 17,86	28
		281 ± 13,13	29
		192 ± 13,39	51
	Pianka PU	253,00 ± 13,95	36
30% C ₇ H ₆ BiO ₆		188,00 ± 18,75	52
Próba kontrolna		396,00 ± 16,01	-

Na podstawie otrzymanych wartości osoczowych wskaźników układu krzepnięcia krwi (tabela 1 i 2) obserwuje się, że dla badanych materiałów czas częściowej tromboplastyny po aktywacji osocza krwi („APTT”) był wydłużony zarówno dla warstw z modyfikowanych hemostatycznie nanowłókien celulozowych, jak i nośników tekstylnych, które zastosowano w procesie ich formowania. Wartości wskaźników czasu protrombinowego („PT”), czasu trombinowego („TT”) i stężenia fibrynogenu („Fb”) były natomiast porównywalne z wartościami otrzymanymi w grupie kontrolnej. Wyniki badań czasu rekalcynacji dla warstw z modyfikowanych galusanem bizmutu warstw z nanowłókien celulozowych wykazały znaczne skrócenie czasu krzepnięcia krwi w odniesieniu do próby kontrolnej (tabela 3). Dla przeprowadzonych prób modyfikacji hemostatycznej na nanowłókien celulozowych nie obserwuje się istotnego wpływu udziału galusanu bizmutu (7% i 30% w stosunku do masy celulozy w roztworze przedzalnicy celulozy w NMMO) na otrzymane wyniki badań.

4. Podsumowanie

W ramach przeprowadzonych badań dla zmodyfikowanych hemostatycznie warstw z nanowłókien celulozowych i nośników tekstylnych, zastosowanych do ich wytworzenia w procesie elektroprzędzenia metodą NMMO, oznaczono wskaźniki osoczowego układu krzepnięcia, stężenia fibrynogenu i czasu krzepnięcia krwi po rekalcynacji (uwapnieniu). Aktywację osoczowego układu krzepnięcia, zależnego od czynników kontaktu (układ wewnątrzpochodny) określono testem „APTT”, natomiast aktywację krzepnięcia, zależną od tromboplastyny tkankowej (układ zewnątrzpochodny), oceniono w oparciu o test „PT”. Aktywację krzepnięcia, zależną od czynników kontaktu oraz układu zależnego od tromboplastyny tkankowej oceniono testem „TT”, który wyznacza konwersję fibrynogenu w fibrynę i zależy od ilości fibrynogenu. Prawidłowa krew cytrynianowa (tzw. „pełna krew (CPD)”) zawiera wszystkie składniki krzepnięcia (z wyjątkiem jonów wapniowych) oraz krwinki płytkowe, pełniące główną rolę w procesie krzepnięcia. Po dodaniu chlorku wapnia następuje aktywacja układu krzepnięcia, zależnego od czynników kontaktu, co prowadzi do konwersji fibrynogenu w fibrynę i przyspieszenia procesu krzepnięcia krwi, co wykazano w badaniach czasu rekalcynacji krwi.

Wyniki z przeprowadzonych badań wykazały, że oceniane próby modyfikowanych hemostatycznie nanowłókien celulozowych przyspieszają proces krzepnięcia krwi i powodują aktywację w wewnątrzpochodnym układzie (bez wpływu na układ zewnątrzpochodny), wartości czasu trombinowego i stężenia fibrynogenu. Stwierdzone zmiany wartości określonych parametrów nie przekroczyły zakresu wartości referencyjnych, co ma znaczenie diagnostyczne i świadczy o tym, że podczas kontaktu ocenianych prób z krwią proces formowania się skrzepu nastąpi bez znacznego zużycia składników osocznego układu krzepnięcia.

