

STOWARZYSZENIE POLSKICH CHEMIKÓW KOLORYSTÓW

FUNDACJA ROZWOJU POLSKIEJ KOLORYSTYKI

XXXII SEMINARIUM

POLSKICH KOLORYSTÓW

160 lat
stosowania barwników
w technologiach włókienniczych

ZAKOPANE - KOŚCIELISKO

28.09. - 30.09.2016 r.

STOWARZYSZENIE POLSKICH CHEMIKÓW KOLORYSTÓW

FUNDACJA ROZWOJU POLSKIEJ KOLORYSTYKI

XXXII SEMINARIUM

POLSKICH KOLORYSTÓW

160 lat
stosowania barwników
w technologiach włókienniczych

ZAKOPANE - KOŚCIELISKO

28.09. - 30.09.2016 r.

Copyright© 2016 by Fundacja Rozwoju Polskiej Kolorystyki

Wszystkie prawa zastrzeżone

Wydawca: Fundacja Rozwoju Polskiej Kolorystyki

Plac Komuny Paryskiej 5a, 90-007 Łódź

Druk i oprawa:

PIKTOR Szlaski i Sobczak Spółka Jawna

93-231, Łódź, ul. Tomaszowska 27

ISBN 978-83-927176-8-3

Komitet naukowy:

dr inż. Kazimierz Blus

prof. dr hab. inż. Wojciech Czajkowski

dr inż. Bogumił Gajdzicki

dr hab. inż. Jadwiga Sójka-Ledakowicz prof. IW

prof. dr hab. inż. Jerzy Szadowski

doc. dr inż. Włodzimierz Szczepaniak

Komitet organizacyjny XXXII Seminarium

Teresa Basińska

Włodzimierz Dominikowski

Bogumił Gajdzicki

Alicja Kawiorska

Stanisław Pruś

Rada Stowarzyszenia Polskich Chemików Kolorystów

Bogumił Gajdzicki - prezes Stowarzyszenia Polskich Chemików Kolorystów

Jadwiga Sójka-Ledakowicz - wiceprezes SPChK

Stanisław Pruś - wiceprezes SPChK

Wojciech Czajkowski - wiceprezes SPChK

Alicja Kawiorska - sekretarz SPChK

Joanna Szkiela - sekretarz SPChK

Zenon Grabarczyk - skarbnik SPChK

Teresa Basińska - członek Rady SPChK

Kazimierz Blus - członek Rady SPChK

Elżbieta Duńska - członek Rady SPChK

Joanna Lewartowska - członek Rady SPChK

Aleksandra Markowska - członek Rady SPChK

Izabela Oleksiewicz - członek Rady SPChK

Komisja Rewizyjna SPChK

Włodzimierz Dominikowski - przewodniczący

Lucjan Szuster – zastępca przewodniczącego

Krystyna Chrzanowska - sekretarz

Zarząd Fundacji Rozwoju Polskiej Kolorystyki

Włodzimierz Dominikowski - prezes

Włodzimierz Szczepaniak – wiceprezes

Jerzy Szczeciński – skarbnik

Teresa Basińska – sekretarz

Alicja Kawiorska – sekretarz

Izabela Oleksiewicz – członek

Spis treści:

1. Początki przemysłu barwników syntetycznych <i>prof. dr. hab. inż. Wojciech Czajkowski</i>	7
2. Aplikacja barwników reaktywnych asortymentu Drimaren HF na włókna celulozowe. <i>mgr inż. Kinga Muszyńska, dr inż. Kazimierz Blus</i>	15
3. Spray drying and microencapsulation of acid dyestuff <i>Adam Vojtovic, Michal Cerny, Ladislav Burgert, Petra Bayerova</i>	31
4. Multifunctional coating and laminating machines – advantages of diversity <i>Francesco Miotti, MATHIS AG Switzerland</i>	33
5. Metoda badawcza do oznaczania permetryny w tekstyliach techniką chromatograficzną <i>mgr inż. Aleksandra Łaciak, Agnieszka Kołodziejczak, mgr inż. Rafał Milala, dr inż. Anna Pinar</i>	35
6. Barwienie wyrobów włókienniczych we fluidzie ditlenku węgla. Oczekiwania i fakty <i>dr inż. Kazimierz Blus</i>	45
7. Możliwości ograniczenia niekorzystnych „skutków ubocznych” procesów apreturowania tkanin <i>dr inż. Waldemar Machnowski</i>	61
8. Metody zdobienia wyrobów włókienniczych <i>mgr inż. Zenon Grabarczyk</i>	71
9. Kształtowanie funkcji higienicznych w procesie wykończenia dzianin o konstrukcji warstwowej <i>dr inż. Anna Pinar, mgr inż. Izabela Oleksiewicz, mgr inż. Romualda Koźmińska, mgr inż. Agnieszka Walak</i>	101
10. Barwniki spożywcze <i>mgr inż. Małgorzata Krępska</i>	113
11. Hydrofilizacja poliestru <i>mgr inż. Stanisław Prus</i>	119
12. Technologia barwienia barwnikami reaktywnymi <i>dr inż. Bogumił Gajdzicki</i>	125
Informacja Fundacji Rozwoju Polskiej Kolorystyki o materiałach do badań i oceny odporności wybarwień	140

Początki przemysłu barwników syntetycznych

Wojciech Czajkowski

Stowarzyszenie Polskich Chemików Kolorystów

Ludzkość od zarania swojej historii stosowała substancje barwiące. Malowidła jaskiniowe sprzed kilkudziesięciu tysięcy lat wykonywane były przy pomocy pigmentów mineralnych. Wyroby z tkanin, w przypadku których stosowano barwniki naturalne pochodzenia roślinnego i zwierzęcego nie były aż tak trwałe, ale ich zachowane próbki sprzed 4000-5000 lat, pochodzące ze starożytnego Egiptu i Indii, pozwoliły zidentyfikować takie produkty jak pozyskiwana z korzeni marzanny barwiarskiej Czerwień Turecka czy błękitne indygo wyodrębniane z łodyg i liści szeregu roślin z rodziny *indigofera*.

Przełom w dziedzinie stosowania barwników został dokonany przed 160 laty, kiedy to William Henry Perkin (1838-1907) przypadkowo otrzymał pierwszy w historii barwnik syntetyczny. Odkrycie Perkina było możliwe dzięki zwiększonemu w tym okresie zainteresowaniu naukami ścisłymi, zwłaszcza początkami chemii organicznej. Duże osiągnięcia w tej dziedzinie uzyskali wcześniej naukowcy niemieccy prowadząc prace badawcze polegające na analizie rozmaitych produktów naturalnych oraz smoły otrzymywanej podczas suchej destylacji drewna i węgla. Wśród nich postacią, która znacznie przyczyniła się do rozwoju chemii barwników był August Wilhelm Hofmann, uczeń innego znanego chemika Justusa von Liebiga.

Pierwsze prace Hofmanna polegały na badaniu zasad organicznych obecnych w smole węglowej. Między innymi wykazał, że otrzymana podczas rozkładu indyga anilina (nazwana tak od hiszpańskiej nazwy indyga – *anil* [Fritsche]) jest identyczna z wydzielonym ze smoły węglowej *kyanolem* oraz *benzidamem* otrzymanym przez Zinina w wyniku redukcji nitrobenzenu. Do historii chemii Hofmann przeszedł jako odkrywca wielu nowych reakcji znanych obecnie jako *przegrupowanie Hofmanna* czy *eliminacja Hofmanna*, szeregu nowych substancji organicznych, a także jako autor, który pierwszy użył terminu “synteza chemiczna” [1].

W roku 1845 książę Albert, mąż brytyjskiej królowej Wiktorii pochodzący z jednego z księstw niemieckich (Sachsen-Coburg-Gotha), planując otwarcie szkoły chemii doświadczalnej w Londynie odwiedził swój macierzysty uniwersytet w Bonn. Poprosił tam o radę Justusa Liebiga, który na kierownika takiej placówki zarekomendował mu swojego asystenta Hofmanna. Do powstałej w tym samym roku Royal College of Chemistry przyjęto 26 studentów.



Rys. 1. August Wilhelm Hofmann.

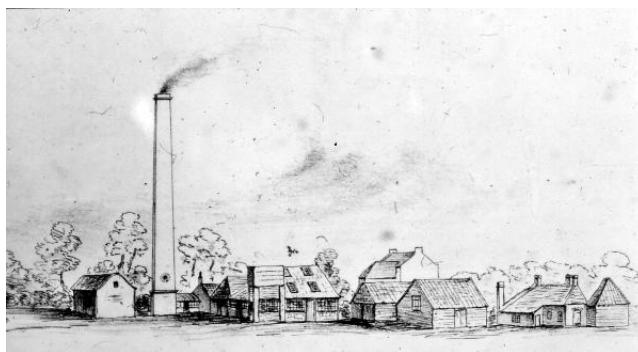
Osiem lat później, w roku 1853, w Royal College of Chemistry rozpoczął swoje studia piętnastoletni wówczas Wiliam Perkin. Po ukończeniu kursu wstępnego bez powodzenia próbował dokonać syntezy aminopochodnych antracenu. Kolejnym kierunkiem jego pracy były badania

nad aminami szeregu benzenu i naftalenu, gdyż uważano, że przy wykorzystaniu tych substancji można będzie otrzymać syntetyczną chininę. W czasie ferii wielkanocnych, w roku 1856, kontynuował swoje eksperymenty w małym laboratorium znajdującym się w domu jego rodziców, prowadząc utlenianie allilololuidyny za pomocą dichromianu sodowego. Ponieważ próba się nie powiodła powtórzył ją stosując tym razem jako substrat anilinę. Produktem reakcji był czarny osad, który częściowo rozpuszczał się w alkoholu barwiąc go na fioletowo. Zabarwianiu ulegały także próbki tkanin, a uzyskane wybarwienia wykazywały odporność na działanie wody i światła. Perkin wysłał próbkę barwnika do znanej szkockiej farbiarni braci Pullar oraz przezornie opatentował swój wynalazek. Gdy w styczniu 1857 roku londyński farbiarz jedwabiu Thomas Keith stwierdził doskonale właściwości nowego barwnika zachęcony tym rezultatem Perkin wraz z ojcem i bratem wybudował w Greenford Green na przedmieściach Londynu małą fabryczkę. Pierwsza partia gotowego produktu została przesłana do farbiarni Keitha.



Rys. 2. Wiliam Henry Perkin w wieku 22 lat [2].

Początkowo zainteresowanie barwnikiem było niewielkie, jako że nadawał się on tylko do farbowania jedwabiu. Próby zastosowania go do druku perkali bawełnianych nie dawały pozytywnych rezultatów. Szczęśliwie dla producentów kolor fioletowy stał się modny w Paryżu i Londynie w związku z wprowadzeniem na rynek przez pewną firmę z Lyonu nowego, pożytkowanego z porostów jaskrawego i trwałego fioletowego barwnika (*Purpura francuska*). Perkinowi, równolegle ze wspomnianym wcześniej Robertem Pullarem udało się w końcu opracować odpowiednią zaprawę umożliwiającą zastosowanie nowo odkrytego barwnika do druku bawełny. W roku 1859 produkt ten, sprzedawany pod zapożyczoną od słynnego w starożytności barwnika nazwą **Purpura Tyryjska**, osiągnął sukces komercyjny.



Rys. 3. Fabryka Perkina w 1858 roku [2].

Do produkcji nowego barwnika, znanego także jako purpura anilinowa, niezbędne były znaczące ilości aniliny wytwarzanej poprzez nitrowanie benzenu pozyskiwanego z destylacji smoły węglowej, a następnie redukcji utworzonego nitrobenzenu. Początkowo do tego celu stosowano aparaturę szklaną, a później żelazne reaktory z ręcznym mieszadłem.

W omawianym czasie nie było międzynarodowych porozumień dotyczących prawa autorskiego, a zgłoszenie patentowe Perkina we Francji zostało odrzucone ze względu na usterki formalne. Wyszpecjalizowani w barwieniu jedwabiu farbiarze z Lyonu szybko sami rozpoczęli wytwarzanie purpury anilinowej na znaczącą skalę podobnie jak inne firmy francuskie i niemieckie. Popularność nowego barwnika na rynku francuskim i europejskim sprawiła, że wkrótce stał się bardziej znany jako **moweina** od francuskiej nazwy kwiatów malwy.

Odkrycie Perkina sprawiło, że prace nad syntezą barwników nabrały niezwykłego przyspieszenia. Francois Verguin z firmy Renard (Lyon) stosując do utleniania aniliny chlorek cyny zamiast dichromianu potasu otrzymał nowy jaskrawoczerwony barwnik – **fuksynę**. Trzy lata wcześniej ogrzewając w zatopionej rurze anilinę z chlorkiem etylenu ten sam barwnik otrzymał pracujący w Dorpacie polski chemik Jakub Natanson, ale poza publikacją otrzymanych wyników nie dostrzegł w tej reakcji potencjalnych korzyści praktycznych. W styczniu 1860 roku fuksynę niezależnie od siebie otrzymało dwóch chemików angielskich (byłych uczniów Hofmanna) stosując jako utleniacz kwas arsenowy. W tym samym roku Girard i de Laire podczas syntezy fuksyny odkryli trzeci barwnik – **błękit anilinowy**. Okazało się, że najlepszą metodą jego wytwarzania jest ogrzewanie fuksyny z aniliną. Produkcji błękitu podjęła się francuska firma Renard udzielając licencji brytyjskiej spółce Simpson, Maule & Nicholson (także byli studenci Hofmanna). Hofmann był konsultantem naukowym obydwu firm i na ich prośbę podjął się próby ustalenia budowy barwników dochodząc w efekcie do wniosku, że błękit anilinowy jest trifenyłową pochodną fuksyny. Stworzyło to możliwość otrzymania dalszych barwników poprzez inny typ podstawienia grup aminowych. W wyniku alkilowania fuksyny Hofmann otrzymał kilka jaskrawych fioletów znanych jako **fioletry Hofmanna**, które po roku 1864 zaczęły wypierać z rynku moweinę. Późniejsze prace Hofmanna wykazały, że żadnego z wymienionych wyżej barwników nie można otrzymać stosując czystą anilinę. Konieczna jest obecność toluidyn, które zawarte były w początkowych partiach tego surowca. Aby zmniejszyć ilość toksycznych odpadów kwasu arsenowego zaczęto stosować procesy alkilowania i arylowania aniliny przed końcową reakcją utleniania. Użycie łagodniejszych utleniaczy umożliwiło syntezę kolejnych barwników zasadowych (żółcienie, brunaty, zielenie). Niemiecki chemik Heinrich Caro, pracujący dla angielskiej firmy Roberts, Dayle & Co z Manchesteru, stosując jako utleniacz w procesie syntezy moweiny sole miedzi zaobserwował, że ubocznie w tej reakcji powstaje **czerń anilinowa**. Barwnik ten został odkryty wcześniej w 1859 roku przez Johna Lightfoota, ale jego wytwarzanie bezpośrednio na włóknie podczas druku bawełny było ograniczone ze względu na silnie korodujące działanie mieszaniny anilina - utleniacz. Zastosowanie do tego procesu nierozpuszczalnych soli miedzi przez francuskiego farbiarza Charlesa Lautha (1864) spowodowało niezwykły wzrost popularności tego procesu barwienia.

Mimo zwiększonego zapotrzebowania na anilinę, w wyniku dużej konkurencji pomiędzy jej wytwórcami, licznymi usprawnieniami wprowadzonymi do procesu jej syntezy oraz zwiększeniem skali produkcji, cena tego półproduktu spadła dziesięciokrotnie w porównaniu do roku 1860.

W roku 1865 rynek produkcji barwników zdominowany był przez konkurujące ze sobą firmy angielskie i francuskie, które kontrolowały około 90% rynku. W Anglii często walczyły one o swoje prawa autorskie na drodze sądowej. We Francji praktyczny monopol na wytwarzanie barwników anilinowych, jak je potocznie nazywano (określenie to dotyczące wszystkich barwników syntetycznych do tej pory niekiedy błędnie pojawia się w mediach), miała firma Renard przemianowana później na Societe La Fuchsine. Ponieważ w dalszym ciągu nie było żadnych porozumień międzynarodowych dotyczących prawa patentowego, to wkrótce w pań-

stwach niemieckich i Szwajcarii zaczęły pojawiać się wytwórnie barwników kopiujące procesy wytwarzania moweiny i innych barwników anilinowych. W roku 1863 powstały znane obecnie firmy Hoechst (Meister, Lucius & Co) oraz Friedrich Bayer & Co. Utworzona w Mannheim w roku 1861 przez braci Clemm firma przekształciła się w roku 1865 w Badische Anilin & Soda Fabrik (BASF). Znane do dzisiaj firmy szwajcarskie, takie jak CIBA (Gesellschaft für Chemische Industrie Basel) czy Geigy, zostały utworzone w roku 1862 przez emigrantów z Francji w celu ominięcia monopolu La Fuchsine.

Okres kolejnych pięciu lat przyniósł istotne zmiany w syntezie barwników. Fryderyk Kekule podał pierścieniowy wzór benzenu zmieniając przez to dotychczasowy pogląd na budowę związków aromatycznych. August Hofmann po otrzymaniu propozycji objęcia katedr chemii na uniwersytetach w Bonn i Berlinie zdecydował się na Berlin zostając profesorem chemii i kierownikiem laboratorium chemicznego tej uczelni. W rodzinne strony wrócili też inni niemieccy chemicy. Pracujący w Manchesterze Karol Martius wziął udział w tworzeniu firmy półproduktów barwnikarskich koło Berlina, a potem przeszedł do powstającej firmy AGFA. Heinrich Caro został zastępcą dyrektora technicznego w firmie BASF. Zachęcenie dotychczasowymi rezultatami chemicy rozpoczęli próby nad możliwością syntezy alizaryny.

Alizaryna, główny komponent jednego z dwóch najważniejszych barwników naturalnych – **Czerwieni Tureckiej**, była jednym z najczęściej stosowanych barwników naturalnych. Początkowo przypuszczano, że podobnie jak anilina, alizaryna jest pochodną jednego ze składników smoły węglowej – naftalenu. Przełomowe badania nad potwierdzeniem jej struktury wykonali w roku 1867 na Politechnice Berlińskiej asystenci Adolfa Baeyera: Carl Graebe i A. Liebermann, wykazując, że jest to pochodna antrachinonu, mianowicie 1,2-dihydroksyantrachinon. Zaproponowana przez nich metoda syntezy, polegająca na bromowaniu antrachinonu i alkalicznym stapianiu otrzymanego produktu, została zakupiona przez firmę BASF. Była jednak zbyt droga, aby wdrożyć ją na skalę przemysłową. Rok później opracowano tańszą metodę alkalicznego stapiania antrachinonu chlorowanego (Perkin) lub sulfonowanego (Perkin i Caro niezależnie od siebie). BASF, dla której pracował Caro w procedurze ubiegania się o prawo patentowe w Londynie, ubiegła Perkinsa o jeden dzień. Ponieważ pruski urząd patentowy odmówił firmie BASF udzielenia patentu obydwie strony musiały dojść do porozumienia. Perkin, który już wcześniej opracował tę syntezę na skalę przemysłową mógł sprzedawać alizarynę w Wielkiej Brytanii, a BASF uzyskała prawa sprzedaży na resztę świata. Warunkiem było dzielenie się z tą firmą informacjami technicznymi dotyczącymi szczegółów całego procesu, który obejmował, między innymi wyodrębnianie antracenu z produktów destylacji smoły węglowej, utlenianie go do antrachinonu, chlorowanie lub sulfonowanie, a następnie stapianie alkaliczne. Zasługą Perkinsa było, że jako pierwszy rozdzielił sposób wytwarzania barwników na pojedyncze procesy jednostkowe (chlorowanie, sulfonowanie, stapianie) i operacje jednostkowe (ekstrakcja, filtracja, suszenie itp.), projektując jednocześnie odpowiednią aparaturę do każdej z tych operacji. W roku 1869 jego firma jako pierwsza wyprodukowała jedną tonę alizaryny, a rok później już 40 t. Roczne zużycie marzanny barwierskiej oceniano w tym czasie na 70000 t, co odpowiadało około 1300 t alizaryny [3].

Syntetyczna alizaryna przewyższała produkt naturalny większą zawartością substancji barwnej, dając bardziej czyste odcienie i umożliwiając skrócenie procesu barwienia z kilku tygodni do kilku dni. W wyniku rezygnacji przez farbiarzy ze stosowania produktu naturalnego w ciągu 10 lat powierzchnia upraw marzanny we Francji spadła o 98% [3].

Pomimo wielkiego wkładu Perkinsa w opracowanie technologii wytwarzania alizaryny z rywalizacji nad jej produkcją zwycięsko wyszły firmy niemieckie. Ich sukces wynikał z lepszego zrozumienia mechanizmu prowadzonych reakcji chemicznych i ciągłego ulepszania stosowanego procesu syntezy. Podjęcie produkcji na dużą skalę w kilku zakładach przemysłowych stworzyło im możliwość kontroli rynku światowego. Okazało się, że najlepszą jakościowo alizarynę o fioletowym odcieniu otrzymuje się w wyniku alkalicznego stapiania kwasu antrachino-

nomonosulfonowego. Proces Perkina dawał mieszaninę kwasów disulfonowych, z których po stapianiu powstawał głównie czerwony trihydroksyantrachinon (antrapurpuryna). W roku 1873 fabryka Perkina wytwarzała około 400 t alizaryny, podczas gdy firma BASF 1000 t. Rok później Perkinowie wobec coraz silniejszej konkurencji sprzedali swoją fabrykę, która po kilkakrotnej zmianie właścicieli stała się w roku 1931 częścią ICI, późniejszej firmy Zeneca.

Opracowanie syntezy alizaryny przyniosło dodatkowe korzyści, ponieważ umożliwiło wykorzystanie nowego układu chromoforowego – antrachinonu do syntezy innych barwników zaprawowych (oranże, bordo, błękity, zieleń, brunat). Jak wiadomo barwniki antrachinonowe o odmiennej budowie nadal są stosowane w praktyce.

W roku 1873 firmy niemieckie kontrolowały około 50% rynku produkcji barwników przy 17-18% udziale firm brytyjskich i takim samym francuskich oraz 15% firm szwajcarskich. W kolejnych latach zarysowała się jeszcze większa przewaga firm niemieckich. Było to zasługą dobrego szkolnictwa wyższego zapewniającego stały dopływ kadry naukowej, a także konkurencji pomiędzy poszczególnymi placówkami w prowadzonych badaniach naukowych. Szybko zostały nawiązane bezpośrednie kontakty pomiędzy uczelniami a zakładami przemysłowymi, co w dużym stopniu było zasługą dyrektora technicznego BASF Heinricha Caro, który współdziałał przy pracach badawczych nad alizaryną, barwnikami ftaleinowymi (eozyna - Baeyer) i barwnikami azowymi (wraz z Martiusem i Hofmanem). Zapoczątkowano organizację własnych placówek badawczo-technologicznych. Rozwojowi przemysłu barwników sprzyjała lokalizacja fabryk, spośród których prawie wszystkie położone były nad Renem zapewniającym dopływ surowców pochodzących z przemysłu koksowniczego oraz transport gotowych wyrobów. Z takiej samej lokalizacji korzystały także szybko rozwijające się firmy szwajcarskie.

W przemyśle angielskim pojawiły się braki odpowiedniej kadry fachowej, a co za tym idzie nastąpiła stagnacja w dziedzinie ukierunkowanych badań naukowych. Nie było też większego zainteresowania tym typem działalności przemysłowej ze strony rządu, a dotychczasowe, korzystne wyniki handlowe zniechęcały do zmiany czy modernizacji stosowanych technologii. Anglia posiadała duże plantacje indyga w swoich koloniach, więc chemicy angielscy po ustaleniu budowy tego barwnika przez Adolfa Baeyera w roku 1870 nie włączyli się w prace badawcze nad jego syntezą. Indygo syntetyczne szybko wyparło produkt naturalny, a odkryte, niejako przy okazji, barwniki kadziowe przysporzyły dodatkowych korzyści firmom niemieckim i szwajcarskim.

Francja po przegranej w roku 1871 wojnie z Prusami utraciła Alzację – poważny ośrodek drukarstwa włókienniczego i źródło zbytu wielu swoich barwników. Podobnie jak w Anglii także w tym kraju brakowało wykwalifikowanych specjalistów z zakresu chemii.

Przed rokiem 1900 fabryki barwników syntetycznych powstały w wielu innych krajach, mianowicie w Stanach Zjednoczonych i Rosji a w roku 1894 na ziemiach polskich fabryka w Zgierzu.



Rys. 4. Zakłady BASF w Ludwigshafen około roku 1900 [2].

Przy porównaniu asortymentu barwników produkowanych w ostatnich latach XIX wieku ze stosowanymi obecnie widoczne są znaczne różnice w budowie chemicznej jak i właściwościach użytkowych.

Przez pierwsze dziesięciolecia produkcja barwników syntetycznych obejmowała głównie barwniki „anilinowe” (moweinę, fuksynę i inne) oraz barwniki antrachinonowe. Jak powszechnie ocenia się ponad 70% wytwarzanych obecnie organicznych środków barwiących to barwniki azowe, które w omawianym okresie nie należały do powszechnie stosowanych. Po odkryciu przez Paula Griesa w roku 1858 reakcji diazowania Karol Martius korzystając z tej metody otrzymał co prawda dwa zasadowe brunaty (1863), ale nie znano ich budowy. Dopiero sugestia Kekulego, że w strukturze tych substancji dwa atomy azotu mogą łączyć pierścienie aromatyczne oraz synteza pierwszego, „prawdziwego” barwnika azowego – zasadowej chryzoidyny (1875 Caro i Witt) zapoczątkowały rozwój tej grupy. Teoretyczne prace Hofmanna i Witta pozwoliły wyjaśnić mechanizm reakcji diazowania i sprzęgania umożliwiając niemal nieograniczone możliwości syntezy barwników azowych. Pod koniec XIX wieku pojawiły się jeszcze barwniki siarkowe (*Cachou de Laval* 1873, *Czerń Vidala* 1893, *Czerń Siarkowa T* 1899) oraz syntetyczne indygo (1897).

Pod względem użytkowym w pierwszym okresie rozwoju przemysłu barwników dominowała produkcja barwników zasadowych. Niektórym z nich po sulfonowaniu próbowano nadać charakter kwasowy. Drugą grupę stanowiły zaprawowe pochodne alizaryny. Po zrozumieniu mechanizmu powstawania barwników azowych pojawiły się pierwsze azowe barwniki kwasowe (Roussin 1877), a następnie, stanowiące przełom w barwieniu bawełny, barwniki bezpośrednie (*Czerwień Kongo* Boettiger 1883) i lodowe (1890). Znaczący postęp w barwieniu włókien bawełnianych nastąpił także po wprowadzeniu do praktyki farbiarskiej wspomnianych wyżej barwników siarkowych i kadziowych (*indygo*, *błękit indantrenowy* 1901).

Zmiany w produkcji i stosowaniu barwników, które zaszły w ciągu kolejnych 100 lat były zarówno wynikiem działań zamierzonych, jak w przypadku barwników metalokompleksowych a także niektórych odkryć, które zostały dokonane przypadkowo (barwniki ftalocyjaninowe). Szereg asortymentów opracowywanych było w miarę pojawiającego się ze strony farbiarzy zapotrzebowania na barwniki do nowych i coraz powszechniej stosowanych włókien sztucznych i syntetycznych. Obecnie według zgodnie panującej opinii barwniki zawieszinowe stały się najważniejszą grupą asortymentową wskutek szybkiego wzrostu produkcji włókien poliestrowych. Za najważniejsze odkrycie w dziedzinie barwników syntetycznych w XX wieku uznaje się z kolei uruchomienie produkcji barwników reaktywnych, które stanowią drugi pod względem tonazowym asortyment użytkowy barwników syntetycznych i najważniejszą grupę stosowaną do barwienia włókien celulozowych. Kolejną, obserwowaną ostatnio tendencją jest coraz większe wykorzystanie pigmentów organicznych w procesach druku i barwienia włókienniczego [4].

Po burzliwym rozwoju przemysłu barwników w Europie i Stanach Zjednoczonych, a po II wojnie Światowej także w Japonii, w ostatnich 25 latach nastąpił w tych rejonach widoczny regres. Ponieważ Chiny i inne kraje azjatyckie stały się największymi producentami tekstyliów przemysł barwników przeniósł się w pobliże miejsc, gdzie na te produkty jest największe zapotrzebowanie. Ocenia się, że Chiny zużywają obecnie 40-45% światowej produkcji barwników, Indie około 10% a pozostałe kraje azjatyckie około 15%, z czego przeważająca ilość produkowana jest na miejscu. Z tych samych powodów przewidywany jest rozwój przemysłu barwników w takich krajach jak Wietnam czy Bangladesz. Chiny i Indie należą jednocześnie do największych eksporterów barwników i półproduktów barwnikarskich do innych krajów. Ceny barwników na początku XXI wieku spadły wskutek ich pewnej nadprodukcji, ale od roku 2010 obserwowany jest ich wzrost cen wynikający ze zwiększonych wymogów ekologicznych. Zarówno w Chinach jak i w Indiach szereg wytwórni barwników i zakładów włókienniczych zostało zamkniętych przez władze jako zbyt uciążliwe dla środowiska lub zbyt energochłonne. Bardziej

restrykcyjne przestrzeganie obowiązującego ustawodawstwa w zakresie ochrony klimatu i przyrody może doprowadzić do upadku wielu małych wytwórni, których ze względów finansowych nie będzie stać na dostosowanie się do stawianych im wymogów.

Według aktualnych przewidywań ekonomistów wzrost produkcji barwników i pigmentów powinien utrzymać się na poziomie około 3% rocznie a wartość tej produkcji w roku 2019 powinna przekroczyć 19 mld dolarów. Największym producentem i użytkownikiem tych produktów będą nadal kraje azjatyckie, które jednocześnie pozostaną największymi producentami wyrobów włókienniczych [5].

Literatura

1. „August Wilhelm von Hofmann” *Wikipedia*
2. P.J.T Morris, A.S.Travis; „A History of International Dyestuff Industry”, *American Dyestuff Reporter*. **81**, No 11 (1992). [wersja internetowa].
3. E.Trepka; „Historia Kolorystyki”, PWN Warszawa 1960 str. 112.
4. W.Czajkowski; „Pigmenty stosowane w procesach druku włókienniczego” XXII Seminarium Stowarzyszenia Polskich Chemików Kolorystów Piechowice 2006.
5. LONDON, July 15, 2015 /PRNewswire/. [źródło internetowe].

Aplikacja barwników reaktywnych asortymentu Drimaren HF na włókna celulozowe

Application of the reactive Drimaren HF dyes on cellulosic fibres

Kinga Muszyńska, Kazimierz Blus

Instytut Technologii Polimerów i Barwników, Politechnika Łódzka

Streszczenie

Przeprowadzono badania spektrofotometryczne i aplikacyjne komercyjnych barwników reaktywnych asortymentu Drimaren HF. Stwierdzono, że w kąpielach farbiarskich zawierających elektrolity barwniki w minimalnym stopniu ulegają agregacji. Barwienie włókien celulozowych przeprowadzono metodą wyciągową w temperaturze 60°C oraz metodą „pad – batch”. Barwniki Drimaren HF charakteryzują się wysokimi współczynnikami wyczerpywania z kąpeli i związania z włóknem celulozowym. Niezależnie od stężenia barwnika na włóknie wybarwienia charakteryzują się zbliżonym odcieniem.

Summary

Spectrometric and application properties of reactive dyes Drimaren HF on the cellulose fibers were studied. It was confirmed that dyes Drimaren HF in the dyebatch contain electrolytes in minimum degree create aggregates. The reactive dyes were applied on cellulose fibers by exhaustion method at 60 °C and „pad – batch” method. The dyes Drimaren HF own degrees of exhaustion above 90 percentage and coefficients dye fixation 86 – 94 percentage. The hue of dyeing on cellulose fibers is independent of concentration dyes on the cellulose fibers.

1. Wstęp

Barwniki reaktywne to obecnie rozwijająca się dynamicznie, najistotniejsza użytkowa grupa barwników syntetycznych stosowana do barwienia włókien celulozowych, akceptowana przez konsumentów. Zaletą tego typu barwników jest możliwość uzyskania szerokiej palety barw o żywych odcieniach i dobrych, spełniających współczesne kryteria odporności na działanie czynników mokrych, przewyższając pod tym względem barwniki bezpośrednie niepoddane utrwaleniu.

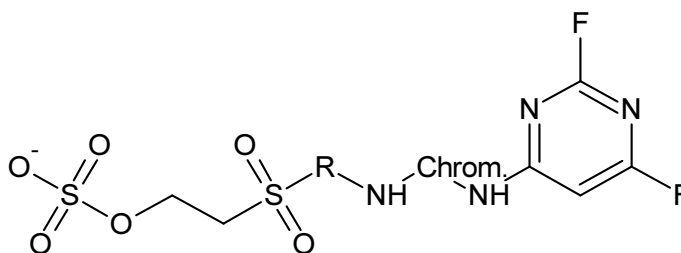
Barwienie włókien celulozowych barwnikami reaktywnymi prowadzi się dwuetapowo, głównie metodami wyciągowymi. W pierwszym etapie w środowisku wodnym o pH zbliżonym do obojętnego z kąpeli zawierającej elektrolity (chlorek lub siarczan sodowy) barwniki reaktywne są absorbowane przez włókno celulozowe. Pomiędzy barwnikiem znajdującym się w kąpeli a barwnikiem na włóknie celulozowym ustala się stan równowagi określany przez współczynnik wyczerpywania z kąpeli. Współczynnik wyczerpywania z kąpeli jest zależny od struktury barwnika, stężenia barwnika i elektrolitu znajdującego się w kąpeli, krotności i temperatury procesu aplikacji oraz rodzaju barwionego włókna (bawełna merceryzowana, wiskoza itp.). W drugim etapie kąpiel barwiarską alkalizuje się do pH 10,5 – 12,0 za pomocą węglanu sodowego, ługu sodowego lub fosforanu trójsodowego w celu związania się barwnika reaktywnego z grupami hydroksylowymi celulozy (jonizacja grup hydroksylowych celulozy, zobojętnienie wydzielającego się kwasu). Barwniki znajdujące się w kąpeli ulegają hydrolizie. Barwniki znajdujące się na włóknie celulozowym głównie reagują z nim oraz w mniejszym stopniu ulegają hydrolizie. Całkowita wydajność procesu barwienia (E) jest przedstawiona równaniem:

$$E [\%] = \frac{W [\%] \cdot Z [\%]}{100\%}$$

gdzie: Z oznacza stopień związania barwnika z włóknem określający procentowe przereagowanie zaadsorbowanego przez włókno barwnika (W)

Zwiększenie ilości układów reaktywnych znajdujących się w cząsteczce barwnika zwiększa współczynnik jego związania z włóknem. Najlepsze z dostępnych na rynku asortymentów barwników reaktywnych przeznaczonych do barwienia metodami wyciągowymi pozwalają uzyskać wartości stopnia związania dochodzące do 80 – 90% przy barwieniu na odcienie średnie.

W Instytucie Technologii Polimerów i Barwników w ramach prac inżynierskich są prowadzone badania aplikacyjne asortymentów barwników reaktywnych pojawiających się na polskim rynku. W 2000 roku firma Clariant wprowadziła na rynek asortyment barwników Drimaren HF zawierający w cząsteczce układ reaktywny 2, 4 – difluoro – 1, 3 – pirymidyny oraz układ β - siarczanoetylosulfonylowy.



Rys. 1. Układ reaktywny 2, 4 – difluoro – 1, 3 – pirymidynowy i β – siarczanoetylosulfonylowy, tzw. Drimaren HF.

Zakres pracy obejmował wyznaczenie współczynników wyczerpywania z kąpeli, związania z włóknem celulozowym oraz obliczenie wydajności procesu barwienia w zależności od stężenia elektrolitu i pH kąpeli. Barwienie włókien celulozowych przeprowadzono klasyczną metodą wyciągową w temperaturze 60°C. Modyfikacją tej metody było dozowanie elektrolitów (NaCl) do kąpeli barwiarzkiej przed barwnikiem. Włókna celulozowe wybarwiono również coraz powszechniej stosowaną metodą „pad – batch” (napawanie włókna w temperaturze pokojowej, kąpiel zawierająca barwnik, alkalia i elektrolit).

Zakres pracy obejmował również badanie dotyczące odporności wybarwień na działanie światła oraz pomiar wybarwionych próbek w układzie CIE Lab w zależności od stężenia barwnika w kąpeli, stężenia elektrolitów oraz ilości i rodzaju alkaliów.

2. Badania barwników Drimaren HF

Badania zostały przeprowadzone na barwnikach:

- Drimaren Yellow HF – CD,
- Drimaren Red HF – 3B,
- Drimaren Navy HF – GN.

W proszkach barwników oznaczono zawartość chlorku sodowego metodą potencjometryczną w obecności elektrody kalomelowej i srebrowej. Procentową zawartość chlorku sodu w barwnikach zestawiono w tabeli 1. Barwniki Drimaren HF poddano analizie chromatograficznej używając bibuły Whatman 3- eluent: pirydyna : 25% amoniak : 1% solanka (1 : 1 : 8 stosunek objętościowy). Analiza chromatograficzna wykazała jednorodność produktów. Wartości współczynników R_f zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Procentowa zawartość chlorku sodu w barwnikach Drimaren HF oraz wartości współczynników R_f

Barwnik	Zawartość NaCl [%]	Wartość R_f
Drimaren Yellow HF	11,24	0,35
Drimaren Red HF	10,77	0,80
Drimaren Navy HF	2,83	0,74

Badane proszki barwników zawierały małe ilości chlorku sodu.

2.1. Badania spektrofotometryczne

Dla stężeń 0,02 g/dm³ wykonano badania spektrofotometryczne oznaczając wartości $\lambda_{\max}$ [nm] dla najwyższej wartości absorbancji właściwej. Pomiary wykonano w wodzie, roztworach solanki od 20 do 80 g/dm³ oraz 50% etanolu. Wyniki przedstawiono w tabelach 2, 3, 4 oraz na rys. 2, 3, 4.

Tabela 2. Właściwości spektrofotometryczne roztworu barwnika Drimaren Yellow HF o stężeniu 0,02 g/dm³.

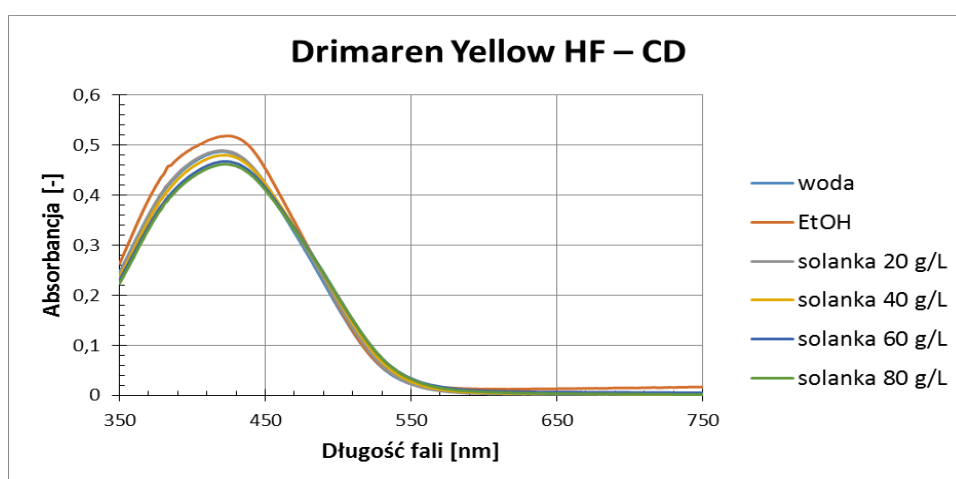
Lp.	Rozpuszczalnik	$\lambda_{\max}$ [nm]	A [dm ³ /g·cm]
1	Woda	420,5	24,3
2	Woda + NaCl 20 g/dm ³	420,8	24,4
3	Woda + NaCl 40 g/dm ³	422,0	24,0
4	Woda + NaCl 60 g/dm ³	421,2	23,4
5	Woda + NaCl 80 g/dm ³	422,1	23,1
6	50% etanol	425,9	25,9

Tabela 3. Właściwości spektrofotometryczne roztworu barwnika Drimaren Red HF o stężeniu 0,02 g/dm³.

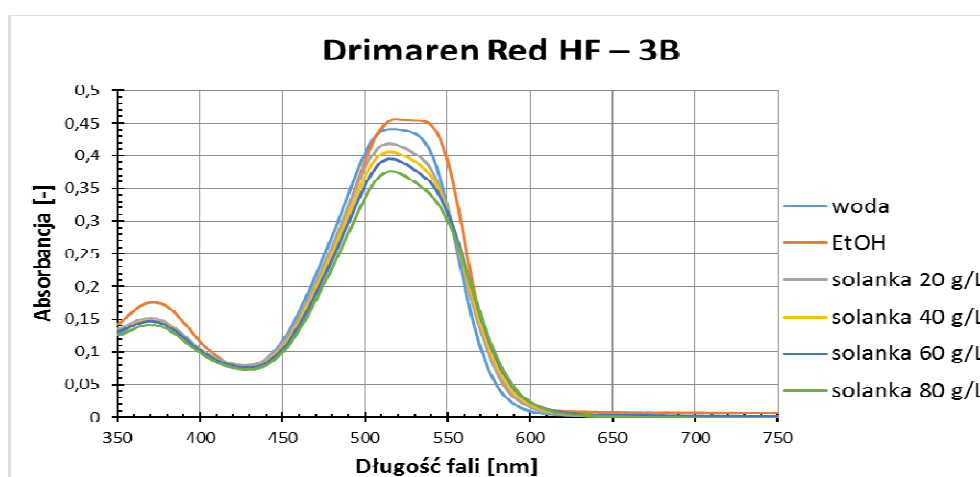
Lp.	Rozpuszczalnik	$\lambda_{\max}$ [nm]	A [dm ³ /g·cm]
1	Woda	517,0	22,0
2	Woda + NaCl 20 g/dm ³	514,4	21,0
3	Woda + NaCl 40 g/dm ³	514,3	20,3
4	Woda + NaCl 60 g/dm ³	514,1	19,7
5	Woda + NaCl 80 g/dm ³	515,6	18,9
6	50% etanol	518,1	22,8

Tabela 4. Właściwości spektrofotometryczne roztworu barwnika Drimaren Navy HF o stężeniu $0,02 \text{ g/dm}^3$.

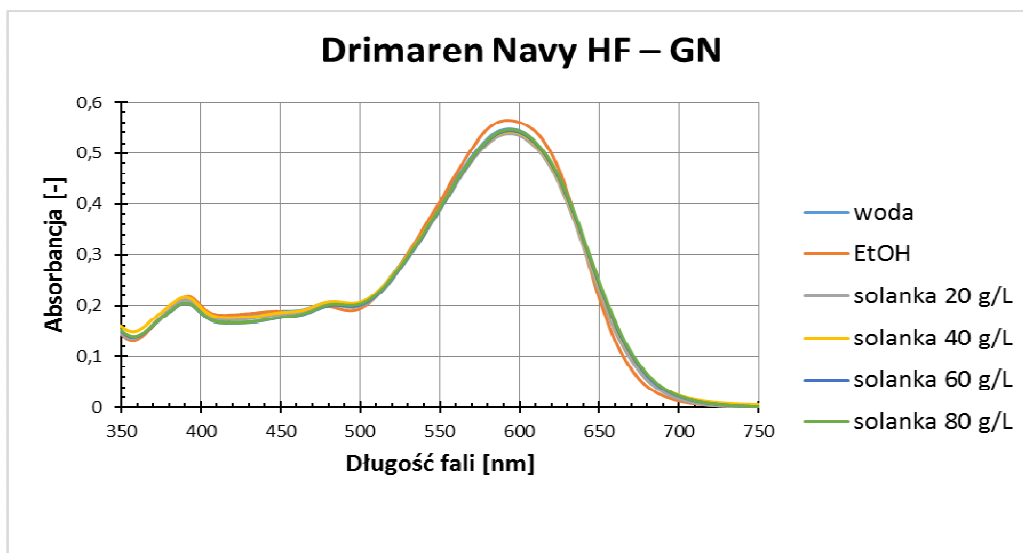
Lp.	Rozpuszczalnik	λ_{max} [nm]	A [$\text{dm}^3/\text{g}\cdot\text{cm}$]
1	Woda	593,7	27,3
2	Woda + NaCl 20 g/dm^3	594,0	26,9
3	Woda + NaCl 40 g/dm^3	593,6	27,1
4	Woda + NaCl 60 g/dm^3	594,0	27,2
5	Woda + NaCl 80 g/dm^3	594,0	27,3
6	50% etanol	592,0	28,3



Rys. 2. Wykres absorpcji barwnika Drimaren Yellow HF – CD ($0,02 \text{ g/dm}^3$) w wodzie, 50% EtOH i roztworach NaCl o stężeniach 20, 40, 60 i 80 g/dm^3 w zakresie promieniowania 350 – 750 nm.



Rys. 3. Wykres absorpcji barwnika Drimaren Red HF – 3B ($0,02 \text{ g/dm}^3$) w wodzie, 50% EtOH i roztworach NaCl o stężeniach 20, 40, 60 i 80 g/dm^3 w zakresie promieniowania 350 – 750 nm.



Rys. 4. Wykres absorpcji barwnika Drimaren Navy HF – GN ($0,02 \text{ g/dm}^3$) w wodzie, 50% EtOH i roztworach NaCl o stężeniach 20, 40, 60 i 80 g/dm^3 w zakresie promieniowania 350 – 750 nm.

Barwnik Drimaren Yellow HF – CD posiada pasmo absorpcji o $\lambda_{\text{max}} = 425,9 \text{ nm}$ w 50% etanolu. W wodzie wartość λ_{max} przesuwają się hipsokromowo do wartości 420,5 nm. W roztworach solanki następuje niewielkie hipsokromowe przesunięcie λ_{max} . Wartość absorpcji właściwej roztworu żółci w 50% etanolu wynosi $25,9 \text{ dm}^3/\text{g} \cdot \text{cm}$, a w wodzie ulega obniżeniu o 6%. Dodatek soli do roztworów barwnika skutkuje niewielką agregacją barwnika, co objawia się obniżeniem wartości absorpcji właściwej wynoszącej w 8% - owej solance $23,1 \text{ dm}^3/\text{g} \cdot \text{cm}$ tj. o 4,9% mniej niż w wodzie.

Widmo absorpcyjne barwnika Drimaren Red HF – 3B składa się z dwóch pasm charakterystycznych dla czerwieni pochodnych kwasu 1 – amino – 8 – hydroksynaftaleno – 3, 6 – disulfonowego, co prawdopodobnie jest związane z równowagą monomer – dimer w roztworach. W wodzie następuje obniżenie obydwu pasm absorpcyjnych, przy czym pasmo o wyższej wartości λ_{max} obniża się w mniejszym stopniu niż pasmo o niższej wartości λ_{max} . W tabeli 3 podano λ_{max} pasma o niższej długości fali. Wartość współczynnika absorpcji właściwej w 50% - owym etanolu wynosi $22,8 \text{ dm}^3/\text{g} \cdot \text{cm}$, w wodzie – $22,1 \text{ dm}^3/\text{g} \cdot \text{cm}$. W roztworach solanki wskutek agregacji następuje obniżenie współczynników absorpcji właściwej, wynoszącej w 8% - owej solance $18,9 \text{ dm}^3/\text{g} \cdot \text{cm}$ tj. o 14,5% mniej niż w wodzie.

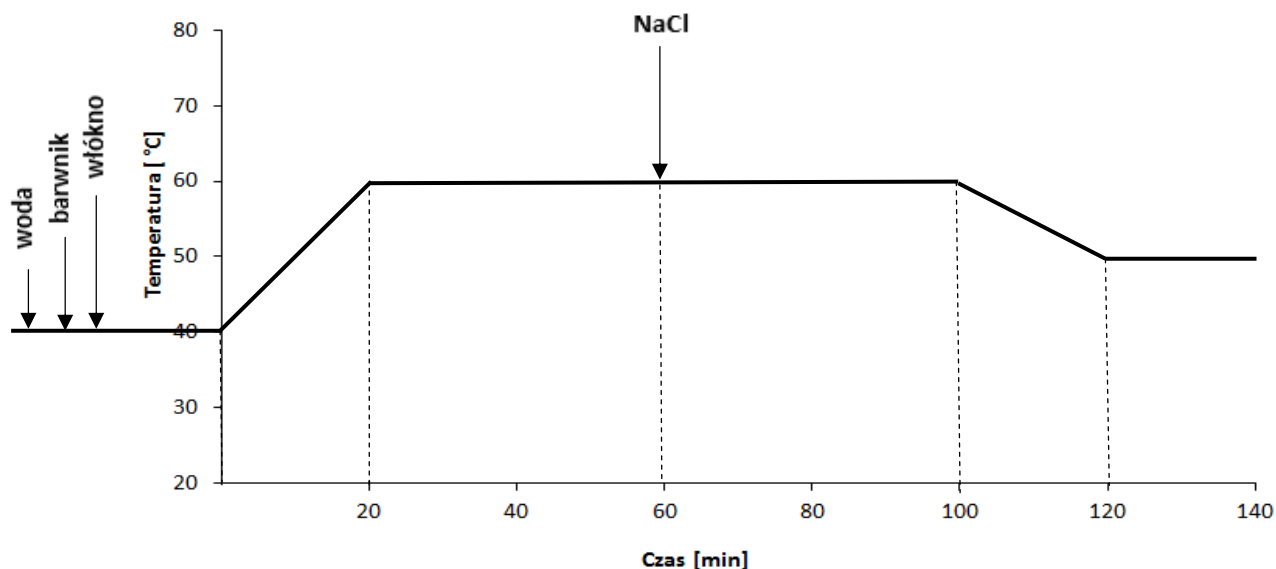
Barwnik Drimaren Navy HF – GN charakteryzuje się jednym pasmem absorpcji o $\lambda_{\text{max}} 592 - 594 \text{ nm}$. Widma absorpcyjne barwnika w wodzie oraz w roztworach solanki są stabilne, minimalnie przesunięte batokromowo w stosunku do widma w 50% etanolu. W wodzie, w stosunku do 50% - owego etanolu, absorpcja właściwa jest obniżona o 3,5%. Wartości współczynników absorpcji właściwej wynoszą w 50% - owym etanolu $28,3 \text{ dm}^3/\text{g} \cdot \text{cm}$, w wodzie – $27,3 \text{ dm}^3/\text{g} \cdot \text{cm}$.

Roztwory barwników w wodzie i 50% - owym etanolu nieznacznie się różnią, co jest związane z polarnością rozpuszczalnika. Barwniki asortymentu Drimaren HF w kąpielach barwiarskich zawierających elektrolity w niewielkim stopniu ulegają agregacji, co objawia się obniżeniem wartości współczynnika absorpcji właściwej. Wartości współczynnika absorpcji właściwej ulegają obniżeniu w 8% - owej solance w stosunku do wody dla czerwieni o 14,5%, dla żółci o 4,9%. Widma barwników Drimaren HF są bardzo stabilne w roztworach solanki, co wyróżnia je korzystnie wśród barwników reaktywnych.