Literatura:

1. M. Nowacki i inni: *Nowoczesne biomateriały jako opatrunki hemostatyczne w chirurgii oszczędzającej miąższ nerki – model zwierzęcy. Doniesienie wstępne*. Polim. Med. 2012, 42, 1, s. 35–43.
2. J. Czapla, J. H. Skalski: *Zaburzenia hemostazy w kardiochirurgii*. Kardiochirurgia dziecięca. WN "Śląsk" pod redakcją naukową prof. Janusza H. Skalskiego i prof. Zbigniewa Religi, Katowice 2003, rozdz. 18, s. 296 – 309.
3. B. Sokołowska: *Reperytorium z fizjologii hemostazy*. Acta Haematologica Polonica 2010, 41, Nr 2, s. 245–252.
4. PN-EN ISO 10993-4:2009. *Biologiczna ocena wyrobów medycznych. Część 4: Wybór badań dla interakcji z krwią*.
5. ASTM F 756-00 (2000). *Standard practice for assessment of hemolytic properties of materials*.
6. M. Szymonowicz i inni: *Badania działania hemolitycznego wybranych materiałów węglowych*. Inżynieria Biomateriałów, 77-80, (2008), s. 21-22.
7. B. Sokołowska: *Nowa koncepcja kaskady krzepnięcia krwi*. (Klinika Hematoonkologii i Transplantacji Szpiku UM w Lublinie). Zamojskie Studia i Materiały. Fizjoterapia. Zeszyt 1 (34). Zamość 2011.
8. P. Kulpiński: *Process for the production of nanofibres*. Zgłoszenie patentowe nr EP 1591569 B1 z dn. 16.09.2009r. Katedra Włókien Sztucznych PŁ.
9. P. Kulpiński i inni: *Sposób wytwarzania nanowłókien*. Zgłoszenie patentowe nr P – 367 600 z dn. 30.04.2004r. Katedra Włókien Sztucznych PŁ.
10. A. Pinar, R. Koźmińska, I. Oleksiewicz: *Nanowłókna celulozowe o właściwościach hemostatycznych*. Materiały konferencyjne. XXVIII Seminarium Polskich Chemików Kolorystów. 26 – 28.09.2012r. Szczyrk.
11. Projekt badawczy Nr NN 507 379 135 pn. *Nanowłókna celulozowe przydatne do zastosowań medycznych*". Instytut Włókiennictwa, 2008 – 2011.
12. A. Pinar (IW), R. Koźmińska (IW), B. Świdorski (IW), B. Łaskiewicz (PŁ) i P. Kulpiński: *Nośnik tekstylny dla nanowłókien celulozowych zwłaszcza na opatrunki*. Zgłoszenie patentowe Nr P. 396 907 z dnia 07.11.2011r. Instytut Włókiennictwa.
13. A. Pinar, R. Koźmińska: *Nośnik tekstylny do zastosowania w procesie elektroprzędzenia nanowłókien celulozowych*. Materiały konferencyjne. X Międzynarodowe Sympozjum Naukowo – Techniczne. Kroczyce, 24.-25.05.2012r.
14. PN-EN ISO 10993-12:2005: *Biologiczna ocena wyrobów medycznych. Część 12: Przygotowanie próbek i materiałów odniesienia*.
15. M. Szymonowicz, E. Braniewicz, K. Fabiś: *Badania właściwości hemostatycznych nanowłókien celulozowych do zastosowań medycznych*. Sprawozdanie z badań dla Instytutu Włókiennictwa, czerwiec 2011. Zakład Chirurgii Eksperymentalnej i Badania Biomateriałów Akademii Medycznej we Wrocławiu.
16. Instrukcja obsługi koagulometru Coag Chrom 3003 (CC-3003). Bio-Ksel, Grudziądz 2005, s.1-20.
17. Szymonowicz M., Kratochwil J, Rutowski R., Staniszevska-Kuś J., Paluch D.: *Evaluation of the influence of topical haemostatics materials on coagulation and Fibrinolysis parameters*. Engineering of Biomaterials 1999, 7, 8, s. 45-52.