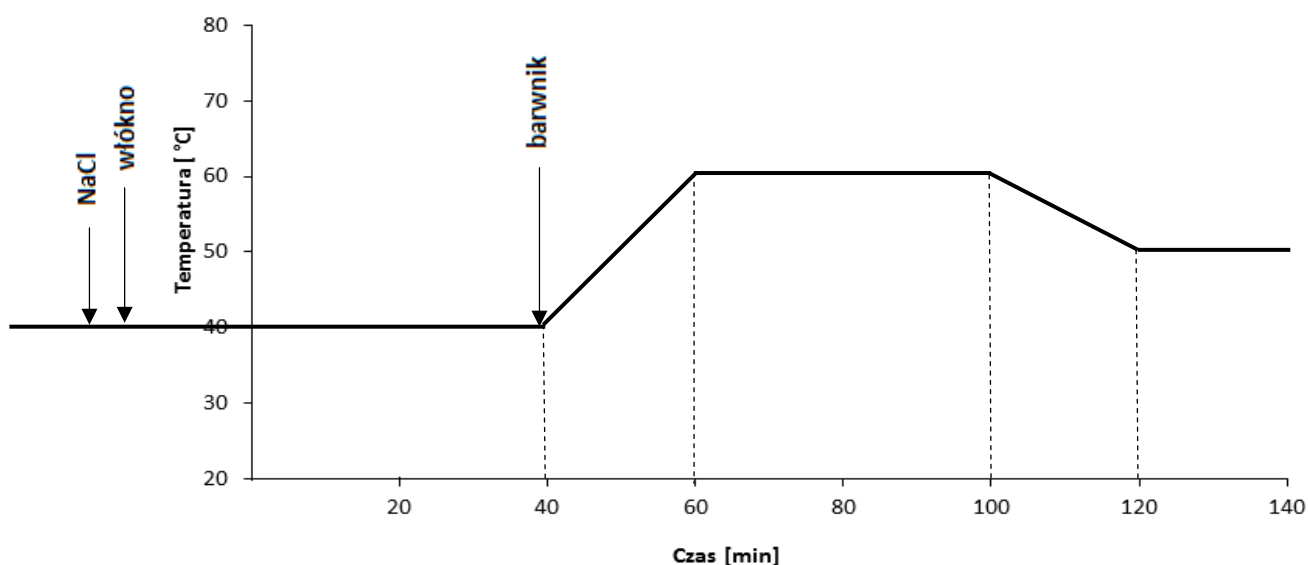
2.2. Badania aplikacyjne w barwieniu metodą wyciągową

2.2.1. Wyznaczenie współczynników wyczerpywania z kąpeli obojętnych ($pH \sim 7,0$)

Wyznaczono wartości współczynników wyczerpywania barwników z kąpeli barwiarzkiej o krotności 1:10 w zależności od ilości chlorku sodowego dodanego do kąpeli. Barwienie przeprowadzono klasyczną metodą wyciągową oraz modyfikacją tej metody polegającą na dodawaniu elektrolitów do kąpeli przed barwieniem (metoda II).



Schemat 1. Przebieg procesu barwienia metodą z dodatkiem soli do kąpeli farbiarskiej w temperaturze barwienia (metoda I).



Schemat 2. Przebieg procesu barwienia metodą z dodatkiem soli do włókna przed dodaniem barwnika (metoda II).

Współczynniki wyczerpywania z kąpeli określono przez pomiar wartości absorbancji roztworów przed i po procesie barwienia. Współczynniki wyczerpywania barwników z kąpeli zestawiono w tabeli 5.

Tabela 5. *Współczynniki wyczerpywania barwników Drimaren HF z kąpeli.*

Lp.	Metoda *	Ilość soli [g/dm ³]	Współczynnik wyczerpywania W [%]		
			Drimaren Yellow HF	Drimaren Red HF	Drimaren Navy HF
1	I	0	23,7	9,6	2,7
2	I	20	63,3	37,0	27,6
3	I	40	65,8	50,9	29,3
4	I	60	75,0	57,4	40,4
5	I	80	81,3	63,2	47,6
6	II	20	62,6	32,3	24,9
7	II	40	70,7	41,6	35,6
8	II	60	72,6	55,6	43,6

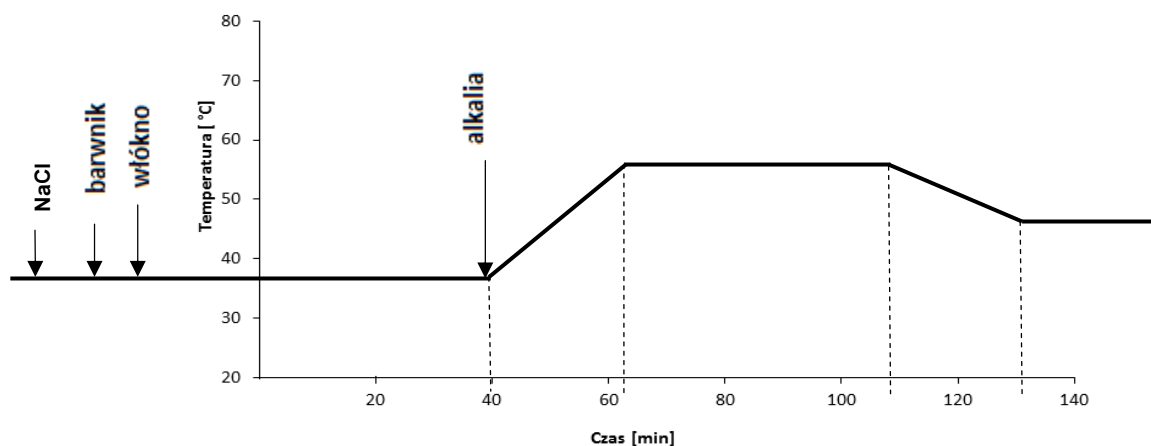
* Metoda I – sól została dodana do kąpeli w trakcie procesu barwienia.

Metoda II – sól została dodana do kąpeli zawierającej włókno przed dodaniem barwnika.

Barwniki asortymentu Drimaren HF wykazują niskie powinowactwo do włókien celulozowych przy braku obecności elektrolitu w kąpielach. Podczas aplikacji barwników na włókno celulozowe w obecności chlorku sodu w ilości 80 g/dm³ współczynnik wyczerpywania dla barwnika Drimaren Red HF wynosi 63,2%, a dla barwnika Drimaren Navy zaledwie 47,6%. Tak niskie współczynniki wyczerpywania z kąpeli są charakterystyczne dla barwników zawierających układy β- siarczanoetylosulfonyłowe. Przekształcenie tego układu w układ winylosulfonyłowy zwiększa współczynniki wyczerpywania z kąpeli.

2.2.2. Wyznaczenie współczynników wyczerpywania i związania z włóknem celulozowym w procesach barwienia metodą wyciągową

Przeprowadzono badania dotyczące wpływu ilości i rodzaju alkaliów na współczynniki wyczerpywania i związania barwnika z włóknem oraz wydajność procesu barwienia. Badania przeprowadzono przy stężeniu barwnika 1% w stosunku do wagi włókna. Stężenie elektrolitu 80 g/dm³. Krotność kąpeli 1:10. Temperatura procesu 60 °C. Schemat procesu barwienia przedstawiono poniżej.



Schemat 3. Przebieg procesu barwienia metodą z dodatkiem soli do kąpieli barwiarzkiej przed barwnikiem w obecności alkaliów.

Ilość i rodzaj alkaliów dodanych w procesie barwienia włókien celulozowych zestawiono w tabeli 6.

Tabela 6. Ilość i rodzaj alkaliów dodana w procesie barwienia włókien celulozowych oraz pH kąpieli po zakończonym procesie barwienia. Wybarwienia 1%. Krotność kąpieli 1:10. Masa próbki 3 g.

Lp.	Ilość roz- tworu NaHCO ₃ [g/dm ³]	Ilość roz- tworu Na ₂ CO ₃ [g/dm ³]	Ilość roz- tworu Na- OH [g/dm ³]	pH kąpieli po procesie barwienia		
				Drimaren Yellow HF	Drimaren Red HF	Drimaren Navy HF
1	5,3	-	-	8,70	8,74	8,84
2	8,0	-	-	8,75	8,75	8,87
3	10,6	-	-	8,84	8,80	8,94
4	-	5,3	-	10,28	10,35	10,39
5	-	8,0	-	10,44	10,45	10,62
6	-	10,6	-	10,47	10,48	10,74
7	-	10,6	0,017	10,53	10,51	10,82
8	-	10,6	0,033	10,55	10,56	10,94

Po procesie barwienia określono współczynniki wyczerpywania barwnika z kąpieli oraz związania z nim poprzez obgotowanie próbek w azeotropie pirydyna/woda, pomiar absorbancji i porównanie do skali wzorcowej.

Wydajność procesu barwienia (E) jest iloczynem współczynnika wyczerpywania W oraz współczynnika związania z włóknem Z:

$$E [\%] = \frac{W [\%] \cdot Z [\%]}{100\%}$$

Otrzymane wartości współczynników wyczerpywania z kąpieli, związanie barwnika z włóknem oraz wydajność procesu barwienia przedstawia tabela 7.

Tabela 7. Współczynniki wyczerpywania z kąpieli, związania barwnika z włóknem oraz wydajności procesów barwienia.

Lp. *	Drimaren Yellow HF			Drimaren Red HF			Drimaren Navy HF		
	W	Z	E	W	Z	E	W	Z	E
1	82,5	34,3	28,3	73,9	-	-	56,2	-	-
2	84,2	38,1	32,1	74,9	-	-	57,0	-	-
3	84,1	41,2	34,6	74,9	63,9	47,9	58,7	75,7	44,4
4	92,2	82,0	75,6	94,4	-	-	85,9	-	-
5	92,3	83,5	77,1	94,6	-	-	86,0	-	-
6	92,8	85,5	79,3	95,5	92,0	87,9	85,2	93,8	79,9
7	91,4	85,5	78,1	94,5	-	-	85,3		-
8	91,9	86,5	79,5	94,6	91,2	86,3	86,2	94,8	81,7

Jak wynika z danych zawartych w tabelach 6 i 7 stosując wodorowęglan sodu nie uzyskuje się wystarczającej wartości pH kąpieli, żeby zaszła reakcja pomiędzy układem reaktywnym barwnika a włóknem. Aby uzyskać wysokie współczynniki związania z włóknem celulozowym należy stosować węglan sodu w ilości 8 – 10 g/dm³ lub kombinację węglanu sodowego z ługiem sodowym.

Dla barwników Drimaren Yellow HF – CD i Drimaren Red HF – 3B najwyższe wartości współczynników wyczerpywania z kąpieli osiąga się przy pH 10,5 (węglan sodu). Dla barwnika Drimaren Navy HF – GN najwyższe wartości współczynników wyczerpywania osiągnięto przy pH 11,0.

Wartości współczynników związania barwnika z włóknem celulozowym zależą od chemicznej budowy barwnika. Dla barwnika Drimaren Yellow HF – CD wynoszą one 86,5%, dla Drimaren Red HF – 3B – 92,0%, a dla Drimaren Navy HF – GN – 93,8%. Wzrost wartości pH powoduje równoczesny wzrost współczynnika związania barwnika. Generalnie współczynniki związania z włóknem celulozowym wynoszą około 90%, co sprawia że wydajności procesu barwienia wynoszą dla żółcieni – 79,5%, dla czerwieni – 87,9%, dla błękitu – 81,7%.

2.2.3 Wyznaczenie współczynników wyczerpywania w zależności od procentowości wybarwień

Wyznaczono współczynniki wyczerpywania barwników z kąpieli w zależności od stężenia barwników Drimaren HF w obecności 10,6 g/dm³ węgla sodowego. Ilość barwnika 0,05 - 2% w stosunku do wagi włókna. Stężenie elektrolitu 80 g/dm³. Krotność kąpieli 1:10.

Tabela 8. Współczynniki wyczerpywania barwników Drimaren HF w zależności od procentowości wybarwień.

Lp.	Ilość barwnika w stosunku do wagi włókna [%]	Współczynnik wyczerpywania W [%]		
		Drimaren Yellow HF	Drimaren Red HF	Drimaren Navy HF
1	0,05	88,5	90,4	82,6
2	0,1	90,5	90,4	86,4
3	0,2	91,3	96,0	88,8
4	0,4	91,1	95,6	87,8
5	0,6	91,8	95,4	87,0
6	0,8	92,0	94,6	86,3
7	1,0	92,8	94,4	85,7
8	2,0	90,1	93,3	81,3

Dane zawarte w tabeli 8 pokazują, że niezależnie od stężenia barwnika w kąpieli współczynniki wyczerpywania są bardzo wysokie i wynoszą (dla wybarwień 0,4 – 1%) dla żółci – 92%, dla czerwieni – 95%, a dla błękitu – 87%. Uwidacznia to wpływ budowy cząsteczki barwnika na współczynnik wyczerpywania z kąpieli. Przy niskiej procentowości wybarwień współczynniki wyczerpywania są niższe. Przy 2% - owych wybarwieniach współczynniki wyczerpywania również się obniżają. Dotyczy to głównie barwnika Drimaren Navy HF – GN.

2.3. Badania aplikacyjne metodą „pad – batch”

Włókna celulozowe wybarwiono również coraz powszechniej stosowaną w procesach przemysłowych metodą – „pad – batch”. Napojone włókno celulozowe barwnikami asortymentu Drimaren HF w obecności 4 cm³ węgla sodowego (80 g/dm³) poddano leżakowaniu w czasie 24 godzin w temperaturze otoczenia.. Stężenie elektrolitu 50 g/dm³. Krotność kąpieli 1:5. Wykonano po dwa wybarwienia dla każdego barwnika, przy czym do drugiego dodawano mocznik, zapobiegający agregacji barwnika w kąpieli oraz ułatwiający penetrację barwników w porach włókna.

Stopnie naniesienia barwników z kąpieli i współczynniki związania oznaczono w sposób analogiczny jak podczas klasycznej metody wyciągowej. Wyniki zestawiono w tabeli 9.

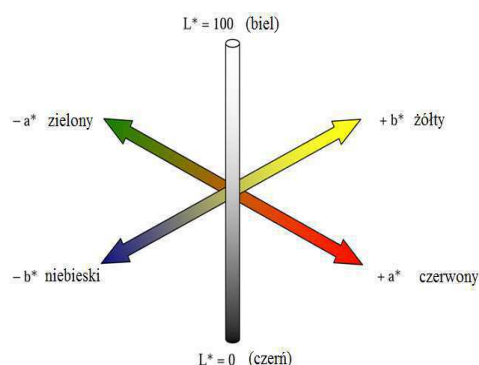
Tabela 9. Współczynniki naniesienia barwnika z kąpiel, związania barwnika z włóknem oraz wydajności procesów barwienia w metodzie barwienia przez napawanie.

	Drimaren Yellow HF			Drimaren Red HF			Drimaren Navy HF		
	W	Z	E	W	Z	E	W	Z	E
Bez mocznika	96,2	79,0	76,0	97,6	89,2	87,1	93,8	94,3	88,5
Z mocznikiem	91,0	85,3	77,6	89,9	89,3	80,3	79,8	93,3	74,5

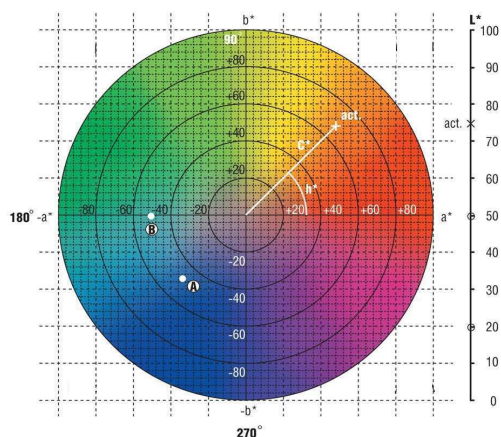
3. Pomiar barwy aplikowanych barwników Drimaren HF w systemie CIE Lab

Barwę charakteryzują trzy wielkości: jasność L^* , odcień H i nasycenie C (wartości a i b). Model CIE Lab opisują trzy składowe: L^* , a^* i b^* . Oś a^* i b^* są względem siebie prostopadłe, a punkt ich przecięcia odpowiada barwie achromatycznej. Oś L^* jest prostopadła do płaszczyzny przecięcia osi a^* i b^* w punkcie achromatycznym. Wartości składowej L^* mieszczą się w przedziale od 0 (czern) do 100 (biel). Składowe a^* i b^* mogą przyjmować wartości dodatnie i ujemne. Dodatnie wartości współrzędnej a^* wskazują na udział barwy czerwonej, ujemne – barwy zielonej. Dodatnie wartości współrzędnej b^* odnoszą się do barwy żółtej, ujemne zaś do barwy niebieskiej.

Model układu CIE Lab jest przedstawiony na rysunkach 5 i 6.



Rys. 5. Graficzny model systemu CIE Lab



Rys. 6. Graficzny model systemu CIE Lab

Pomiary barwy dokonano dla wybarwień od 0,05 % do 2 %. Uzyskane wyniki zestawiono w tabeli nr 10.

Tabela 10. Parametry barwy wybarwionej bawełny przy użyciu Drimaren Yellow HF – CD w zależności od stężenia barwnika.

Stężenie barwnika [%]	Parametry barwy			Obliczone wartości	
	L	a	b	C	H [°]
0,05	82,75	11,12	33,43	35,23	71,60
0,1	79,51	15,96	41,27	44,25	68,86
0,2	75,08	21,77	49,56	54,13	66,29
0,4	70,82	26,43	56,77	62,62	65,04
0,6	67,86	30,48	61,30	68,46	63,56
0,8	66,45	31,62	62,26	69,83	63,08
1,0	63,43	34,70	64,97	73,66	61,89
2,0	55,81	41,77	67,44	79,33	58,23

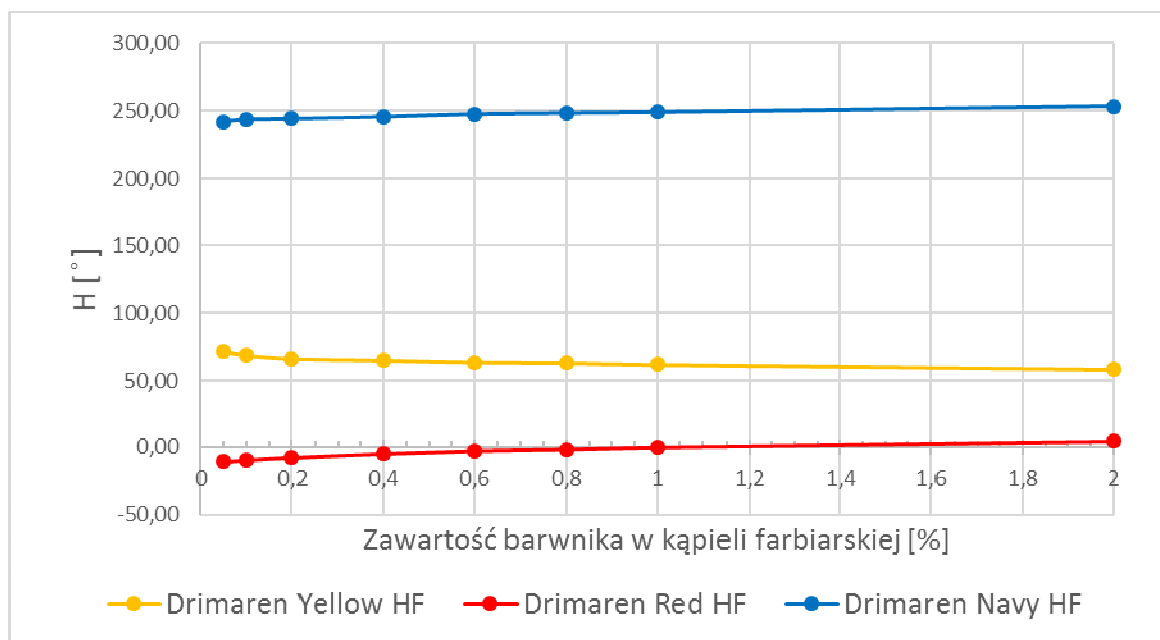
Tabela 11. Parametry barwy wybarwionej bawełny przy użyciu Drimaren Red HF – 3B w zależności od stężenia barwnika.

Stężenie barwnika [%]	Parametry barwy			Obliczone wartości	
	L	a	b	C	H [°]
0,05	74,85	27,62	-5,25	28,11	349,24
0,1	69,06	35,13	-5,90	35,62	350,47
0,2	62,65	41,95	-5,65	42,33	352,33
0,4	55,39	49,02	-4,10	49,19	355,22
0,6	52,05	52,44	-2,36	52,49	357,42
0,8	49,43	54,07	-1,42	54,09	358,50
1,0	47,07	55,95	0,05	55,95	0,05
2,0	40,45	57,77	4,62	57,95	4,57

Tabela 12. Parametry barwy wybarwionej bawełny przy użyciu Drimaren Navy HF – GN w zależności od stężenia barwnika.

Stężenie barwnika [%]	Parametry barwy			Obliczone wartości	
	L	a	b	C	H [°]
0,05	68,13	-5,78	-10,91	12,35	242,09
0,1	60,06	-6,44	-12,99	14,50	243,63
0,2	53,68	-6,77	-14,02	15,57	244,22
0,4	43,91	-6,98	-15,39	16,90	245,60
0,6	35,34	-6,41	-15,58	16,85	247,64
0,8	32,51	-6,19	-15,60	16,78	248,36
1,0	30,45	-5,90	-15,38	16,47	249,01
2,0	20,73	-3,69	-12,37	12,91	253,39

Odcień wybarwień barwnikami Drimaren HF jest bardzo zbliżony niezależnie od stężenia barwnika w kąpeli. Zależność między odcieniem a stężeniem barwników asortymentu Drimaren HF przedstawiono na rys. 7.



Rys. 7. Zależność między odcieniem a stężeniem barwników asortymentu Drimaren HF.

Bardzo rzadko spotyka się barwniki, których wybarwienia w niewielkim stopniu zmieniają wartości H (odcienia) wraz ze zmianą stężenia na włóknie. Zbadano wpływ ilości i rodzaju alkaliów na barwę wybarwionej tkaniny.

Tabela 13. Parametry barwy wybarwionej bawełny przy użyciu Drimaren Yellow HF – CD w zależności od ilości i rodzaju użytych alkaliów. Stężenie barwnika 1 % w stosunku do wagi włókna. Stężenie elektrolitu 80 g/dm³. Krotność kąpieli 1:10.

Lp.	Parametry barwy			Obliczone wartości	
	L	a	b	C	H [°]
Na ₂ CO ₃ 2 ml	64,13	34,22	65,56	73,95	62,44
Na ₂ CO ₃ 3 ml	63,25	35,43	66,59	75,43	61,98
Na ₂ CO ₃ 4 ml	62,53	36,04	66,66	75,78	61,60
Na ₂ CO ₃ 4 ml + NaOH 0,5 ml	61,94	35,51	65,78	74,75	61,64
Na ₂ CO ₃ 4 ml + NaOH 1 ml	61,52	35,36	65,64	74,56	61,69

Tabela 14. Parametry barwy wybarwionej bawełny przy użyciu Drimaren Red HF – 3B w zależności od ilości i rodzaju użytych alkaliów. Stężenie barwnika 1% w stosunku do wagi włókna. Stężenie elektrolitu 80 g/dm³. Krotność kąpieli 1:10.

Lp.	Parametry barwy			Obliczone wartości	
	L	a	b	C	H [°]
Na ₂ CO ₃ 2 ml	46,95	54,89	-0,22	54,89	359,77
Na ₂ CO ₃ 3 ml	45,90	54,96	0,07	54,96	0,07
Na ₂ CO ₃ 4 ml	45,77	55,59	0,17	55,59	0,18
Na ₂ CO ₃ 4 ml + NaOH 0,5 ml	46,25	55,57	0,35	55,57	0,36
Na ₂ CO ₃ 4 ml + NaOH 1 ml	46,30	55,70	0,20	55,70	0,21

Tabela 15. Parametry barwy wybarwionej bawełny przy użyciu Drimaren Navy HF – GN w zależności od ilości i rodzaju użytych alkaliów. Stężenie barwnika 1% w stosunku do wagi włókna. Stężenie elektrolitu 80 g/dm³. Krotność kąpieli 1:10.

Lp.	Parametry barwy			Obliczone wartości	
	L	a	b	C	H [°]
Na ₂ CO ₃ 2 ml	28,23	-5,37	-14,48	15,44	249,65
Na ₂ CO ₃ 3 ml	30,37	-5,91	-15,04	16,16	248,55
Na ₂ CO ₃ 4 ml	30,33	-5,92	-14,76	15,90	248,15
Na ₂ CO ₃ 4 ml + NaOH 0,5 ml	29,63	-5,77	-14,95	16,02	248,90
Na ₂ CO ₃ 4 ml + NaOH 1 ml	31,03	-5,92	-14,92	16,05	248,36

Ilość i rodzaj czynnika alkalizującego nieznacznie wpływa na wartości jasności, nasycenia i odciń wybarwionej tkaniny.

Wykonano również badania pomiaru barwy dla bawełny wybarwionej metodą przez napawanie. Wyniki zestawiono w tabelach 16, 17 i 18.

Tabela 16. Parametry barwy wybarwionej bawełny metodą przez napawanie przy użyciu Drimaren Yellow HF – CD.

	Parametry barwy			Obliczone wartości	
	L	a	b	C	H [°]
Bez mocznika	61,51	36,56	66,14	75,57	61,07
Z mocznikiem	62,82	35,72	65,98	75,03	61,57

Tabela 17. Parametry barwy wybarwionej bawełny metodą przez napawanie przy użyciu Drimaren Red HF – 3B

	Parametry barwy			Obliczone wartości	
	L	a	b	C	H [°]
Bez mocznika	45,89	55,8	-0,06	55,80	359,94
Z mocznikiem	47,75	55,09	-0,07	55,09	359,30

Tabela 18. Parametry barwy wybarwionej bawełny metodą przez napawanie przy użyciu Drimaren Navy HF – GN

	Parametry barwy			Obliczone wartości	
	L	a	b	C	H [°]
Bez mocznika	28,6	-5,28	-14,97	15,87	250,57
Z mocznikiem	32,91	-6,27	-15,59	16,80	248,09

Z danych zawartych w tabelach 16, 17 i 18 wynika, że dodatek mocznika wywiera niewielki wpływ na parametry barwy w metodzie barwienia przez napawanie. Największa różnica uwidacznia się przy jasności, która jest większa dla wybarwienia, gdzie do kąpieli barwiarzkiej dodany został mocznik, co jest spowodowane różnymi ilościami barwnika związanego z włóknem i agregacją barwnika we włóknie. Parametry barwy wybarwień metodą przez napawanie są zbliżone do parametrów barwy metodą wyciągową.

4. Odporność wybarwień na światło

Zbadano odporność 1% - owych wybarwień na działanie światła. Badanie przeprowadzono w Xenoteście 150S firmy Heraeus Hanau zgodnie z obowiązującą normą PN - EN ISO 105 – B02:2002. Uzyskane wyniki zestawiono w tabeli 19.

Tabela 19. Odporność wybarwienia na działanie światła.

	Drimaren Yellow HF	Drimaren Red HF	Drimaren Navy HF
Odporność na działanie światła	6	4/5	4

Bardzo dobrą odporność na działanie światła posiada barwnik Drimaren Yellow HF. Dobre odporności wykazują barwniki Drimaren Red HF i Drimaren Navy HF.

5. Podsumowanie wyników

Proszki barwników reaktywnych asortymentu Drimaren HF firmy Clariant zawierają niewielkie ilości chlorku sodu wynoszące dla żółcieni i czerwieni około 11%, dla błękitu około 3%. Metodą chromatografii bibułowej stwierdzono jednorodność produktów.

Wykonano badania spektrofotometryczne roztworów barwników w 50% - owym etanolu, w wodzie i roztworach solanki o stężeniu od 20 do 80 g/dm³. Stwierdzono, że barwniki Drimaren HF posiadają zbliżone wartości współczynników absorpcji właściwej. W kąpielach zawierających elektrolity w niewielkim stopniu ulegają agregacji co objawia się obniżeniem wartości współczynników absorpcji właściwej.

Barwniki reaktywne Drimaren HF charakteryzują się bardzo wysoką rozpuszczalnością w wodzie. Procesy aplikacyjne można prowadzić przy niskich krotnościach kąpeli metodą wyciągową, modyfikacją tej metody oraz metodą „pad – batch” – napawanie i leżakowanie. Współczynniki wyczerpywania z kąpeli barwiarских o pH około 10,5 (10 g/dm³ Na₂CO₃ lub 10 g/dm³ Na₂CO₃ i 0,033 g/dm³ NaOH) wynoszą około 92% dla Drimaren Yellow HF, 95% dla Drimaren Red i 86% dla Drimaren Navy, a współczynniki związania z włóknem celulozowym 86% dla Drimaren Yellow, 92% dla Drimaren Red, a 94% dla Drimaren Navy HF. Wydajność procesu barwienia wynosi około 80% dla Drimaren Yellow HF i dla Drimaren Navy HF oraz 86 – 87% dla Drimaren Red HF. Uzyskane wyniki badań wskazują, że wydajność barwienia tymi barwnikami w metodach wyczerpywania należą do bardzo wysokich. Zbliżone rezultaty osiągnięto również w metodzie przez napawanie, korzystnie bez udziału mocznika.

Odcień [$H = \arctg(\frac{b}{a})$] wybarwionych włókien celulozowych praktycznie pozostaje bez zmiany niezależnie od stężenia barwnika na włóknie, co również stawia tą grupę w roli liderów. Odporności na działanie światła 1% - owych wybarwień wynoszą: Drimaren Yellow - 6, Drimaren Red 4 – 5, Drimaren Navy 4.

Zaprezentowana grupa barwników reaktywnych Drimaren HF charakteryzuje się bardzo dobrymi właściwościami kolorystycznymi i aplikacyjnymi.

SPRAY DRYING AND MICROENCAPSULATION OF ACID DYESTUFF

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*

Abstract

Dyeing of polyamide fabrics is complicate by unlevelness dyeing effect. This problem begins due to heterogeneous ratio crystal and amorphous part in the fibre. One of the alternatives how to suppress barry dyeing is the using microencapsulation of dyestuff particles. Dyestuffs particles are modified and used in the dyeing process. For microencapsulation particles is used soybean lecithin. Newly during spray drying is also used polyvinyl alcohol (PVA) to increase the efficiency of spray drying. PVA create colloidal protection around dyestuff molecules with soy lecithine. It is monitored a distribution of colloidal particles and their zeta potential values. The Efficiency of microencapsulation is evaluated by measurement exhausted curves; the overall appearance of dyeing is defined under objective illumination. The results are discussed.

Introduction

Polyamide 66 about thinness 1100 dTex is dyed by acid dyestuff. Polyamide fabrics are most widely used in outdoor section of textile industry. Polyamide fibres have inhomogeneous character due to different ratio between crystal and amorphous part of fibre. [1] During fibre extrusion a diameter oscillate on fibre through jet spinning. These heterogeneous fibres in diameter influence the equality of woven fabrics. Bad equality of fabrics so called barry dyeing, unlevelness dyeing. [2] The class of acid dyes has not the best properties for supress a barry dyeing of polyamide. The typical property of acid dyes is rapid adsorption to dyeing fabrics. Migration of molecules is lower and less molecules could migrate in the dyeing process. Mixture shades of acid dyestuff can cause blocking of dyestuff in the mixture due to different number of sulfo groups. The shades could be changed and the result of dyeing is not so good.

It exists more possibilities how to suppress a barry (unlevelness) dyeing. One possibility is used auxiliary agent or the change pre-treatments before dyeing fabrics. Microencapsulation has an important role for long time. [3] The main idea in new possibilities of dyeing is to microencapsulate molecules of dyestuff and retard their beginning adsorption on the fabrics. For dyeing chemical fibres, concretely polyamide 66 is better to have more molecules of dyestuff in solution before the high temperature of dyeing. This fact has positive influence to levelness of dyeing fabrics.

Soy lecithin is used as an encapsulate material for microencapsulation in this experiment. [4] Soy lecithin is biological eco-friendly product for use in food industry, cosmetics and pharmacy. It contains a mixture of phospholipids with major quantity phosphatidylcholine. [5]

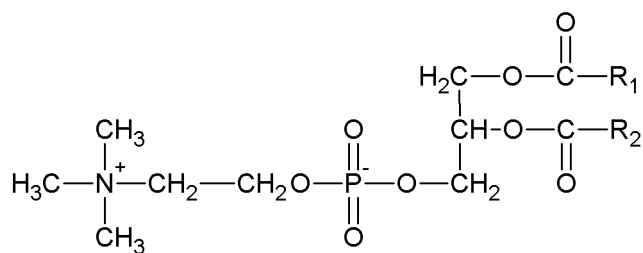


Figure 1: Structure of phosphatidylcholine; main component of soy lecithine

Phospholipids have amphipathic character and it create aggregates of vesicles or liposomes. [6] This particle has organizing structure: core and shell. It depends on interaction between ions of interior and exterior part. Particles of dyestuff are enclosed by microcapsules. This modification dyestuff is used in conventional dyeing without chemical auxiliary agents and electrolytes. For preparation this microencapsulate dyestuff is used spray drying method. At the beginning it was used non-ionic surfactant for better conditions to spray drying. Now it is used Polyvinylalcohol (PVA). Polyvinylalcohol is good protective colloid agent for small vesicles contain molecules of dyestuff and soy lecithin. Amount of powder increase with utilisation PVA after drying.

This modified dyestuff is used in the dyeing process. It is compared the efficiency of the standard dyeing (no-capsulate dyestuff) with modified dyeing (capsulate dyestuff). It is evaluated the levelness and dyeing kinetics of dyeing system.

Literature

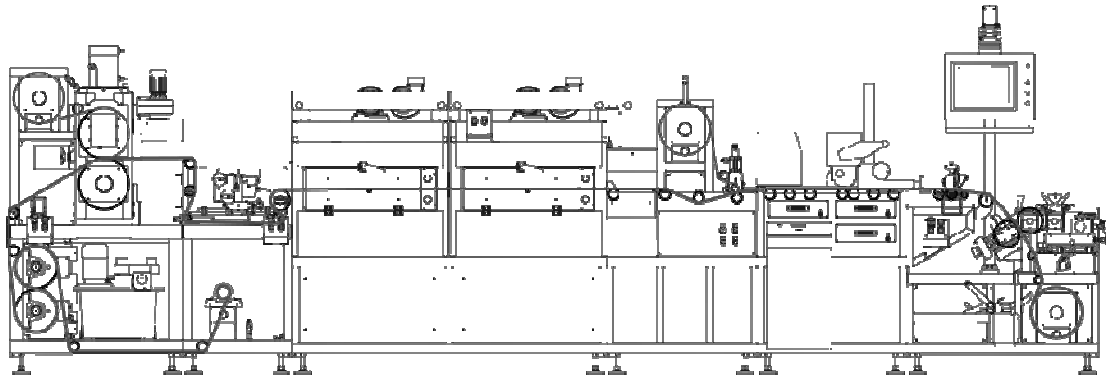
- [1] Gruzka, I. et. al.: *Structure and Mechanical Properties of Polyamid fibres*, Fibres and Textiles in Eastern Europe, Vol. (2005) 13, No. 5, pp. 133-136, ISSN 1230-3666
- [2] Prichystal, P. et al.: *Encapsulation of textile dyes and textile auxiliary agents into liposome systems and their use for polyamide dyeing*, Coloration Technology, Vol. (2013) 129, No. 1, pp. 64-68, ISSN 1478-4408
- [3] NELSON, G.: *Microencapsulation in textile finishing*, Vol. (2001) 31, No. 1, pp. 57-64, ISSN 1478-4408
- [4] Xu, Q. et al.: *Soybean-based Surfactants and Their Applications*, INTECH, ISBN 978-953-307-207-4, Japan, 2011
- [5] Nieuwenhuyzen, W.: *Lecithin and other phospholipids*, WILEY, ISBN 978-0-470-76041-3, Chichester, 2010
- [6] Lasic, D.: *Liposomes*, American Scientist, Vol. (1992) 80, no. 1, pp. 20-31, ISSN 0040-5175

Multifunctional coating and laminating machines – advantages of diversity

Francesco G. Miotti,

Consulting and Representation - MATHIS Agent PL, CZ, HU, SK

Coating, laminating, impregnation technologies are available, which can be used for applications. For an easy understanding the technologies will be shown on a special build machine. Technical Textiles are often coated with various types of chemicals to achieve special functionality.



Coating means the application of some layer on a flat substrate in order to achieve specified properties, which would not be possible without coating. Various procedures are available, and various application technologies.

Latest Technology for the control of the parameters are all important for highest precision. Application by Impregnation, Knife or Roller coating, slot die coating, powder or hot-melt, to mention the major methods.

Lamination before or after drying, contactless surface temperature measurement, or calender .



Coatings for textiles, aluminum - sheets, for the pharmaceutical industry, such as drugs for TTS patches for trans dermal uses, for nonwoven producer, for plastic, paint/varnish etc.

MATHIS since 1968 worldwide competence in dyeing and coating: laboratory, pilot projects and production machines composed as per customer technology and requirements.

Metoda badawcza do oznaczania permetryny w tekstyliach techniką chromatograficzną

Test method for the determination of permethrin in textiles by chromatography technique

Aleksandra Łaciak, Agnieszka Kołodziejczak,

Rafał Milala, Anna Pinar

Instytut Włókiennictwa

W prezentacji przedstawiono metodę ekstrakcji izomerów cis- i trans- permetryny z materiałów włókienniczych z wykorzystaniem urządzenia 1045 SOXTEC SYSTEM HT-2 firmy Foss oraz sposób oznaczenia jakościowego i ilościowego tych stereoizomerów metodą chromatografii gazowej z zastosowaniem urządzenia GC 7890A z detektorem mas MS 5975C firmy Agilent Technologies.

Procedurę oznaczania permetryny w wyrobach włókienniczych opracowano dla metody chromatografii gazowej z zastosowaniem certyfikowanego wzorca permetryny Dr Ehrenstorfera. Opracowana metoda charakteryzuje się dobrym rozdziałem stereoizomerów oraz jest stosunkowo tania i prosta w wykonaniu. Zaprezentowano przykładowe wyniki badań oznaczania zawartości permetryny w wybranych materiałach włókienniczych po procesie wykończenia z zastosowaniem środka chemicznego zawierającego permetrynę. Ocenę wykonano dla dzianin o różnym składzie surowcowym po procesach wykończenia metodą napawania. Wyniki badań zawartości permetryny wykazały trwałość na procesy prania oraz zależność od składu surowcowego materiału oraz parametrów procesu wykończenia.

Prezentowane materiały stanowią wyniki prac badawczych projektu Inicjatywy Eureka E! 8083 Tickotex pn. *Nowej generacji wyroby tekstylne o funkcjach ochronnych przed kleszczami, owadami i mikroorganizmami.*

The presentation presents a method for the extraction of cis and trans isomers of permethrin from textile materials using the equipment in 1045 Soxtec System HT-2 Foss company. The presentation shows also the way of qualitative and quantitative determination of these stereoisomers by gas chromatography using a GC equipped with a 7890 mass detector Agilent 5975C MS Technologies.

The procedure for the determination of permethrin in textiles materials developed for gas chromatography with the application of certified standard permethrin Dr. Ehrenstorfera. The developed method has a good section of stereoisomers, and is relatively cheap and simple to carry out. Exemplary results of the determination of permethrin in selected textile materials after the process finishes using a chemical containing permethrin were presented. The assessment was made for fabrics of different composition of raw materials after the finishing process by padding method. The test results showed the contents of permethrin durability to wash processes and dependence on raw material composition and parameters of finishing process.

The presented materials are the results of the research project Initiative Eureka E! 8083 Tickotex: *A new generation of textiles for protective functions against ticks, insects and microorganisms.*



Metoda badawcza do oznaczania permetryny w tekstyliach techniką chromatograficzną

Aleksandra Łaciak
Agnieszka Kołodziejczak
Rafał Milala
Anna Pinar

Instytut Włókiennictwa, Łódź



Badania zostały zrealizowane przez Instytut Włókiennictwa w ramach międzynarodowego projektu Inicjatywy Eureka E! 8083 TickoTex pn.:
„Nowej generacji wyroby tekstylne o funkcjach ochronnych przed kleszczami, owadami i mikroorganizmami”
(2015 – 2016)

Tick o TEX



PERMETRYNA

Co to za związek?

- to syntetyczny, organiczny związek chemiczny, zaliczany do pyretroidów – insektycydów trzeciej generacji

Gdzie jest stosowany?

- do ochrony roślin uprawnych przed szkodnikami,
- jako środek ochrony osobistej przeciwko owadom,
- jako składnik szamponów przeciw wszom, pchłom oraz w maściach przeciw świerzbowcom

Na kogo działa?

- na insekty, bezkręgowce oraz ryby działa o wiele silniej niż na ludzi i zwierzęta stałocieplne
- dla ludzi i innych organizmów wyższych, m.in. psów, jest stosunkowo nieszkodliwa

Jak działa?

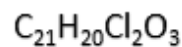
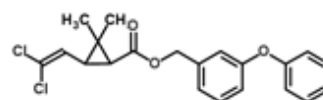
- podrażnia zakończenia nerwowe i płytę mięśniowo – nerwową owadów. Działa głównie jak toksyny kontaktowe, które wywołują u insektów pobudzenie, paraliż i śmierć



PERMETRYNA

Tabela 1. Wybrane właściwości permetryny

Numer CAS	52645-53-1
Średnia masa molowa	391,28 g/mol
Gęstość	1,19 g/cm ³
Stan skupienia	Ciało stałe
Rozpuszczalność w wodzie	0,2 mg/l
Rozpuszczalność w heksanie/ksylenie	>1000 g/kg
Temperatura topnienia	34 - 35°C
Temperatura wrzenia	200°C



Źródło: <http://www.dhcompilator.com>

Rys.1. Wzór strukturalny i sumaryczny permetryny



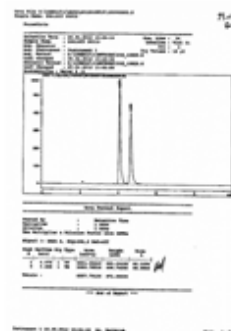
ODCZYNNIKI I WZORZEC

Wzorzec

- certyfikowana permetryna o nr CAS: 52645-53-1 firmy Dr Ehrenstorfer (Niemcy)
- o czystości 99%, zawierającą 45% cis-permetryny i 55% trans-permetryny

Rozpuszczalnik

- niepolarny rozpuszczalnik organiczny
- czystość cz.d.a.



Rys.2. Certyfikat permetryny firmy Dr Ehrenstorfer



APARATURA



Źródło: <http://www.geminibv.nl/labware/soxhlet-soxtec-ht-analysator>

Rys.3. Aparat 1045 SOXTEC SYSTEM HT-2 firmy Foss (Dania)



Źródło: <http://www.agilent.com/common/lab/agilentgms.htm>

Rys.4. Chromatograf gazowy GC 7890A z detektorem mas MS 5975C firmy Agilent Technologies



METODA BADAWCZA



PRZYGOTOWANIE PRÓBK

- Próbki dostarczone mają różny skład surowcowy oraz zawartość permetryny
- Próbką zostaje pocięta na małe kawałki
- Odważona odpowiednia ilość pociętej próbki umieszczona zostaje w gilzie celulozowej



Źródło: www.allachem.pl

Rys.5. Gilza celulozowa do ekstrakcji



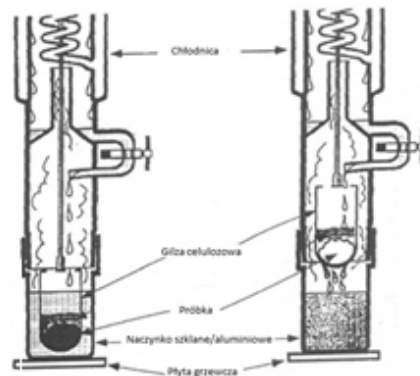
EKSTRAKCJA

„Ekstrakcja” – to technika izolacji określonych grup związków chemicznych na drodze wymywania rozpuszczalnikiem połączonych składników z ich mieszaniny z innymi komponentami.

Gilza z próbką zanurzona w rozpuszczalniku organicznym

Gilza z próbką w oparach rozpuszczalnika organicznego

Zatężanie roztworu do odpowiedniej objętości



Źródło: Trzaskiel M. „Techniki rozdzielania”, Politechnika Odeńska, Odeńsk 2010

Rys.6. Aparat Soxtec, w obu etapach ekstrakcji



ANALIZA CHROMATOGRAFICZNA

Analiza
jakościowa

- Za pomocą programu Qualitative Analysis B.06.00



Analiza
ilościowa

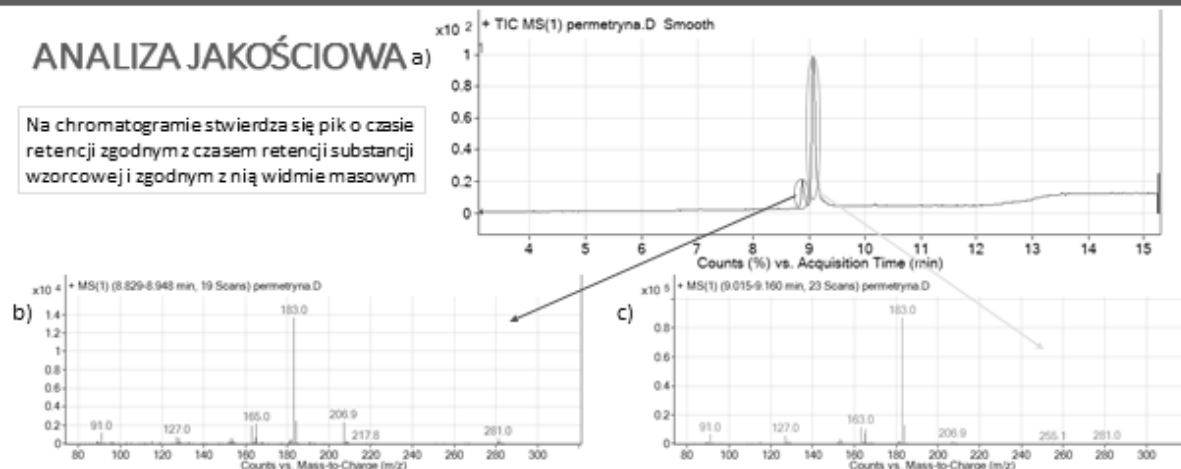
- Za pomocą programu MS Quantitative Analysis





ANALIZA JAKOŚCIOWA a)

Na chromatogramie stwierdza się pik o czasie retencji zgodnym z czasem retencji substancji wzorcowej i zgodnym z nią widmie masowym



Rys.7. Chromatogram (a) i widma masowe (b, c) przedstawiające: cis-permetrynę – 8,882 min; trans-permetrynę – 9,067 min.

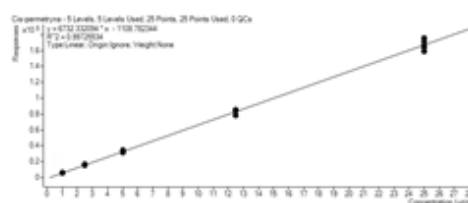


ANALIZA IŁOŚCIOWA

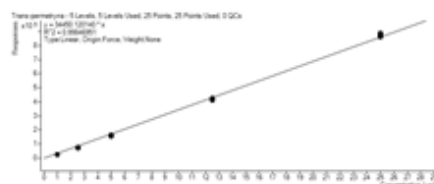
Do oceny zawartości permetryny w próbce wykorzystuje się powierzchnie pól pod pikami wzorców (krzywa kalibracji).

W przypadku uzyskania stężenia analitu w próbce analitycznej wykraczającego poza zakres krzywej kalibracyjnej, próbkę odpowiednio rozcieńcza się.

Krzywą kalibracyjną dla cis- i trans-permetryny wykonano dla stężeń 1; 2,5; 5; 12,5; 25 µg/ml.



Wykres 1. Krzywa wzorcowa cis-permetryny w 5-ciu stężeniach



Wykres 2. Krzywa wzorcowa trans-permetryny w 5-ciu stężeniach

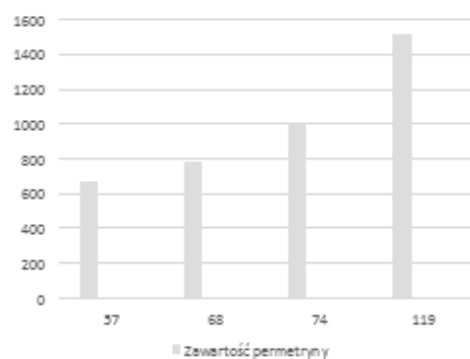


ANALIZA IŁOŚCIOWA

Tabela 3. Zawartość permetryny w próbkach o różnym stopniu odziedzenia

Próba 100% bawełna	Stopień odziedzenia [%]	Zawartość permetryny [mg/m ²]
1	57	666,4
2	68	780,4
3	74	1012,0
4	119	1514,6

Zawartość permetryny w zależności od stopnia odziedzenia próbki

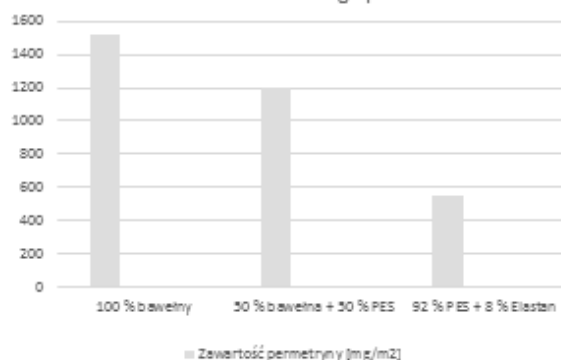


ANALIZA IŁOŚCIOWA

Tabela 3. Zawartość permetryny w próbkach dzianin o różnym składzie surowcowym

Skład surowcowy dzianin	Stopień odziedzenia [%]	Zawartość permetryny [mg/m ²]
100 % bawełny	79	1516,2
50 % bawełna + 50 % PES	81	1206,2
92 % PES + 8 % Elastan	81	553,8

Zawartość permetryny w zależności od składu surowcowego próbki



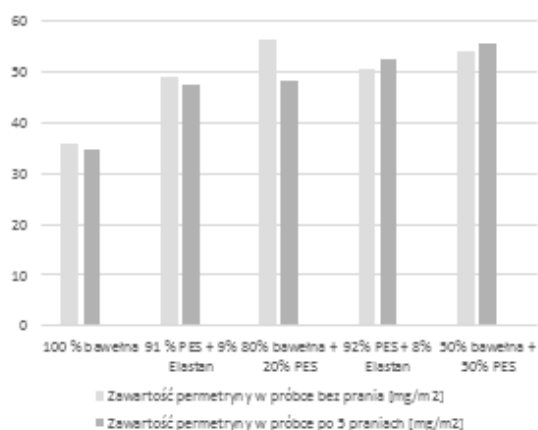


ANALIZA ILOŚCIOWA

Tabela 4. Zawartość permetryny w próbkach o różnym składzie surowcowym - wpływ procesu prania

Skład próbki	Zawartość permetryny w próbce bez prania [$\mu\text{g/ml}$]	Zawartość permetryny w próbce po 5 praniach [$\mu\text{g/ml}$]
100 % bawełna	35,80	34,88
91 % PES + 9% Elastan	48,87	47,29
80% bawełna + 20% PES	56,28	48,36
92% PES + 8% Elastan	50,44	52,32
50% bawełna + 50% PES	53,92	55,52

Zawartość permetryny w próbkach o różnym składzie

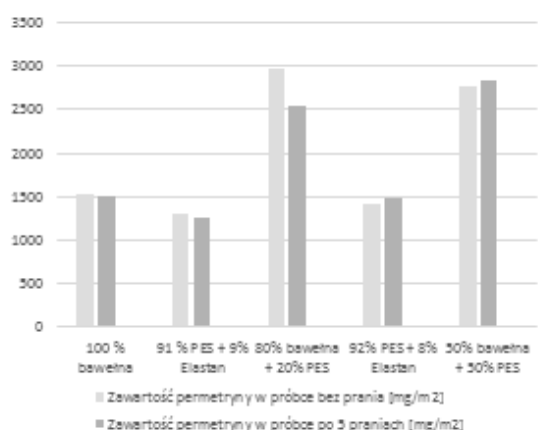


ANALIZA ILOŚCIOWA

Tabela 4. Zawartość permetryny w próbkach o różnym składzie surowcowym - wpływ procesu prania

Skład próbki	Zawartość permetryny w próbce bez prania [mg/m^2]	Zawartość permetryny w próbce po 5 praniach [mg/m^2]
100 % bawełna	1539,4	1499,8
91 % PES + 9% Elastan	1309,7	1267,4
80% bawełna + 20% PES	2971,6	2553,4
92% PES + 8% Elastan	1422,4	1475,4
50% bawełna + 50% PES	2760,7	2842,6

Zawartość permetryny w próbkach o różnym składzie



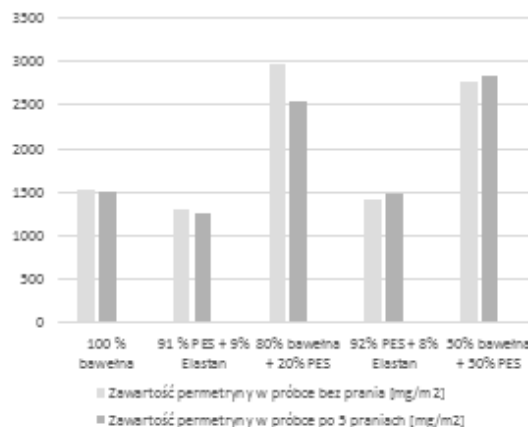


ANALIZA ILOŚCIOWA

Tabela 4. Zawartość permetryny w próbkach o różnym składzie surowcowym - wpływ procesu prania

Skład próbki	Zawartość permetryny w próbce bez prania [mg/m ²]	Zawartość permetryny w próbce po 5 praniach [mg/m ²]
100 % bawełna	1539,4	1499,8
91 % PES + 9% Elastan	1309,7	1267,4
80% bawełna + 20% PES	2971,6	2553,4
92% PES + 8% Elastan	1422,4	1475,4
50% bawełna + 50% PES	2760,7	2842,6

Zawartość permetryny w próbkach o różnym składzie



DZIĘKUJĘ ZA UWAGĘ



Barwienie wyrobów włókienniczych we fluidzie ditlenku węgla. Oczekiwania i fakty.

Dyeing fibres in supercritical carbon dioxide. Expectations and reality

Kazimierz Blus

Instytut Technologii Polimerów i Barwników, Politechnika Łódzka

Streszczenie

Opisano procesy barwienia w ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym. Włókna poliestrowe można barwić w temperaturze powyżej 150 °C przy ciśnieniu około 30 MPa. Aparatura do barwienia jest bardzo złożona. Proces barwienia jest podobny do metody Thermosol. Występują trudności z uzyskaniem założonego odcienia. Włókna bawełniane i mieszane poliestr/bawełna powinny być barwione barwnikami reaktywno-zawiesinowymi. Stopień związania barwników z włóknem celulozowym wynosi 60-80 procent

Abstract

Dyeing of polyester fibres and cotton in supercritical carbon dioxide were described. Polyester fibres could be dyed in supercritical carbon dioxide with disperse dyes in temperatures up to 150 °C and pressures near 30 MPa (300 bars). The equipment for dyeing is very complex. The process of dyeing in carbon dioxide is similar to Thermosol process but is difficult to receive predetermined shade. Cotton and polyester/cotton blends could be dyed with disperse reactive dyes. Cotton fibres should be pretreatment polyethylene glycols or N-methylpyridone and sodium carbonate. Fixation reactive dyes on cotton is about 60-80 percentages.

1. Wstęp

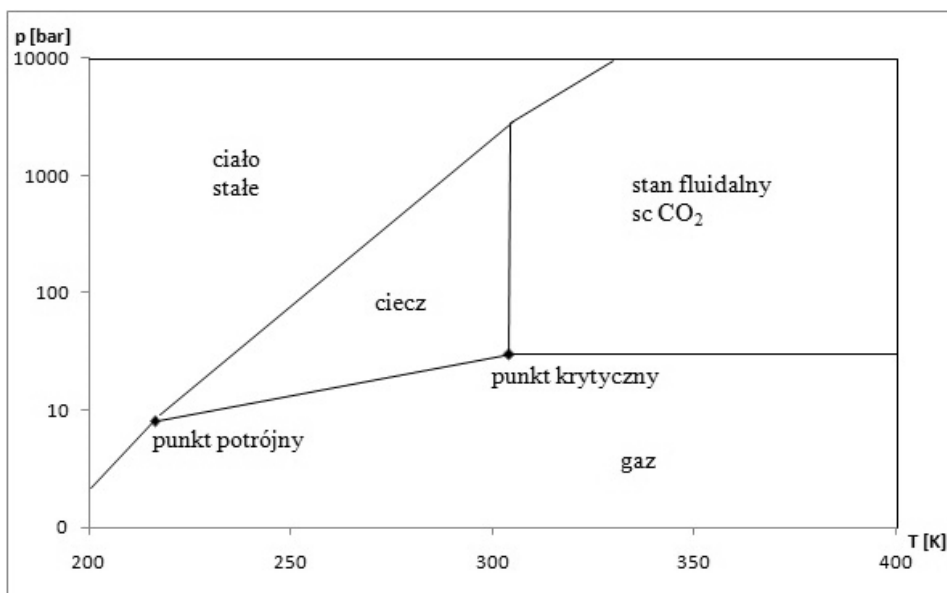
Tonaż wyrobów włókienniczych rośnie ze wzrostem liczby ludności. W 2014 roku produkcja wszystkich rodzajów włókien wyniosła 89,5 mln ton. Procentowy udział poszczególnych rodzajów włókien przedstawia się następująco: poliestr 54 %, bawełna 28 %, octanowe 6 %, poliamid 5 %, polipropylen 4 %, poliakrylonitryl 2 %, wełna 1 % [1].

Barwienie wszelkiego rodzaju wyrobów włókienniczych, pranie i płukanie po procesach barwienia przeprowadza się głównie w środowisku wodnym. Na jeden kilogram gotowego wyrobu włókienniczego zużywa się 100-150 dm³ wody. Mimo intensywnych badań oraz znacznego postępu w dziedzinie oczyszczania ścieków, problem ścieków pobarwiarskich w dalszym ciągu istnieje.

W 1988 roku Schollmeyer ze współpracownikami zapoczątkowali badania dotyczące barwienia wyrobów włókienniczych w ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym [2]. Od tego czasu opublikowano dziesiątki artykułów dotyczących tego problemu. Mimo bardzo dużych nakładów finansowych problem ten nie został całkowicie rozwiązany. W 2008 roku holenderska firma DyeCoo wspólnie z tajlandzką firmą Tong Siang Co. Ltd wyprodukowała aparaturę do barwienia włókien poliestrowych barwnikami zawiesinowymi w ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym. Jednorazowy wsad barwionych włókien wynosi 100-150 kg. Prezes współfinansującej firmy GreenTech ma nadzieję, że po rozwinięciu technologii barwienia w ditlenku węgla może się ona stać nową normą dla tekstyliów a świat pozbędzie się problemu przemysłu włókienniczego konsumującego nadmierne ilości wody i energii. Dodatkową inspiracją badań jest nadprodukcja ditlenku węgla i psychoza związana z tzw. efektem cieplarnianym. W skład atmosfery wchodzi

0,04 % ditlenku węgla i jego ilość w ostatnim stuleciu wzrosła. Badania dotyczące jego zagospodarowania są szeroko prowadzone.

Ditlenek węgla $O=C=O$ to nieorganiczny związek chemiczny z grupy tlenków. W temperaturze pokojowej jest to bezbarwny, bezwonny gaz, dobrze rozpuszczalny w wodzie. W zależności od temperatury i ciśnienia może on występować w stanie stałym, ciekłym, gazowym i fluidalnym, co obrazuje rys. 1.

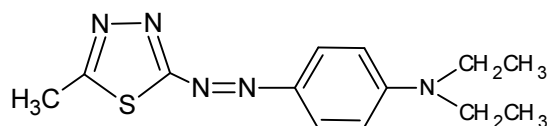


Rys. 1. Stan skupienia ditlenku węgla w funkcji temperatury i ciśnienia.

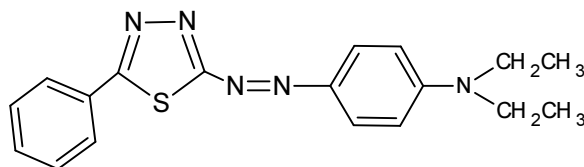
Parametry punktu krytycznego: $T_c = 31,1^{\circ}\text{C}$, $p_c = 73,8$ bara, $d_{sc} = 0,468\text{g/dm}^3$; $d_{cieczy} = 1,057\text{g/dm}^3$. Stan fluidalny z łac. fluidus tzn. płynny. Fluidy w stanie nadkrytycznym mają właściwości pośrednie między cieczami a gazami znajdującymi się pod ciśnieniem. Stan nadkrytyczny to czwarty stan skupienia materii, w którym związek występuje w postaci płynu (fluidu) niedającego się skroplić przez zwiększenie ciśnienia oraz przejść w stan gazowy przez zwiększenie temperatury. Fluid ditlenku węgla posiada zdolności rozpuszczające podobne do lekkich węglowodorów, przy czym lepiej rozpuszcza związki niepolarne. Bardzo dobrze rozpuszczalne we fluidzie ditlenku węgla są organiczne związki fluorowe. Ditlenek węgla w stanie nadkrytycznym znalazł zastosowanie w przemyśle farmaceutycznym, przetwórstwa spożywczego np. do ekstrakcji kofeiny z kawy, naturalnych barwników z warzyw i roślin. Zaletami ditlenku węgla są niepalność, nietoksyczność, wysoka czystość, łatwość przetwarzania oraz niski koszt w stosunku do innych rozpuszczalników.

2. Barwienie włókien poliestrowych barwnikami zawiesinowymi

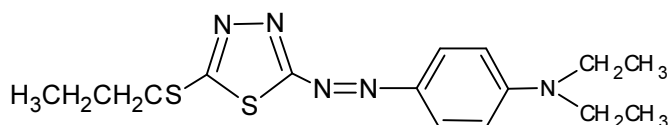
Po tradycyjnym barwieniu włókien poliestrowych metodą HT w ściekach pozostają środki pomocnicze: dyspergatory i surfaktanty. Według zwolenników barwienia w ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym całość barwnika pozostałego po barwieniu we fluidzie może być odzyskana. Prognozuje się także odzyskanie około 90 % ditlenku węgla. Ditlenek węgla w stanie nadkrytycznym jest rozpuszczalnikiem barwników zawiesinowych oraz czynnikiem transportującym je do włókna poliestrowego [3]. Według Knittela i Lewisa [4] najlepsze efekty barwienia uzyskuje się w temperaturze powyżej 150°C i pod ciśnieniem około 300 barów (30 MPa, 300 atm, 20.4 psi). Aczkolwiek są prace opisujące barwienie włókien poliestrowych w znacznie niższych temperaturach i pod niższym ciśnieniem. Rita ze współpracownikami [3] przeprowadzili badania dotyczące barwienia barwnikami zawiesinowymi o wzorach B1, B2 i B3.



B1 Mcz. 275g/mol



B2 Mcz. 337 g/mol



B3 Mcz. 335 g/mol

2.1. Sposób barwienia

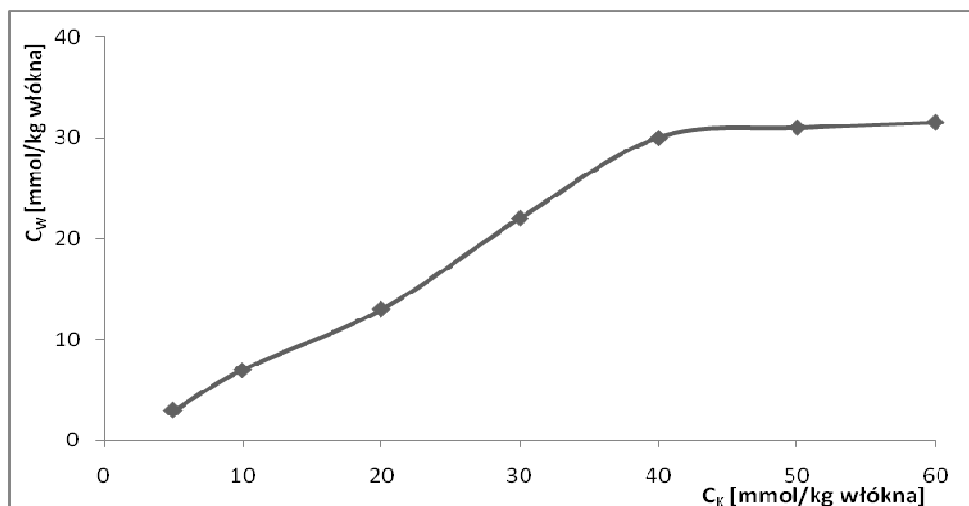
Do aparatu dodano czystych chromatograficznie barwników w ilości 1,5 % w stosunku do włókna, włożono włókno poliestrowe, nagrzano do odpowiedniej temperatury (80 °C- 120 °C) oraz napompowano aparat ditlenkiem węgla do wartości ciśnienia 150-240 barów i barwiono w ciągu 1 godz.. Najlepsze rezultaty osiągnięto barwiąc włókna poliestrowe w temp. 120 °C i pod ciśnieniem 210 barów. W celach porównawczych wybarwiono włókna poliestrowe w środowisku wodnym w temp. 120 °C w obecności dwóch dyspergatorów (0,9 %). Stężenia barwników we włóknach poliestrowych oznaczono metodą spektrofotometryczną po ekstrakcji barwników dimetyloformamidem. Uzyskane przez nich wyniki zamieszczono w tabeli 1.

Tabela 1. Stężenia barwników we włóknach barwionych w temperaturze 120 °C przy różnych ciśnieniach.

Symbol barwnika	Barwienie w ditlenku węgla				Metoda klasyczna
	Stężenie barwnika we włóknie [mmol/kg]				
	150 barów	180 barów	210 barów	240 barów	[mmol/kg]
B1	12,05	16,99	20,87	20,95	20,36 (0,56%)
B2	13,98	19,13	24,67	24,82	24,55 (0,83%)
B3	16,32	24,41	24,82	30,60	30,63 (1,03%)

Niewielkie różnice budowy cząsteczek barwników powodują znaczne różnice w ilościach barwnika na włóknie w stanie równowagi. Autorzy wielu publikacji podkreślają, że bardzo trudno jest uzyskać założoną barwę oraz są problemy z powtarzalnością wyników.

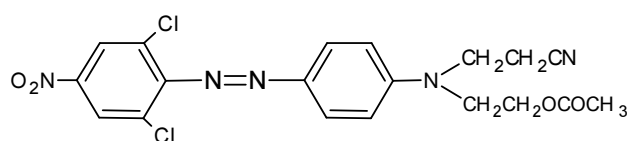
Rita ze współpracownikami [3] zbadali izotermę sorpcji barwnika B3 na włókno poliestrowe podczas barwienia w temp. 80 °C pod ciśnieniem 210 barów.



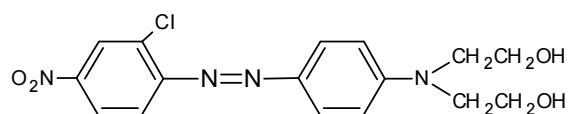
Rys. 2. Izoterma sorpcji barwnika B3 aplikowanego na włókna poliestrowe w środowisku ditlenku węgla w temp. 80 °C pod ciśnieniem 210 barów.

W temp. 80 °C pod ciśnieniem 210 barów stan równowagi barwnik- włókno ustalił się po 40 minutach. W wyższych temperaturach rośnie szybkość wyczerpywania barwnika z kąpieli. Podwyższając temperaturę można zatem skrócić proces barwienia włókien poliestrowych barwnikami zawiesinowymi w nadkrytycznym ditlenku węgla. Trwałości wybawień na pranie, pot i światło są bardzo zbliżone do odporności wybawień uzyskanych metodą klasyczną HT. W publikacji nie podano odporności wybawień na tarcie oraz sublimację (termostalizację barwników na włóknie). Odporność wybawień na sublimację jest zależna w głównym stopniu od budowy cząsteczki barwnika: od jego masy cząsteczkowej oraz obecności grup polarnych np. grup nitrowych, cyjanowych. Dla podwyższenia odporności wybawień na tarcie wykonuje się po procesie barwienia redukcję barwnika znajdującego się na powierzchni wybarwionego włókna. Rita ze współpracownikami [3] jednoznacznie nie określili czy po procesie barwienia w ditlenku węgla wyrób należy prać w celu usunięcia osadzonych na powierzchni włókien barwników zawiesinowych. Wydaje się, że w przypadku wypompowania ditlenku węgla z barwnikiem etap prania można pominąć.

Ditlenek węgla w stanie nadkrytycznym jest reklamowany jako alternatywa dla konwencjonalnych rozpuszczalników organicznych. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że nie ma korelacji między rozpuszczalnością barwników we fluidalnym ditlenku węgla a ich masą molową, temperaturą topnienia, ciepłem i entropią przemian np. rozpuszczania, topnienia, sublimacji [5]. O rozpuszczalności barwników decyduje w wielu przypadkach polarność cząsteczki barwnika. Barwniki zawierające grupy polarne gorzej się rozpuszczają od tych nie zawierających grupy polarne. O rozpuszczalności barwników decydują również temperatura i ciśnienie ditlenku węgla. Rozpuszczalność barwników zawiesinowych w ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym w funkcji stężenia i temperatury badań Draper ze współpracownikami [5]. Wyniki dla powszechnie stosowanych w tradycyjnych metodach barwienia C.I. Disperse Orange 30 (B4) i C.I. Disperse Red 30 (B5) przedstawiono w tabeli 2.



C.I. Disperse Orange 30 (B4)



C.I. Disperse Red 30 (B5)

Tabela 2. Wpływ temperatury i ciśnienia na rozpuszczalność barwników w ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym.

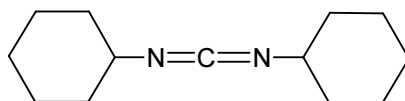
Symbol barwnika	Mcz. [g/mol]	Rozpuszczalność barwników [mmol/dcm ³] $\times 10^5$					
		p=350 atm		p=250 atm		p=200 atm	
		100 ⁰ C	50 ⁰ C	100 ⁰ C	50 ⁰ C	100 ⁰ C	50 ⁰ C
B4	454	3,70(16,8mg)	7,25	1,79	3,04	0,175(0,79mg)	0,638
B5	364,5	3,03(11,0mg)	4,25	2,04	7,88	1,64(5,98mg)	4,34

Jak wynika z danych zawartych w tabeli 2 dla badanych barwników C.I. Disperse Orange 30 i C.I. Disperse Red 30 wzrost ciśnienia zwiększa rozpuszczalność barwników, wzrost temperatury obniżenie rozpuszczalności barwników.

3. Barwienie włókien bawełnianych w ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym

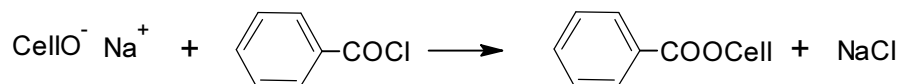
3.1 Barwniki zawiesinowe

Próby barwienia włókien bawełnianych barwnikami zawiesinowymi w ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym nie powiodły się ze względu na hydrofilowy charakter włókien oraz obecność wody znajdującej się we włóknach. W celu poprawy wybarwialności włókien bawełnianych zmieniano ich właściwości działając na włókna glikolem polietylenowym np. PGE 5000 [6]. Barwniki zawiesinowe rozpuszczały się w glikolu etylenowym i po jego wypłukaniu były osadzone we włóknie. Beltrame ze współpracownikami [7] traktowali włókna bawełniane glikolem etylenowym a następnie dodawali barwniki zawiesinowe razem z cykloheksylokarbdiimidem (wzór 1) powodującym wzrost hydrofobowości włókien. Według autorów pracy powodował on wzrost oddziaływań pomiędzy barwnikiem zawiesinowym a włóknem celulozowym. Wybarwienie włókna niemodyfikowanego barwnikiem C.I. Disperse Blue 56 posiadało odporność na pranie 1, modyfikowanego glikolem PGE 400 1-2, a modyfikowanego glikolem i cykloheksylokarbdiimidem 4.

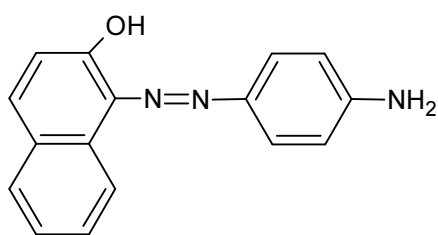


Wzór 1

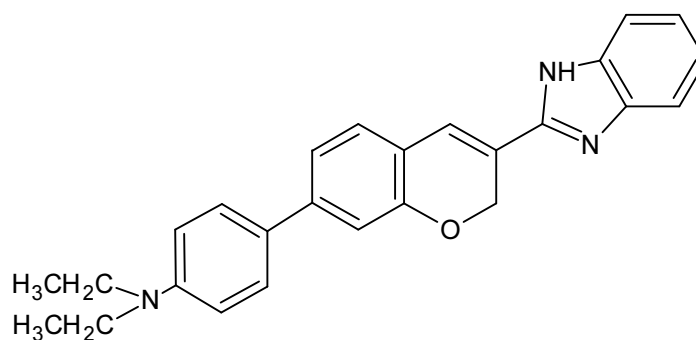
Lewis ze współpracownikami [8] aktywowali bawełnę wodorotlenkiem sodu i na tak zaktywowaną działali chlorkiem benzoilu co zostało przedstawione na schemacie reakcji. Po reakcji następował przyrost masy włókna o 22 %.



Spreparowane w ten sposób włókno barwiono barwnikami zawiesinowymi APAN (B6) oraz C.I. Disperse Yellow 82 (B7) w ditlenku węgla w temp. 80 ⁰C i 100 ⁰C w ciągu 1 godz. pod ciśnieniem do 300 barów. W celach porównawczych wybarwiono również włókna poliestrowe.

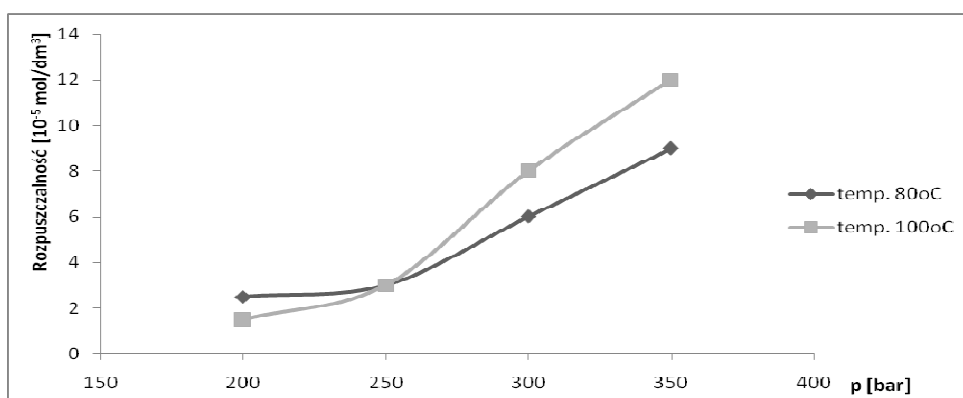


APAN (B6)

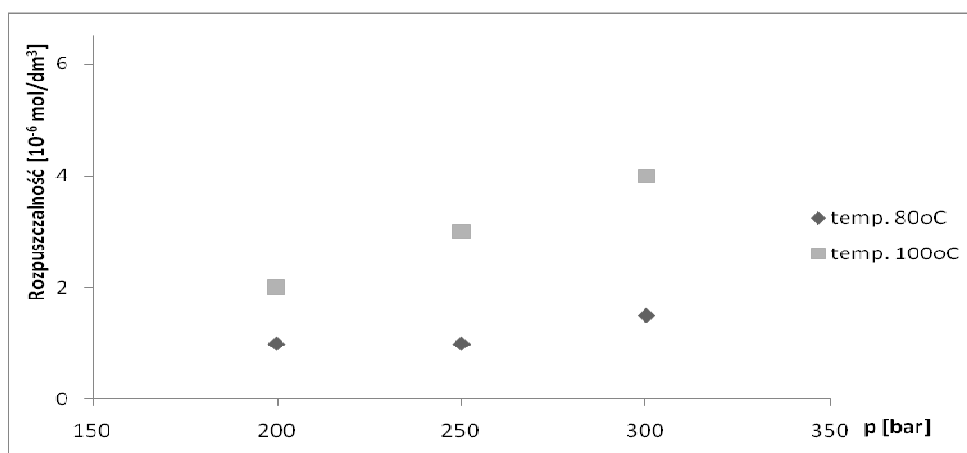


C.I. Disperse Yellow (B7)

Zbadano rozpuszczalności obu barwników w ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym. Wpływ ciśnienia temperatury na rozpuszczalność barwników przedstawiono na rys. 3 i 4.



Rys. 3. Rozpuszczalność APAN (B6) wyrażona w mol/dm³ w ditlenku węgla w zależności od ciśnienia i temperatury.



Rys. 4. Rozpuszczalność C.I. Disperse 82 (B7) wyrażona w mol/dm³ w ditlenku węgla w zależności od ciśnienia i temperatury.

Jako optymalne parametry procesu barwienia ustalono: temp. 100 °C, ciśnienie 300 barów, czas 1 godz. Wybarwiono bawełnę modyfikowaną chlorkiem benzoilu, bawełnę niemodyfikowaną oraz włókna poliestrowe. Po procesie barwienia wyroby wyprano w roztworze mydła (5g/dm³ w temp. 50 °C). Zmierzone intensywności wybarwień przed i po procesie prania. Dla wybarwień barwnikiem APAN (B6) uzyskane wyniki zamieszczono w tabeli 3. Dla wybarwień barwnikiem C.I. Disperse Yellow wyniki zamieszczono w tabeli 4.

Tabela 3. Względne intensywności barwy (K/S) włókien barwionych barwnikiem APAN (B6) w temp. 100 °C pod ciśnieniem 300 barów w ditlenku węgla.

Procentowość wybarwienia [%]	Wartości K/S					
	Poliester		Bawełna modyfikowana		Bawełna niemodyfikowana	
	1	2	1	2	1	2
0,1	1,69	1,57	6,00	5,43	0,92	0,38
0,3	3,78	3,62	10,87	8,55	1,54	0,63
0,5	4,74	4,21	15,46	15,41	2,00	0,75
0,7	6,88	6,77	19,17	18,78	2,11	0,88
0,9	8,48	8,22	21,04	18,02	2,15	0,90
1,1	8,98	8,75	20,56	20,56	1,94	0,77
1,3	10,87	10,31	21,84	21,64	2,08	0,98
1,5	11,40	12,39	23,52	24,14	2,44	1,15

1 - wybarwienie bez prania, 2 - wybarwienie po praniu

Tabela 4. Względne intensywności barwy (K/S) włókien barwionych barwnikiem C.I. Disperse Yellow (B7) w temp. 100 °C pod ciśnieniem 300 barów w ditlenku węgla.

Procentowość wybarwienia [%]	Wartości K/S					
	Poliester		Bawełna modyfikowana		Bawełna niemodyfikowana	
	1	2	1	2	1	2
0,1	2,14	1,83	10,73	10,57	0,67	0,26
0,3	2,25	2,10	10,08	9,71	0,82	0,34
0,5	2,30	2,00	10,13	8,77	0,92	0,43
0,7	1,78	1,86	13,22	12,68	0,83	0,42
0,9	2,35	1,87	15,91	12,39	0,82	0,38
1,1	2,13	1,79	14,64	13,02	0,96	0,42
1,3	2,38	1,75	17,88	16,94	0,78	0,34
1,5	2,14	1,82	17,74	16,50	0,77	0,35

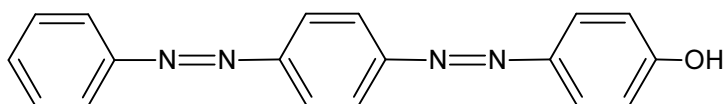
1-wybarwienie bez prania, 2- wybarwienie po praniu

Wnioski wynikające z badań Lewisa:

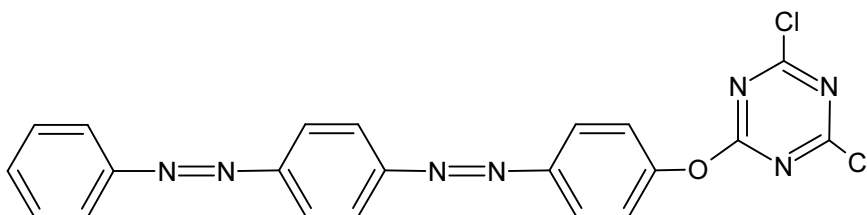
- nie każdy barwnik zawieszinowy można stosować do barwienia włókien poliestrowych,
- wybarwienia po praniu charakteryzują się mniejszą intensywnością,
- niemodyfikowane włókna celulozowe zabarwiają się w niewielkim stopniu,
- hydrofobowo modyfikowane włókna celulozowe można barwić barwnikami zawieszinowymi w ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym.

2.2 Barwniki zawieszinowo-reaktywne

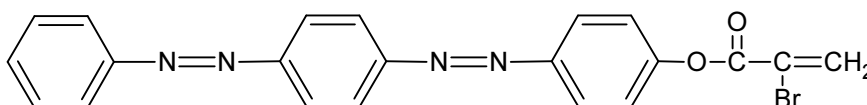
Prowadzone są intensywne badania nad wykorzystaniem do barwienia bawełny w ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym barwników reaktywno-zawieszinowych. Schollmeyer [9,10] ze współpracownikami ureaktywnili żółcień C.I. Disperse Yellow 23 (B8) kondensując ją z 1,3,5-trichloro-2,4,6-triazyną (B9) oraz chlorkiem kwasu 2-bromoakrylowego (B10). Reakcje kondensacji prowadzono w dichlorometanie.



B8



B9



B10

Produkty były dodatkowo krystalizowane z rozpuszczalników organicznych. Otrzymane barwniki zastosowano do barwienia włókien bawełnianych nie poddanych modyfikacji czyli zawierające około 8 % wody. Do aparatu dodano barwnik w ilości 2,5 % w stosunku do włókna, włókno oraz ditlenek węgla ($p=55$ barów), podgrzano do temperatury $120-160^{\circ}\text{C}$ i napompowano ditlenkiem węgla do ciśnienia 280 barów. Zmierzono wartości współczynników K/S wybarwionych włókien dla $\lambda_{\text{max}}=378$ nm. Uzyskane przez nich wyniki wartości K/S, odporności na pranie i działanie światła zestawiono w tabeli 5.

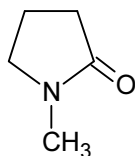
Tabela 5. Wartości współczynników K/S oraz odporności na pranie i światło wybarwień barwnikami B8, B9 i B10.

Symbol barwnika	Włókno	Parametry barwienia Temp./czas [°C/min]	Wartość K/S	Odporność na pranie	Odporność na światło	Uwagi
B9	Bawełna	120/60	1,14	4-5	4	Po obróbce acetonem K/S spada
		120/240	1,30	3	4	
		160/60	1,75	3	4	
		160/240	1,67	1-2	4	
B10	Bawełna	120/30	1,67	4-5	5	Barwnik się spiera
		120/60	2,00	4	5	
		120/120	2,30	4-5	5	
		120/240	3,10	4	5	
		160/240	4,60	5	5	
	Wełna	120/120	4,90	4-5	5	Wełna barwi się intensywniej niż bawełna
		120/240	6,50	5	5	
		160/240	11,30	5	5	
	Poliester	120/60	4,30	5	5	Ekstrakcja chłobenzenem
		120/120	12,57	5	5	
		160/240	14,07	5	5	
B8 Dyspersyjny	Poliester	120/240	13,30	5	5	Ekstrakcja acetonem
		160/240	13,30	5	5	
B10	Poliester /bawełna	120/60	3,09	5	5	
	Poliamid	120/120	9,66	5	5	Rozpad włókien
		160/240	15,68	5	5	
	2,5 Octanowe	120/120	10,93	5	5	

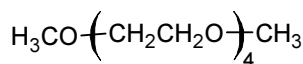
Wnioski:

- odporność wybawień na pranie zależna jest od budowy układu reaktywnego oraz parametrów procesu barwienia.
- na włóknach celulozowych maksymalne odporności na pranie uzyskano na poziomie 4-5,
- włókna poliamidowe w procesach barwienia w nadkrytycznym ditlenku węgla ulegają rozpadowi,
- intensywność wybawień zależy od temperatury procesu oraz rodzaju barwionych włókien.

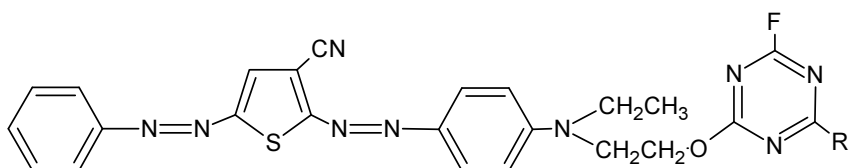
Woda i wydzielający się w trakcie reakcji wiązania barwnika z włóknem chlorowódor przeszkadzają procesowi barwienia włókien celulozowych barwnikami zawiesinoworeaktywnymi w ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym. Shindo Maeda [11] ze współpracownikami specjalnie przygotowali włókna bawełniane do barwienia w ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym. Włókno bawełniane specjalnie zanurzano w 1-procentowym roztworze węglanu sodu i od 5 do 50 procentowym roztworze N-metylopirolidonu (NMP) lub glikolu tetraetylonodimetylowego (TEGDME) na okres 1 godz., krotność kąpieli 1:50. Według autorów publikacji optymalne stężenia rozpuszczalników wynosi 25-30 procent. Następnie włókno suszono w celu pozbycia się wody. Rozpuszczalniki o wysokich temperaturach wrzenia zostawały na włóknach, chociaż częściowo destylowały z parą wodną. Do barwienia zostały użyte następujące barwniki Reactive Disperse Blue (B11), Reactive Disperse Red (B12), C. I. Disperse Red 60 (B13).



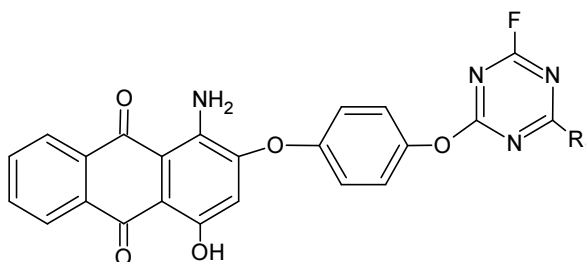
NMP



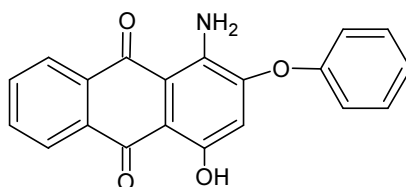
TEGDME



B11



B12



B13

Do aparatu pojemności 50 cm³ dodawano barwnik w ilości 2,5 % w stosunku do włókna, aceton w optymalnej ilości 2,5 cm³, włókno, ditlenek węgla do osiągnięcia ciśnienia 200 barów, temp. 120 °C. Barwiono 1 godz. Wybarwione włókna wypłukano w wodzie, wyprano w roztworze mydła (2g/dm³) oraz w acetonie. Po każdej operacji mierzono wartości K/S. Uzyskane przez nich wyniki zestawiono w tabeli 6.

Tabela 6. Wartości K/S wybarwień włókien bawełnianych w ditlenku węgla.

Barwnik	Wartości współczynników K/S		
	Płukanie w wodzie	Pranie	Pranie w acetonie
Reactive Disp. Blue	808,9	733,1	660,8
Reactive Disp. Red	252,5	248,8	194,7
C.I. Disperse Red 60	318,4	167,7	4,8

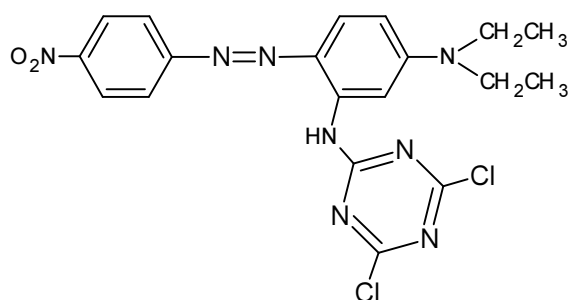
Stopień związania barwników reaktywnych z włóknem wynosił około 80 %.

Wnioski:

- po praniu intensywność barwy ulega obniżeniu,
- bardzo trudno jest usunąć w procesach prania barwniki niezawierające grup sulfonowych,
- barwienie w ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym barwnikami zawiesinowo-reaktywnymi wymaga odpowiedniego przygotowania włókien,
- do ścieków w procesie prania trafiają rozpuszczalniki organiczne,
- charakteryzujący się wyższą rozpuszczalnością w ditlenku węgla Disperse Red 60 zabarwił włókna bawełniane intensywniej niż podobny w budowie Reactive Disperse Red.

Witkamp ze współpracownikami [11] badali wpływ rozpuszczalników dodawanych do procesu barwienia w ditlenku węgla na intensywność wybawień i stopień związania z włóknem.

Modyfikowano strukturę włókna przez fizyczne oddziaływanie z nim rozpuszczalników protonowych (metanol, glikol etylenowy, etanol) i aprotynowych (dimetylosulfotlenek, aceton). Do badań wytypowano barwnik zawiesinowo-reaktywny (B14).



B14

Bawełnę merceryzowaną moczoło w rozpuszczalnikach temp. 40 °C. Przyrost masy około 60 %. Namoczona tkaninę barwiono w temp. 107 °C, p=200 barów w ciągu 1 godz. stosując 1 % barwnika w stosunku do włókna. Mierzono wartości K/S wybarwionych włókien oraz stopień związania barwnika z włóknem.

Tabela 7. Wartości K/S wybarwionych włókien bawełnianych barwnikiem B14 w zależności od zastosowanego rozpuszczalnika.

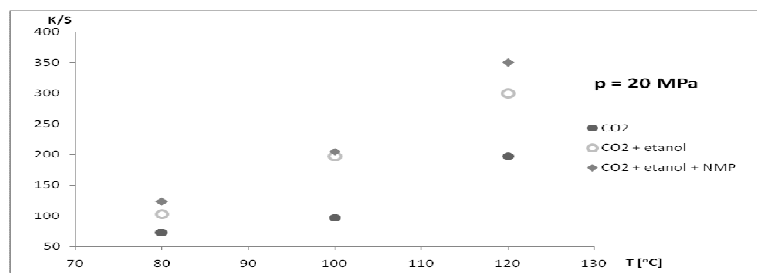
Rozpuszczalnik	K/S	Stopień związania [%]
Metanol	5.2	62
Dimetylosulfotlenek	15,3	2

Wnioski:

- rozpuszczalniki aprotoneowe dodane do ditlenku w procesie barwienia zwiększają intensywność wybarwień,
- lepszemu związaniu z włóknem sprzyjają rozpuszczalniki protonowe,
- wybarwienia wykonane w DMSO praktycznie nie są związane z włóknem celulozowym.

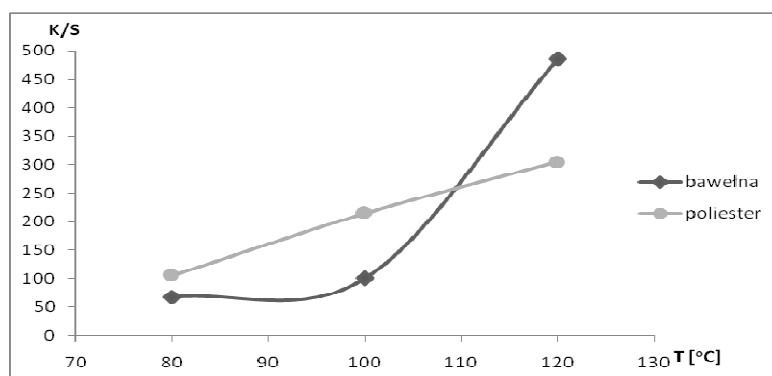
4. Barwienie mieszanek poliestier/celuloza barwnikami zawiesinowo-reaktywnymi

Wykorzystując doświadczenia zdobyte podczas barwienia bawełny barwnikami zawiesinowo-reaktywnymi we fluidzie ditlenku węgla Shigo Maeda ze współpracownikami opracowali jednokąpielową metodę barwienia mieszanek poliestier/bawełna. Do badań użyto mieszanki poliestier/bawełna o składzie 65/35, którą zabarwiono barwnikiem Reactive Dipeperse Blue (B11). Włókno zostało przed barwieniem moczone w roztworze 1 % węglanu sodu i 10-procentowego N-metylopirolidonu w ciągu 1 godz. przy krotności kąpieli 1:50. Następnie włókno wysuszono. Do aparatu włożono barwnik (B11), włókno, w niektórych próbach dodatkowo dodano niewielkie ilości etanolu i barwiono w ditlenku węgla w temp. 80 °C, 100 °C, 120 °C przy ciśnieniach 10-20 MPa. Wpływ temperatury barwienia na intensywność wybarwień (wartości K/S) przedstawiono na rys 5.



Rys. 5. Wartości K/S mieszanek poliestr/bawełna o składzie 65/35 barwionych barwnikiem Reactive Disperse Blue w samym ditlenku węgla (●), w ditlenku węgla z dodatkiem etanolu (○), w ditlenku węgla z dodatkiem etanolu i wcześniejszym potraktowaniu włókien N-metylopirolidonom (◆). Ciśnienie 200 barów.

Oznaczono intensywności poszczególnych włókien. Wartości K/S bawełny i włókien poliestrowych barwionych w jednej kąpeli przedstawiono na rys. 6.



Rys. 6. Wartości K/S barwionych w jednej kąpeli włókien poliestrowych (●) i bawełnianych (◆) barwnikiem Reactive Disperse Blue w ditlenku węgla ($p=200$ barów) z dodatkiem etanolu i wcześniejszym potraktowaniu włókien roztworem węgla sodowego i N-metylopirolidonom.

Dla wybarwionych mieszanek poliestr/bawełna 65/35 zbadano właściwości użytkowe oraz parametry barwy w układzie CIE Lab. Uzyskane rezultaty zestawiono w tabeli 8.

Tabela 8. Trwałości użytkowe wybarwień oraz parametry barwy w układzie CIE Lab mieszanek poliestr/bawełna barwionych barwnikiem Reactive Disperse Blue w ditlenku węgla.

Temp. barwienia [°C]	Procentowość wybarwień	Pranie	Światło	Parametry barwy w układzie CIE Lab				
				L	a	b	C	H
80	5	4	3+					
100	5	4	3					
120	5	4-5	4-					
120	0,6	5	3	32,7	5,9	-34,0	34,6	279,9
Thermosol	0,6	5	3+	32,7	5,5	-26,8	27,4	281,6

Wnioski:

- intensywności wybarwienia decyduje temperatura procesu,
- w temperaturze 120 °C poliester barwi się intensywniej niż włókno bawełniane,

- parametry barwy dla barwienia w ditlenku węgla zbliżone są do parametrów barwy wybarwień barwionych metodą Thermosol.

5. Podsumowanie

1. Barwienie wyrobów włókienniczych wymaga zastosowania skomplikowanej aparatury do barwienia, co znacznie podwyższa koszty. Również aparatura laboratoryjna jest bardzo kosztowna.
2. Występują techniczne trudności w odzyskaniu barwników niezwiązanych z włóknem.
3. Powstają problemy z myciem aparatury po procesie barwienia.
4. Do metody barwienia w ditlenku węgla wymagane jest opracowanie nowych form użytkowych barwników.
5. Woda przeszkadza w procesie barwienia.

Wnioski do barwienia poliestru

- Włókna poliestrowe można barwić wyselekcjonowanymi barwnikami zawieszinowymi w ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym w temperaturach powyżej 150⁰C i ciśnieniu około 30 MPa.
- Proces barwienia poliestru w ditlenku węgla zbliżony jest do metody Thermosol.
- Występują trudności w wybarwianiu poliestru na zadany kolor oraz w powtarzalności procesu barwienia.
- Nie opracowano sposobu barwienia poliestru w ditlenku węgla bez konieczności prania po procesie barwienia.
- Intensywniej przebarwiają włókna poliestrowe barwniki nie zawierające grup polarnych, o niższej termostabilizacji na włóknach i większej rozpuszczalności w ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym.

Wnioski do barwienia bawełny i mieszanek bawełny/poliester

- Do barwienia włókien bawełnianych oraz mieszanek poliester celuloza można stosować barwniki reaktywnozawieszinowe.
- Przed barwieniem w ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym wyroby bawełniane trzeba poddać obróbce np. glikolem etylenowym lub N-metylopirydonem oraz roztworem węgla sodowego a następnie wysuszyć.
- Korzystnie jest dodać do procesu barwienia niewielkich ilości rozpuszczalnika organicznego protonowego np. etanolu.
- Stopień związania barwników reaktywnych z włóknem bawełnianym wynosi 60-80 %.
- Wyroby bawełna/poliester barwione w ditlenku węgla wymagają prania.
- Bardzo trudno jest usunąć niezwiązany z włóknem barwnik dyspersyjny.
- Syntezę barwników reaktywno-zawieszinowych przeprowadza się w rozpuszczalnikach organicznych.

Literatura

1. ITMF Annual Conference 2015, September 10-12, Westin St. Francis, San Francisco, Kalifornia.
2. E. Schollmeyer, D.Knittel, H.J.Schneider: Farbeverfahren DE 39 06 724/A1 1990.
3. M. Rita, E. Cadoni, D. Marica, A. Piras: *Dyeing polyester fibres in supercritical CO₂*, Dyes and pigments, 2000, 45(1):75-79.
4. K. Hunger: Industrial Dyes, chemistry, properties, applications, 2003, 309;
D.M.Lewis; Rev. Progr. Col. Relat. Top. 1999, 29:23-28.
5. S.L. Draper, G.A.Montero, B. Smith, K.Beck: *Solubility relationships for disperse dyes in supercritical carbon dioxide*, Dyes and pigments, 2000, 45(3):177-183.
6. D.M.Lewis: *Dyeing of modified cotton fibres with disperse dyes from supercritical carbon dioxide*, J.Soc. Dyers Colour., 1998, 114 (5/6):169-173.
7. P.L. Beltrame, A. Castelli, E.Selli, A. Mossa: *Dyeing of cotton in supercritical carbon dioxide*, Dyes and Pigments, 1998, 39(4):335-340.
8. A.S. Ozcan, A.Clifford, D.M. Lewis: *Dyeing of cotton fibres with disperse dyes in supercritical carbon dioxide*, Dyes and pigments, 1998, 36(2):103-110.
9. B.Gebert, W.Saus, D. Knittel, E. Schollmeyer: *Dyeing of natural fibres with disperse dyes in supercritical carbon dioxide*, Textil Research Journal, 1994, 64(7):371-374.
10. A.Schmidt, E.Bach, E. Schollmeyer: *The dyeing of natural fibres with reactive disperse dyes in supercritical carbon dioxide*, Dyes and pigments, 2003, 56(1): 27-35.
11. Shingo Maeda, S. Hongyou, K. Kunitou: *Dyeing cellulose fibres with reactive disperse dyes in supercritical carbon dioxide*, Textile Research Journal, 2002,72: 240-244.
12. M.V.F.Cid, K.N. Gersher, G.J.Witkamp: *Novel process to enhance the dyeability of cotton in supercritical carbon dioxide*, Textile Research Journal, 2007,77: 38-46
13. Shingo Maeda, K. Kunitou, T. Hihara, K. Mishima: *One-bath dyeing of polyester/cotton blends with reactive disperse dyes in supercritical carbon dioxide*, Textile Research Journal, 2004 74: 989-994.

Artykuł recenzowany

Możliwości ograniczenia niekorzystnych skutków ubocznych procesów apreturowania tkanin

Chemical finishing of textiles – the possibility of reducing undesirable side effects

Waldemar Machnowski

Politechnika Łódzka

Katedra Materiałoznawstwa, Towaroznawstwa i Metrologii Włókienniczej

Abstract

Chemical finishing of textiles (easy-care, flame-retardant, water-repellent) not only results in the fabric's wrinkle-, fire-, and water-resistance, but also in impairment of fabric tensile strength, abrasion resistance and of other important using properties. Eliminating of all these undesirable side effects of the finish cellulose fabrics is not possible, but efforts should be made to reduce them to a minimum.

The paper discusses the causes for the occurrence these above mentioned side effects and presents some ways to reduce them. A nonhomogeneous finishing agents distribution inside the textile products (accumulation at the outer sides of the fabrics) is one of the important reasons of the weak finishing results. The possibilities of reduce the uniformity of the finishing agents distribution inside the fabrics have been also presented.

Wprowadzenie

Doskonalenie jakości chemicznych środków pomocniczych oraz pojawianie się nowych barwników i środków apreterskich, wyposażanie maszyn i urządzeń wykończalniczych w nowoczesne, precyzyjne i niezawodne systemy sterowania przyczyniają się do ciągłego postępu techniczno-technologicznego w obszarze technologii wykończalniczych. Najbardziej wyraźnym przejawem tego postępu, szczególnie z punktu widzenia użytkowników wyrobów przemysłu tekstylnego-odzieżowego, jest wprowadzanie na rynek produktów włókienniczych wykazujących nowe, nieznane wcześniej funkcje użytkowe. Bardzo istotnymi dla producentów tekstyliów – mimo, że znacznie mniej „spektakularnymi w odbiorze społecznym” – oznakami rozwoju są nowe rozwiązania techniczne i modyfikacje technologii, które umożliwiają zmniejszenie kosztów wytwarzania tekstyliów, zwiększenie wydajności produkcji, w także ograniczenie szkodliwego wpływu procesów produkcyjnych na środowisko naturalne. Rosnące ceny wody i energii oraz coraz bardziej restrykcyjne przepisy środowiskowe, począwszy od lat 80-tych XX wieku stanowiły i nadal stanowią silny bodziec do rozwoju technik i technologii wodo- i energooszczędnych.

Wprowadzanie do praktyki przemysłowej nowych rozwiązań techniczno - technologicznych, pozwalających na szeroko rozumianą optymalizację procesów wykończalniczych, skutkuje nie tylko obniżeniem kosztów produkcji; ale zazwyczaj umożliwia również uzyskanie zauważalnej poprawy efektów wykończenia produktów włókienniczych. W przypadku apreturowania, poprawa jakości tkaniny nie polega jedynie na uzyskaniu wyższego poziomu wskaźników nadawanej w tym procesie cechy tkaniny (np. odporności na mięcie, trudnopalności, hydrofobowości). Bardzo istotne jest również to, aby nadaniu określonej (zamierzonej) właściwości tkaniny nie towarzyszyło nadmierne pogorszenie innych jej cech użytkowych, istotnych dla danego przeznaczenia tej tkaniny.

W niniejszym opracowaniu będą przedstawione przykłady niekorzystnego wpływu kilku wybranych procesów apreturowania na podstawowe parametry użytkowe tkanin bawełnianych

i poliestrowo-bawełnianych. Opisane zostaną uwarunkowania, a także możliwości ograniczenia najczęściej występujących niepożądanych skutków ubocznych tych procesów.

Procesy apreturowania – ogólna charakterystyka

Procesy apreturowania, podejmowane w celu nadania tkaninom oczekiwanych właściwości użytkowych i estetycznych (np. odporności na mięcie, hydrofobowości, trudnopalności), wykonuje się najczęściej metodą *napawanie-suszenie-dogrzewanie* (ang. *pad-dry-cure*). Końcowy efekt apreturowania zależy od właściwego przeprowadzenia wszystkich operacji jednostkowych składających się na ten proces. Są to:

- napawanie – *tkanina musi wykazywać wysoką, równomierną zwilżalność (na całej jej długości i szerokości), tak aby w czasie trwającego ok. 1 s zanurzenia tkaniny w kąpeli apreterskiej nastąpiło wniknięcie tej kąpeli w całą strukturę tkaniny,*
- odżęcie – *efektywne i równomierne na całej szerokości tkaniny usunięcie nadmiaru kąpeli apreterskiej jest warunkiem koniecznym uzyskania właściwego efektu wykończenia tkaniny (jednakowych parametrów na całej jej powierzchni),*
- suszenie – *w czasie suszenia tkaniny w suszarkach ramowych metodą konwekcji wymuszonej ważne jest zapewnienie jednakowych warunków wymiany ciepła i masy na całej szerokości tkaniny; w przeciwnym razie dochodziłoby do miejscowej migracji kąpeli apreterskiej w tkaninie, prowadzącej – nawet w przypadku równomiernego jej odżęcia – do zróżnicowania zawartości środków apreterskich na szerokości tkaniny, a przez to do niejednakowych parametrów w różnych miejscach jej powierzchni,*
- dogrzewanie – *obróbka termiczna tkaniny, wykonywana w temperaturze 140–180 °C, ma na celu związanie środków apreterskich z tworzywem włókien, dzięki czemu uzyskuje się właściwy poziom efektu apreturowania oraz trwałość nadanego efektu podczas użytkowania tkaniny.*

Ogólnie, można stwierdzić, że odpowiedni dobór środka apreterskiego, katalizatora i pozostałych składników kąpeli oraz właściwa realizacja każdego z ww. etapów procesu apreturowania gwarantuje uzyskanie właściwego efektu wykończenia tkaniny. Zazwyczaj uważa się, że został osiągnięty „właściwy efekt wykończenia/apreturowania”, jeśli w wyniku apreturowania uzyskano oczekiwany poziom określonej (zamierzonej) właściwości tkaniny – oczekiwaną odporność na mięcie, trudnopalność, wodoodporność itd. – a przy tym nie nastąpiło nadmierne zmniejszenie jej wytrzymałości na rozciąganie. W wielu przypadkach procesy apreturowania, nawet te wykonane najbardziej poprawnie, prowadzące do uzyskania „właściwego efektu wykończenia”, powodują jednocześnie pogorszenie wielu ważnych cech użytkowych tkanin. Przykładowo: tkanina bawełniana wykończona za pomocą N-metylolowych pochodnych mocznika, zyskując wysoką odporność na mięcie, staje się mniej wytrzymała na rozciąganie i rozdarcie, zmniejsza się jej odporność na ścieranie, pogarsza się jej higroskopijność (zdolność do pochłaniania pary wodnej) oraz odporność wybarwień na światło, a także staje się źródłem emisji formaldehydu. Mimo ciągłego postępu w obszarze apretur szlachetnych, wszystkich ww. niepożądanych skutków ubocznych procesu przeciwnącego wykończenia tkanin celulozowych i poliestrowo-celulozowych nie udało się dotychczas wyeliminować.

Celem prac prowadzonych od ponad 20 lat w wielu ośrodkach badawczych jest dążenie do zastosowania kwasów wielokarboksylowych w charakterze środków do wykończeń przeciwnących. Przedmiotem badań były m.in.: kwas maleinowy i cytrynowy oraz kwas butano-1,2,3,4-tetrakarboksylowy [1,2]. Ta grupa związków wykazujących zdolność sieciowania celulo-

zy (poprzez tworzenie wiązań estrowych z grupami hydroksylowymi celulozy), zupełnie odmienna – tak pod względem chemicznym, jak i aplikacyjnym – od formaldehydowych i glioksalowych pochodnych mocznika, stwarza potencjalne możliwości uzyskiwania właściwych efektów wykończenia tkanin bawełnianych, zapewniając przy tym całkowite wyeliminowanie wydzielania formaldehydu podczas ich użytkowania. Jednak z uwagi na trudności z ustaleniem optymalnych warunków utrwalania (dobór katalizatora i temperatury procesu) zapewniających efektywną estryfikację włókien celulozowych przy akceptowalnym poziomie strat ich wytrzymałości, a także z uwagi na cenę tych produktów, żaden z ww. kwasów wielokarboksylowych nie znalazł dotychczas szerszego zastosowania w skali produkcyjnej. W wykończeniach przeciwnących tkanin z włókien celulozowych najważniejszą rolę nadal odgrywają modyfikowane N-metylolowe pochodne mocznika [3,4,5].

Niekorzystne zmiany niektórych parametrów użytkowych tkanin celulozowych w wyniku ich apreturowania

Jak już wcześniej wspomniano, skutki procesów apreturowania tkanin nie ograniczają się do osiągnięcia zamierzonego efektu wykończenia (odporności na mięcie, trudnopalności, wodoodporności), ale łączą się również z pogorszeniem innych ważnych cech użytkowych tkanin. W ustalaniu warunków procesów apreturowania, czy też w optymalizacji tych procesów, okoliczność ta powinna być zawsze traktowana z dużą uwagą. W ocenie poprawności wykonania apreturowania należy uwzględniać wszystkie skutki tego procesu – te zamierzone i te niezamierzone. Kompleksowa ocena procesu apreturowania powinna więc polegać na dokonaniu swego „rachunku zysków i strat”. W przypadku apreturowania tkanin z włókien celulozowych „po stronie strat” jest z reguły znaczne pogorszenie właściwości wytrzymałościowych. Przyczyną zmniejszenia wytrzymałości tych tkanin na rozciąganie i rozdzieranie oraz pogorszenia ich odporności na ścieranie, w następstwie procesu apreturowania, należy upatrywać w drastycznych warunkach operacji dogrzewania. Czynnikiem destrukcyjnym, osłabiającym włókna bawełny, lnu, czy też sztuczne włókna celulozowe są przede wszystkim:

- ciepło (dogrzewanie wysuszonej tkaniny dokonywane jest, w zależności od metody, w temperaturze od 140 °C do 180 °C),
- kwaśny odczyn kąpieli apreterskich (aby nastąpiło efektywne utrwalanie związków N-metylolowych, należy zapewnić, w zależności od użytych katalizatorów, wartość pH kąpieli apreterskiej na poziomie 3,5 – 4,5, a nawet 2,5) [6].

Jak wiadomo, włókna celulozowe nie wykazują wysokiej odporności termicznej. Już w temperaturze 140-150 °C zostaje zapoczątkowany proces ich rozpadu termicznego [7] przejawiający się wydzielaniem lotnych produktów pirolizy. W makrocząsteczkach celulozy dochodzi do pękania wiązań 1,4 β -glikozydowych, co w sposób nieunikniony prowadzi do osłabienia włókien. Jest zatem oczywiste, że ogrzanie tkaniny podczas apreturowania do temperatury wyższej o 30-40 °C od podanej wyżej wartości granicznej powoduje pewien stopień destrukcji termicznej tworzących tę tkaninę włókien celulozowych. Sytuację dodatkowo pogarsza fakt, że to przekroczenie temperatury początku rozpadu włókien celulozowych następuje w obecności zawartych w kąpielach apreterskich substancji chemicznych o charakterze kwasowym. Celuloza jest polimerem bardzo podatnym na kwasową hydrolizę, która prowadzi – podobnie jak rozpad termiczny – do pękania wiązań 1,4 β -glikozydowych, a przez to do zmniejszenia wielkości makrocząsteczek. Przedstawione zmiany budowy molekularnej celulozy muszą – w sposób nieunikniony – powodować osłabienie pojedynczych włókien, a w efekcie pogorszenie właściwości mechanicznych tkanin.

W tabeli 1 podano przykłady zmniejszenia wytrzymałości tkanin bawełnianych na rozciąganie i odporności na ścieranie na skutek poddania ich wykończeniu przeciwnącemu oraz wykończeniu przeciwpalnemu.

Tabela 1. Pogorszenie właściwości mechanicznych tkanin bawełnianych w wyniku procesów apreturowania [1,2,4,5,8,9,10,11].

Środek apreterski	Zmniejszenie wytrzymałości na rozciąganie, %	Zmniejszenie odporności na ścieranie, %
<i>wykończenie przeciwnące</i>		
N,N'-dimetylolo-dihydroksyetylenomocznik (DMDHEM)	30 [5]	58 [5]
	35 [2]	–
	27 [8]	52 [8]
	31 [9]	46 [9]
DMDHEM + TiO ₂	18 [4]	–
Glioksalowa pochodna mocznika	28 [10]	–
Kwas cytrynowy	29 [9]	41 [9]
Kwas maleinowy	30 [9]	49 [9]
	48 [1]	–
<i>wykończenie przeciwpalne</i>		
Mieszanina fosforanów amonowych (wykończenie nietrwałe)	19 [11]	23 [11]
Pyrovatex® CP NEW	13 [11]	28 [11]

Podane w tabeli 1. wartości świadczą o znaczącym pogorszeniu wskaźników wytrzymałości mechanicznej tkanin bawełnianych, którym w wyniku apreturowania nadano odporność na mięcie lub trudnozapałność. Nie ulega wątpliwości, że wyroby wykonane z tych tkanin (np. odzież) wykazywać będą wyraźnie mniejszą odporność na zniszczenie, a tym samym okres ich użytkowania będzie znacznie krótszy.

Analizując negatywne skutki procesów apreturowania, oprócz wyżej omówionych, należy wspomnieć również o zmianach barwy tkanin następujących często w procesie wykończenia. I tak, jako przykład można podać proces wykończenia przeciwpalnego przy wykorzystaniu środka Pyrovatex® CP NEW, który spowodował wyraźną zmianę barwy tkaniny bawełnianej, wybarwionej na intensywny granatowy kolor. Badania kolorymetryczne wykazały zmianę wartości składowych chromatycznych *a* i *b*; nastąpiło widoczne przesunięcie odcienia barwy tkaniny w kierunku czerwieni i w kierunku błękitu. Ogólna różnica barwy pomiędzy wykończonymi i niewykończonymi próbkami tej tkaniny wyniosła $\Delta E=2,36$ [11]. Przyczyna zmian barwy tkanin w następstwie ich apreturowania tkwi w drastycznych warunkach obróbki termicznej. Znajdujące się we włóknach celulozowych barwniki, w warunkach wysokiej temperatury (160–180 °C), w obecności kwaśnych kąpieli apreterskich (pH 3,0–4,5) [12] ulegają – podobnie jak włókna celulozowe – procesom destrukcyjnym powodującym trwałą zmianę odcienia tkanin. Należy także zaznaczyć, że barwione tkaniny bawełniane poddane procesom apreturowania cechują się często znacznie niższymi wskaźnikami odporności wybarwień niż tkaniny nieapreturowane. Wyraźne pogorszenie odporności wybarwień na światło obserwuje się m.in. w przypadku wykończenia przeciwpalnego tkaniny bawełnianej barwionej barwnikami reaktywnymi [12].

Tkaniny z włókien celulozowych, poddane apreturowaniu przy użyciu wciąż powszechnie stosowanych N-metylolowych pochodnych mocznika (np. DMDHEM), stają się źródłem emisji formaldehydu. Wydzielanie się formaldehydu z wykończonych przeciwnąco tkanin bawełnianych jest problemem, który czeka na rozwiązanie od dokładnie 90 lat, tj. od roku 1926,

kiedy to Marsh, Foulds i Wood opatentowali sposób uszlachetniania tkanin bawełnianych i włókoszowych, polegający na zastosowaniu kondensatów mocznikowo-formaldehadowych [6]. W czasie jaki dzieli nas od tego wynalazku, nastąpił – co oczywiste – znaczny postęp; zawartość formaldehydu w obecnie wykończanych tkaninach jest nawet kilkadziesiąt razy niższa, niż w początkach rozwoju wykończeń szlachetnych tekstyliów, jednak obecność tego związku, o udowodnionym szkodliwym działaniu, nie została całkowicie wyeliminowana. Stanie się to dopiero wówczas, gdy N-metylolowe i N-alkoksymetylowe pochodne mocznika zostaną zastąpione środkami apreterskimi o innej naturze chemicznej, np. kwasami wielokarboksylowymi.

Jako inne niekorzystne efekty uboczne, które mogą pojawić się w następstwie apreturowania należy wymienić zmniejszenie higroskopijności tkanin z włókien celulozowych, a także ograniczenie ich zdolności do retencji wody. W przypadku tkanin przeznaczonych na wyroby bielizniane i odzieżowe, obie te właściwości istotnie wpływają na komfort ich użytkowania, dlatego też powinny być uwzględniane jako kryterium oceny jakości apreturowanych tkanin.

Możliwości ograniczenia niepożądanych efektów procesów apreturowania, unikanie niepotrzebnych błędów

Przedstawione we wcześniejszej części referatu uwarunkowania niektórych niekorzystnych efektów procesów apreturowania zdają się wskazywać na nieuchronność ich występowania, co może oznaczać *de facto* brak możliwości wyeliminowania tych niechcianych efektów wykończenia. Należy jednak stwierdzić, że mimo to, istnieje szerokie pole działania, jest wiele możliwości nawet nieznacznych modyfikacji sposobu realizacji procesów apreturowania, które mogą zaowocować złagodzeniem negatywnych skutków towarzyszących uzyskiwaniu zamierzonych efektów wykończenia. Wskazać można kilka kierunków racjonalnych działań:

Ścisłe przestrzeganie warunków procesu apreturowania

Ustalone przez producenta środków apreterskich lub opracowane we własnym zakresie parametry/warunki procesu wykończenia – na które składają się m.in. stężenie poszczególnych składników kąpieli apreterskiej, odczyn pH, temperatura i czas obróbki termicznej – powinny być jak najdokładniej zachowywane. Spełnienie tego wymogu uwarunkowane jest stopniem nowoczesności i stanem technicznym ciągów napawająco-suszących, poprawnością funkcjonowania układów kontrolno-pomiarowych odpowiedzialnych m.in. za utrzymywanie właściwej wartości temperatury.

Unikanie stosowania nadmiernych ilości środków apreterskich

Stosowanie kąpieli apreterskich o stężeniu poszczególnych składników przekraczającym zalecane wartości, prowadzące do swego „przedawkowania” środków apreterskich, powodowane jest zwykle chęcią uzyskania bardzo dobrych efektów wykończenia, w rozumieniu uzyskania wysokich wartości parametru wyrażającego cechę wyrobu, której nadanie jest celem procesu apreturowania. Często uważa się, że wyższe stężenie kąpieli apreterskiej, a w efekcie naniesienie większych ilości środków apreterskich na wykończaną tkaninę, pozwoli zrekomensować ewentualne „niedociągnięcia” w realizacji procesu apreturowania, np. niedostatecznie długi czas dogrzewania lub zbyt niską temperaturę. Jest to błędne rozumowanie: – niezapewnienie właściwych warunków utrwalania środków apreterskich nie pozwoli uzyskać zadowalających efektów wykończenia, zaś nadmierna zawartość środków na tkaninie stanowić będzie zbędny „balast”, manifestujący swoją obecność nasileniem wielu skutków ubocznych.

Przykładem złych skutków przedawkowania przeciwpalnego środka fosforoorganicznego w procesie wykończenia tkaniny bawełnianej może być przypadek przedstawiony w tabeli 2.

Tabela 2. Parametry tkaniny bawełnianej przed i po procesie wykończenia przeciwpalnego [na podstawie badań własnych].

Parametr	przed wykończeniem	po wykończeniu
Palność: wskaźnik tlenowy (LOI), %	19,2	36,1
Wytrzymałość na rozciąganie: siła zrywająca, N	683	452
Wytrzymałość na rozciąganie po oddziaływaniu ciepła */: siła zrywająca, N	667	141
Odporność na ścieranie: liczba cykli ścierania, -	24 000	11 000

*/ – ekspozycja tkaniny na strumień promieniowania cieplnego: 10 kW/m², 30 s

O użyciu zbyt dużej ilości środka przeciwpalnego świadczy w oczywisty sposób wartość wskaźnika tlenowego tkaniny po wykończeniu. Należy zaznaczyć, że za całkowicie skuteczne przeciwpalne wykończenie wyrobu włókienniczego uznaje się sytuację, gdy wskaźnik tlenowy osiąga wartość 30-31% (jest to poziom, jaki wykazują m.in. wyroby z włókien poliamidowych, np. z włókien Kevlar®). Ceną za nadanie tkaninie bawełnianej trudnopalności przewyższającej wyroby z włókien poliamidowych, wyrażającej się wartością wskaźnika tlenowego ponad 36%, jest duży (ponad 30%) spadek wytrzymałości na rozciąganie oraz drastyczne (ponad 50%) zmniejszenie odporności na ścieranie.

Zwraca także uwagę drastyczne obniżenie odporności termicznej tkaniny, jakie nastąpiło w wyniku jej (bardzo skutecznego) wykończenia przeciwpalnego. Niewykończona tkanina bawełniana poddana oddziaływaniu promieniowania cieplnego (strumień o gęstości 10 kW/m², w czasie 30 s) zachowuje swoją wytrzymałość mechaniczną praktycznie na niezmiennym poziomie, natomiast tkanina ta wykończona przeciwpalnie, traci – w tych samych warunkach termicznych – niemal 70% pierwotnej wytrzymałości na rozciąganie. Tak silnie zaznaczona nieodporność termiczna oznacza brak możliwości zastosowania tej tkaniny w miejscach, gdzie mogłaby być narażona na oddziaływanie strumienia ciepła, nawet o dość umiarkowanej intensywności.

Zapewnienie możliwie równomiernego rozmieszczenia środków apreterskich w strukturze tkaniny

Uzyskanie właściwych efektów apreturowania uwarunkowane jest – jak już wcześniej wspomniano – m.in. przez równomierne odżęcie oraz wysuszenie tkaniny w sposób zapewniający równomierne rozmieszczenie środków apreterskich na całej jej szerokości. Jest to oczywiście znane zagadnienie o wyraźnym aspekcie praktycznym, któremu poświęca się zawsze należyta uwagę.

Bardzo istotny wpływ na uzyskiwane efekty apreturowania tkanin wywiera również nierównomierność rozmieszczenia środków apreterskich „na grubości tkaniny”, czyli zróżnicowanie zawartości tych środków w przypowierzchniowych i wewnętrznych warstwach tkaniny. Tego typu nierównomierność przejawia się z reguły wyraźnie wyższą zawartością środków apreterskich w zewnętrznych (przypowierzchniowych) warstwach tkaniny niż w obszarach wewnętrznych, bardziej odległych od jej powierzchni [8]. W przypadku wykończeń przeciwnących oznacza to zróżnicowanie stopnia usieciowania celulozy w poszczególnych warstwach tkaniny,

co z kolei wpływa niekorzystnie na ograniczenie jej skłonności do mięcia, nasilając jednocześnie niekorzystne skutki uboczne procesu apreturowania.

Zagadnieniu temu – zdaniem autora – nie poświęca się dostatecznie dużo uwagi, mimo że wykazuje ono wyraźny aspekt praktyczny. Najwięcej prac badawczych dotyczących tej problematyki podejmowano w latach osiemdziesiątych XX w. w okresie rozwoju nowych metod aplikacji kąpieli apreterskich, tzw. metod minimalnego nanoszenia (ang. *low add-on* oraz *low leave-on*). Stwierdzono wówczas, że efektywnym sposobem zmniejszenia nierównomierności rozmieszczenia środków apreterskich w strukturze tkanin jest nanoszenie na nie mniejszych ilości kąpieli apreterskich, dzięki czemu podczas suszenia ulegają ograniczeniu zarówno czas trwania jak i nasilenie zjawiska migracji środków apreterskich z wewnętrznych obszarów tkaniny ku jej powierzchni [13,14,15]. Należy zauważyć, że właśnie taki kierunek migracji kąpieli apreterskiej podczas suszenia prowadzi ostatecznie do większej zawartości środków apreterskich w przypowierzchniowych warstwach tkaniny niż w jej warstwach wewnętrznych.

Nieodłączną cechą mechanizmu procesu suszenia materiałów o strukturze porowatej, polegającego na odparowywaniu wilgoci z powierzchni materiału, jest migracja wody (wraz z rozpuszczonymi w niej substancjami) z wnętrza suszonego materiału do jego warstw powierzchniowych. Oznacza to, że nie jest możliwe całkowite wyeliminowanie migracji kąpieli apreterskich podczas suszenia tkanin, a zatem rozmieszczenie związków apreterskich w wykończonych tkaninach zawsze wykazywać będzie pewien stopień nierównomierności. Ważne jest jednak, aby ten stopień nierównomierności był możliwie najmniejszy. Takie dążenie powinno być celem optymalizacji procesów apreturowania.

W tabeli 3. przedstawiono parametry użytkowe tkaniny bawełnianej i poliestrowo-bawełnianej wykończonych przeciwną przy zastosowaniu różnych metod nanoszenia kąpieli apreterskiej. Jako środek sieciujący wykorzystano N,N'-dimetylolodihydroksyetyleno-mocznik (DMDHEM). Tkanina bawełniana (*Wariant I* i *Wariant II*) napawana była kąpielą o stężeniu DMDHEM 90 g/l, zaś oba warianty tkaniny poliestrowo-bawełnianej napawano kąpielą zawierającą 75 g/l tego środka apreterskiego.

Nanoszenie kąpieli według *Wariantu II* polegało na poddaniu odżętej tkaniny dodatkowej operacji odsysania (ang. *vacuum extraction*), podczas której następowało usunięcie z tkaniny pewnej części kąpieli, pozostającej w niej po odżymaniu. Tkaniny wykończane według *Wariantu II* wprowadzane do suszarki zawierały więc mniejsze ilości kąpieli niż tkaniny apreturowane sposobem klasycznym (*Wariant I*). W efekcie zawartości środka apreterskiego w tkaninach apreturowanych metodą zmodyfikowaną były odpowiednio niższe (Tabela 3). Należy zwrócić uwagę, że mimo mniejszej obecności DMDHEM w tkaninach poddanych odsysaniu, osiągnięty został ten sam poziom odporności na mięcie, zarówno tkaniny bawełnianej, jak i poliestrowo-bawełnianej.

Uzyskanie zwiększonej efektywności działania środka sieciującego było możliwe dzięki poprawie równomierności jego rozmieszczenia w strukturze wykończonych tkanin. Przyczyniło się do tego naniesienie mniejszych ilości kąpieli apreterskich na wykończane tkaniny, co ograniczyło czas trwania i intensywność migracji tych kąpieli, będącej przyczyną – jak wcześniej wskazano – powstawania różnic w zawartości środków apreterskich w przypowierzchniowych i wewnętrznych warstwach tkaniny. Wszystkie niekorzystne efekty uboczne analizowanych procesów apreturowania, dla obu badanych tkanin, występują z mniejszym nasileniem w przypadku metody apreturowania (*Wariant II*) zapewniającej bardziej skuteczne usuwanie nadmiaru kąpieli apreterskiej z tkanin przed ich suszeniem (Tabela 3).

Tabela 3. Parametry tkaniny bawełnianej i poliestrowo-bawełnianej wykonanych przeciwnąco przy zastosowaniu różnych metod nanoszenia kąpieli apreterskiej [na podstawie badań własnych].

Parametr	Naniesienie kąpieli apreterskiej		Tkanina nieapreturowana
	Wariant I *	Wariant II *	
tkanina bawełniana (260 g/m ²)			
Zawartość DMDHEM w tkaninie, g/m ² tkaniny	17,7	13,2	–
Odporność na mięcie: średni kąt odprężenia, deg	110	112	51
Wytrzymałość na rozciąganie: siła zrywająca, N	603	635	724
Odporność na ścieranie: liczba cykli ścierania, -	15 000	20 000	24 000
Zawartość formaldehydu, mg/kg	110	81	–
tkanina poliestrowo – bawełniana (245 g/m ²)			
Zawartość DMDHEM w tkaninie, g/m ² tkaniny	12,4	8,3	–
Odporność na mięcie: średni kąt odprężenia, deg	127	134	88
Wytrzymałość na rozciąganie: siła zrywająca, N	772	821	988
Odporność na ścieranie: liczba cykli ścierania, -	15 000	20 000	–
Zawartość formaldehydu, mg/kg	71	43	–

*/ – nanoszenie kąpieli apreterskiej

Wariant I: napawanie – odżymanie

Wariant II: napawanie – odżymanie – odsysanie

Należy zaznaczyć, że podobne korzystne skutki modyfikacji klasycznej metody apretowania mogą być potencjalnie osiągnięte także po zastosowaniu innych metod minimalnego nanoszenia kąpieli apreterskich – napawania stykowego oraz nanoszenia kąpieli w postaci piany.

Literatura

1. Udomkichdecha W. i inni: Acrylic and maleic acids in nonformaldehyde durable press finishing of cotton fabric, *Textile Research Journal*; 2003, 73, s.401-406.
2. Surina R., Andrassy M.: Effect of preswelling and ultrasound treatment on the properties of flax fibers cross-linked with polycarboxylic acids, *Textile Research Journal*; 2013, 83, s.66-75.
3. Lam Y.L. i inni: Wrinkle-resistant finishing with dimethyloldihydroxyethyleneurea (DMDHEU) – the effect of co-catalyst, *Textile Research Journal*; 2011, 81, s.1419-1426.
4. Chen C. i inni.: Argon Plasma Treatment for Improving the Physical Properties of Cross-linked Cotton Fabrics with Dimethyloldihydroxyethyleneurea-Acrylic Acid, *Textile Research Journal*; 2010, 80, s.675-682.
5. Mohsin M. i inni: Softener impact on environment friendly low and zero formaldehyde cross-linker performance for cotton, *Industria Textila* 2014, 65, s.134-139.
6. Jackiewicz-Kozanecka L.: Chemiczne podstawy apretur szlachetnych, WNT, Warszawa 1985.
7. Urbańczyk G.W.: Nauka o włóknie, WNT, Warszawa 1985.
8. Machnowski W.: Zastosowanie odsysania próżniowego w procesie przeciwnącego wykończenia tkanin bawełnianych, *Prace Instytutu Włókiennictwa* 2001, Rocznik XLIX.

9. Machnowski W.: Badania nad zastosowaniem kwasu cytrynowego, maleinowego i itakonowego do przeciwmnącego wykończenia tkanin bawełnianych, *Przegląd Włókienniczy* 2001, nr 7.
10. Nouredine A. i inni: Objective Evaluation of Durable Press Treatments and Fabric Smoothness Ratings, *Textile Research Journal*; 2005, 75, s.19-29.
11. Aniszewski M.: Wpływ wykończenia przeciwpalnego tekstyliów na ich właściwości użytkowe i estetyczne – Kolegium Towaroznawstwa Politechniki Łódzkiej, praca dyplomowa inżynierska wykonana w Katedrze Materiałoznawstwa, Towaroznawstwa i Metrologii Włókienniczej PŁ, Łódź, 2015.
12. Handbook for technicians – Textile Effects. Flame Retardants, PYROVATEX CP NEW, Huntsman, Edition 2012.
13. Bertoniere N. i inni: Effect of Drying Rate on the Location of Durable Press Reagents in Fabric, *Textile Research Journal*; 1984, 54, s.50-53.
14. Prashant N. i inni: A New and Effective Method for Removing DMDHEU Crosslinks from Cotton, *Textile Research Journal*; 1985, 55, s.444-448.
15. Rowland S. i inni: Assessment of Fabric Performance Versus Reagent Location from Lick Roller Application of DMDHEU, *Textile Research Journal*; 1983, 53, s.187-196.

Artykuł recenzowany

Procesy zdobienia gotowych wyrobów włókienniczych

Methods of decorating clothing

Zenon Grabarczyk
Clarchem

W ciągu ostatnich 30 lat zdobienie gotowych wyrobów włókienniczych przeżywa dynamiczny rozwój. Od metod chałupniczo – artystycznych przeszło do metod przemysłowych z zastosowaniem wyrafinowanych specjalistycznych maszyn. W niniejszym opracowaniu zostaną omówione tylko te metody, które wykorzystują znane procesy wykończenia tkanin i dzianin.

In the past 30 years decorating the finished textile experiencing dynamic development. From handcraft and artistic methods to industrial technology using sophisticated specialized machines. In this analysis we will discuss only those methods that use well-known processes of finishing woven and knitted fabrics.

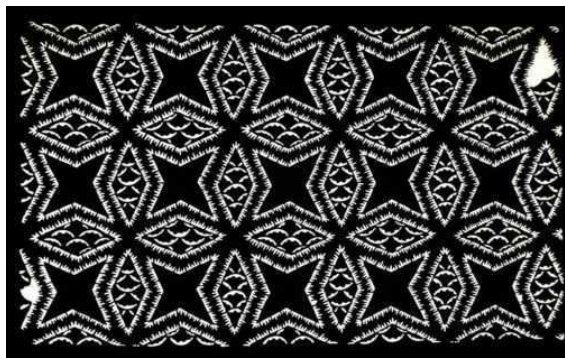
Tkaninę czy dzianinę opuszczając wykończalnie zwykle tracimy z oczu uważając, że procesy chemicznej obróbki zostały już na tych materiałach zakończone. Jednak dla części materiałów, po przetworzeniu na wyroby gotowe zaczyna się drugi etap wykończenia. Na wyrobach gotowych lub wykrojach wykonuje się druk, „spieranie (ścieranie)”, postarzanie, a także inne rodzaje zdobienia, (już nie procesy chemicznej obróbki włókien) haftowanie, naszywanie aplikacji czy cekinów lub wykonuje się operacje częściowego niszczenia. Jakie zabiegi zdobienia wykonuje się na wyrobach, jest uzależnione od aktualnej mody, jednak od 30 lat drukowanie na wyrobach gotowych lub wykrojach i „spieranie” ubrań jeansowych stało się standardowym rodzajem pastwienia się nad nimi.

W moim wystąpieniu chciałbym państwu przybliżyć technologie drukowania na wyrobach gotowych i „ścieranie” ponieważ te operacje są zmodyfikowanymi procesami chemicznej obróbki włókien (ChOW) jakie wykonuje się w wykończalniach. Z uwagi jednak na obiekt obróbki różnią się maszynami na których wykonywane są te operacje jak i używanymi do nich środkami chemicznymi.

1. Drukowanie wyrobów gotowych

Wiodącą techniką drukowania wykrojów i wyrobów gotowych jest sitodruk czyli druk filmowy płaski. Nazwa sitodruk jest dosłownym tłumaczeniem niemieckiej nazwy „**siebdruck**” i odnosi się do techniki drukowania nie tylko na tkaninach i dzianinach, ale na różnych podłożach mianowicie; papier, karton, metale, tworzywa sztuczne, szkło, ceramika itp. Nazwa angielska „**screen printing**” lub „**silk screen printing**”.

Techniki zdobienia wyrobów włókienniczych mają azjatycki rodowód. Chiny, Filipiny, Japonia to kraje gdzie można się doszukiwać początków sitodruku w postaci stosowania szablonów papierowych bądź z liści bananowca. Bezpośrednimi prekursorami były dwie techniki japońskie, katazome i katagami lub ise-katagami. Pierwszej wynalazcą był Yuzensai Miyasaki, który w końcu XVII wieku wykorzystywał ją do zdobienia tkanin jedwabnych przeznaczonych na kimona. Polega ona na wykonaniu szablonu z trzech warstw papieru (zwanego washi) sklejonych klejem z jadalnych owoców persimmonu, w którym wycina się wzór. Następnie przez wycięte otwory pokrywa się tkaninę pastą z mąki ryżowej. Po wyschnięciu naniesionej pasty, tkaninę się barwi. Miejsca pokryte pastą ryżową nie barwią się i w ten sposób otrzymuje się wzorzystą tkaninę. Zisukeo Hirose, w XIX w. ulepszył tę metodę, stosując do ustabilizowania szablonu jedwabną siatkę (katagami lub ise-katagami). Tworzone przez rzemieślników japońskich szablony są same w sobie dziełami sztuki i niektóre muzea posiadają ich wspaniałe kolekcje.

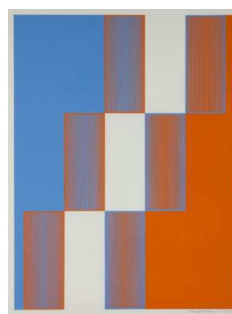


Fot. 1. Japońskie szablony.

W Europie zaczęto eksperymentować z sitodrukiem pod koniec XVIII w. W tym okresie rozpoczęły się rozwijać inne metody druku, ale brak odpowiednich materiałów z Japonii spowodował zastój w stosowaniu tej metody. Po otwarciu się Japonii na Świat powoli następował rozwój sitodruku. Pierwsze sukcesy nastąpiły na początku XX wieku w Wielkiej Brytanii, za sprawą Samuela Simona który zastosował specjalny lakier w miejsce papierowego szablonu na jedwabnej siatce naciągniętej na drewnianej ramie. Ten sposób wykonania szablonu nazwany silk-screen opatentował w 1907 roku w Manchesterze. Kolejnych prób udoskonalenia sitodruku dokonali Roy Beck, Charles Peter i Edward Owens, próbowali oni otrzymać światłoczuły szablony z zastosowaniem kwasu chromowego. Dalszy postęp to wynalezienie filmu szelakowego przez Louisa F. D'Autremont. Jednak dopiero sposób Josepha Ulano – polegający na zastosowaniu filmu celulozowego do wykonania światłoczułych szablony okazał się istotnym przełomem w rozwoju sitodruku. Od tego momentu można było w prosty i bezpieczny sposób wytwarzać szablony.

Technika sitodruku zaczęła się coraz bardziej rozpowszechniać - głównie w Stanach Zjednoczonych. Początkowo sitodruk był wykorzystywany tylko w poligrafii. Sitodruk zaczęto też używać do wykonywania imitacji dekoracyjnych materiałów oraz tapet. Znalazł on również szerokie zastosowanie w dekoracji ścian, mebli i innych sprzętów. Powodzenie zapewniała mu możliwość drukowania na dowolnych podłożach (przede wszystkim na tkaninie – tzw. filmdruk) i stosowania różnych rodzajów farb. Lata 30. XX wieku przyniosły rozpowszechnienie druku sitowego wśród artystów plastyków. Eksperymentowała z nim grupa artystów amerykańskich pod kierunkiem Anthony Velonisa, autora pierwszego podręcznika opisującego tę technikę. Słowo serigrafia (łac. sericum – jedwab) wprowadził Carl Zigrosser, ówczesny kurator Muzeum Sztuki w Filadelfii. Pierwsza wystawa grafik w technice serigrafii odbyła się w 1938 roku w Contemporary Arts Gallery w Nowym Jorku. Dwa lata później powstało w Stanach Zjednoczonych Narodowe Stowarzyszenie Serigrafów (ang. The National Serigraph Society).

Po drugiej wojnie światowej sitodruk święcił sukcesy jako druk filmowy płaski w zastosowaniu do tkanin, w poligrafii, a także jako kierunek graficzny serigrafia.

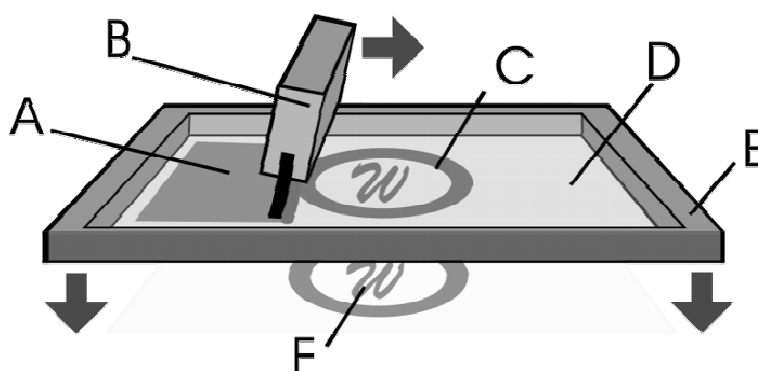


Fot. 2. Przykłady prac Andy Warhola i Richarda Anuszkiewicza.

W latach 50. i 60. prądy artystyczne, op-art i pop-art, rozwijające się w Europie i Ameryce, wykorzystywały i rozwijały twórczo technikę serigrafii. Przykładem mogą być prace Andy Warhola i Richarda Anuszkiewicza. Rozwój sitodruku w następnych latach nastąpił przede wszystkim w wyniku wyprodukowania siatek poliestrowych, rozwoju druku pigmentowego oraz wzornictwa opartego o grafikę komputerową. Możliwości jakie daje ta technika zostały znakomicie wykorzystane do druku jednego z elementów współczesnego stroju, mianowicie do T-shirtu a po polsku podkoszulki. Śmiało można powiedzieć, że wytarte wyroby jeansowe i zadrukowany T-Shirt to podstawowy strój w całym współczesnym świecie.

Aby wykonać wydruk metodą sitodruku potrzebne są następujące elementy:

- podłoże które drukujemy,
- szablon (zwany także formą sitodrukową),
- farba,
- urządzenie umożliwiające wydruk.



Fot. 3. Niezbędne elementy do wykonania sitodruku: A – farba, B – rakiel C – odkryta część siatki przepuszczająca farbę, D – pozostała część siatki nieprzepuszczająca farby, E – rama siatki, F – wydrukowane podłoże (tkanina, dzianina).

Omówmy kolejno te elementy.

Podłożem, które się drukuje stanowią wykroje bądź wyroby gotowe z tkanin, dzianin a niekiedy z włókien. Nie ma znaczenia surowiec wyrobu, bo przez odpowiedni dobór farb można drukować na każdym rodzaju włókien. Jednak najczęściej drukowane są wyroby z włókien celulozowych (głównie bawełnianych), z włókien poliestrowych, poliestrowo-bawełnianych rzadziej z poliamidowych. Problemem z podłożem w sitodruku jest fakt, że drukuje się tkaniny lub dzianiny wykończone, a nie tak jak w przypadku drukarni w zakładach włókienniczych nie apretowane i przygotowane specjalnie do druku. O naniesieniu farby nie będzie tylko decydował surowiec, ale także rodzaj substancji naniesionej podczas wykończenia.

Szablon nazywany także formą sitodrukową to rama z naciągniętą na niej siatką poliestrową, która stanowi podłoże drukowanego „wzoru - matrycy”. Istnieje pewna niezgodność nomenklaturowa pomiędzy nazwami w sitodruku i druku filmowym płaskim. Sitodruk rozwijany był przede wszystkim przez poligrafów i stąd różnice. Szablon we włókiennictwie to w poligrafii forma sitodrukowa, matryca-wzór to szablon. Trochę racji leży po stronie poligrafów bo historycznie forma sitodrukowa powstała poprzez umocowanie papierowego szablonu na jedwabnej siatce. W druku filmowym płaskim i rotacyjnym przyjęła się nazwa szablon i tego nie ma co już zmieniać. Tym bardziej, że jak niektórzy znawcy od druku cyfrowego wieszczą; „sitodruk to technika na wymarcie”. Jest w tym dużo racji bo w społeczeństwie, nie tylko naszym pod naporem technik komputerowych zniknęła sztuka kaligrafii, pismo techniczne, rysunek techniczny

a pismo odręczne miewa się coraz gorzej. Niezawodność komputerów i odpowiednie oprogramowanie oraz automatyzacja procesów wyeliminują wiele czynności wykonywanych ręcznie i zachowane zostaną one jako techniki artystyczne lub jako elementy sztuki ludowej.

Ramy. Współcześnie stosowane ramy są wykonane przeważnie z profili aluminiowych. Konstrukcja ramy powinna zapewnić stabilność wymiaru szablonu w trakcie napinania na niej siatki jak i podczas pracy – drukowania. Kształt i wymiar profili jest uzależniony od wymiarów szablonu i siły naciągu siatki.



Fot. 4. Profile i ramki aluminiowe.

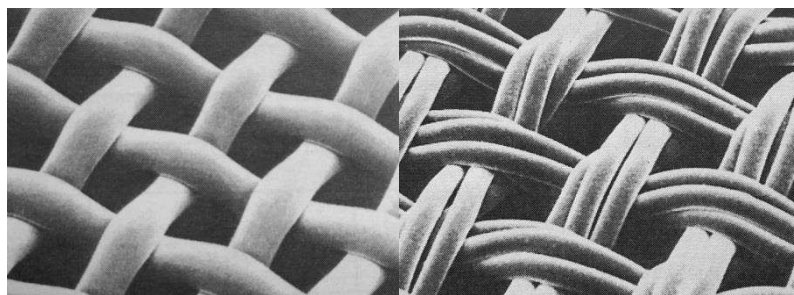
Do większych szablonów stosuje się ramy stalowe zachowujące większą stabilność w trakcie drukowania. Do prostych wzorów (najczęściej jednokolorowych) stosuje się jeszcze ramy drewniane. Wadą ich jest niestety mała stabilność wymiarów.



Fot. 5. Ramy drewniane.

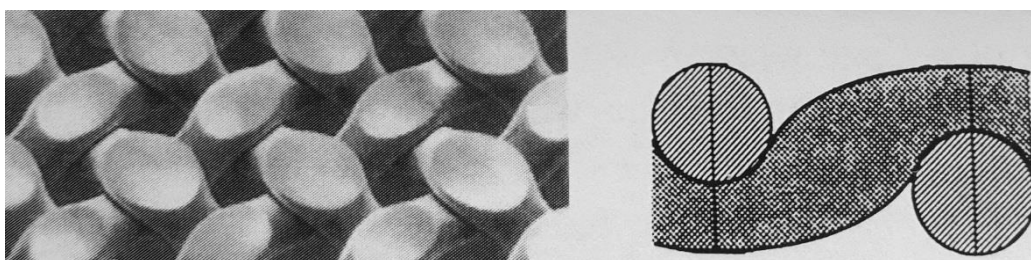
Siatki. Jaka jest rola siatki („sita”) w sitodruku określone jest już w nazwie tego rodzaju druku. Jest to rola podstawowa i dlatego znajomość rodzajów siatek i odpowiedniego ich doboru stanowi niezbędną wiedzę osób zajmujących się sitodrukiem. W druku na wyrobach włókienniczych stosuje się siatki czyli tkaniny o splocie płóciennym wykonane z monofilamentu poliestrowego lub poliamidowego (rzadko).

Jako osnowę i wątek w siatce używa się filament o tej samej grubości. Przy precyzyjnym tkaniu powstające oczka siatki będą zbliżone do kwadratu, identyczne na całej powierzchni tkaniny. Siatki multiflamentowe poliestrowe i o splotach skośnych nie są obecnie używane.



Fot. 6. Siatka o splocie płóciennym z monofilamentu poliestrowego i multifilamentu.

Szczególnym rodzajem siatek są siatki poliestrowe kalandrowane, jedno lub dwustronnie. Efektem kalandrowania jest spłaszczenie filamentu szczególnie w miejscach krzyżowania wątku i osnowy co powoduje zmniejszenie grubości siatki i szerokości oczka. Jest oczywiste, że taki zabieg powoduje zmniejszenie ilości farby przenoszonej na podłoże.

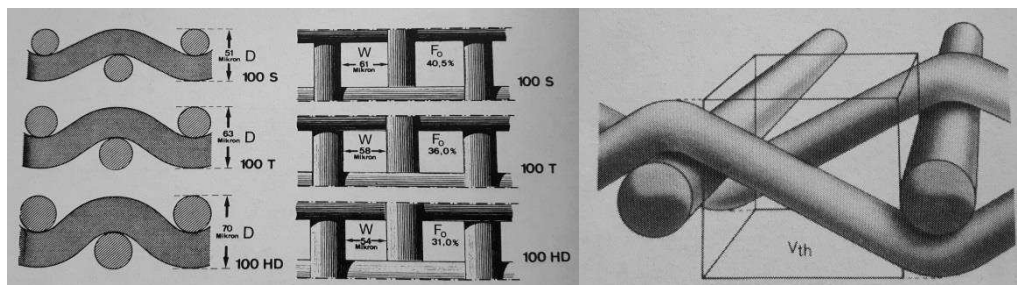


Fot. 7. Siatka pojedynczo i podwójnie kalandrowana.

Pracując z siatką jednostronnie kalandrowaną jest istotne która strona jest kalandrowana. Jeżeli rakiel pracuje od strony kalandrowanej redukcja przenoszanej farby w stosunku do siatki niekalandrowanej wynosi 25%. W odwrotnej sytuacji redukcja wynosi 50%. Stronę kalandrowaną jest łatwo rozpoznać. Kalandrowana jest błyszcząca, niekalandrowana matowa.

Przystępując do wyboru siatki należy zapoznać się z jej następującymi parametrami:

- budowa – splot i rodzaj i liczba filamentów,
- liczba filamentów n na jednostkę długości (n/cm lub n/cal), grubość filamentu d (w μm lub cal), grubość siatki D (w μm lub cal),
- otwarta powierzchnia siatki F_o (w %),
- szerokość oczka siatki w (w μm),
- teoretyczna objętość farby przenoszona na podłoże V_{th} (w cm^3/m^2),
- barwa siatki,
- informacja czy jest kalandrowana (cal) lub gdy jest jednostronnie kalandrowana ($pcal$).



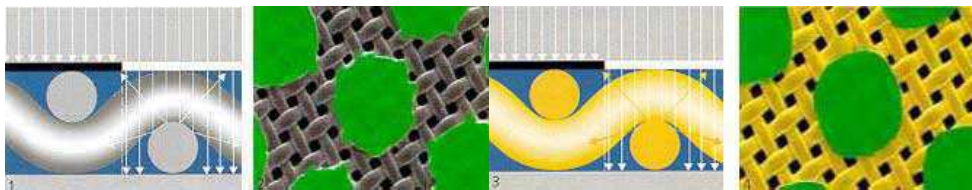
Fot. 8. Parametry siatki.

Te informacje są częściowo zawarte w określeniu handlowym siatki, która wygląda następująco: NAZWA HANDLOWA PET (WL) 36T - 100 cal. Określenie to oznacza siatkę polie-

strową (PET), białą (W), o splocie płóciennym (L) 36/cm filamentów o grubości 100 μm , kalandrowaną, grubą (T). Najistotniejszą informacją o siatce jest jej NUMER czyli liczba liczba filamentów n na jednostkę długości (n/cm lub n/cal), w pośredni sposób określa on pozostałe parametry tkaniny. Litera przy numerze siatki określa jej grubość. Grubość siatek oznacza się literami: SL, S, M, T, HD, 2HD, których znaczenie jest następujące: SL (super light quality) – siatki bardzo cienkie, S (light quality) – siatki cienkie, M (medium quality) – siatki średnie, T (thick quality) – siatki grube, HD (heavy duty quality) – siatki bardzo grube, 2HD – siatki podwójnie grube. Jak jest to istotny parametr widać na rysunku powyżej.

Siatki są produkowane w numeracji od 2 do 200 (5 do 500) czyli tyle filamentów na cm (na cal), oczywiście nie dla każdej liczby z wymienionego przedziału i nie każdej grubości.

Do druku wyrobów włókienniczych używa się siatek z przedziału 19 – 77 najczęściej o grubości T i barwie białej. Siatki o barwie żółtej lub żółtopomarańczowej oznaczanej literą G lub Y, stosowane są w poligrafii gdzie jest niezbędny bardzo precyzyjny wyświetlany na sicie wzór. W trakcie naświetlania na tych siatkach nie występuje efekt podświetlania.



Fot. 9. Efekt podświetlania na białej siatce i na żółtej.

Elementy szablonu ramę i siatkę łączy się ze sobą w operacji zwanej napinaniem siatki. Siatkę na ramach drewnianych można napiąć ręcznie przy użyciu kleszczy do naciągania i pistoletu agrałkowego, natomiast metalowe ramy wymagają pneumatycznych klamer, w które wyposażone są urządzenia do napinania. Napięcie siatki sprawdza się tensometrem, mierzącym napięcie siatki w N/cm . Producenci siatek sugerują jakie powinno być napięcie dla różnego rodzaju druku. Np. dla druku na tkaninach 8-16 N/cm , a dla druku ręcznego 6 N/cm . Po uzyskaniu odpowiedniego napięcia siatka, jest przyklejana do ramy za pomocą specjalnego szybko schnącego (10 - 15 minut) kleju.



Fot. 10. Urządzenia do napinania siatki na ramę i tensometr.

Następny etap w przygotowaniu szablonu to wykonanie matrycy sitodrukowej (szablonu) najczęściej sposobem fotomechanicznym. Odłuszczoną, zmatowioną i suchą siatkę pokrywamy emulsją światłoczułą ręcznie lub przy pomocy automatycznych urządzeń. Następnie suszymy ją w temperaturze nie wyższej niż 40⁰C. Przy wykonywaniu matrycy-wzoru do dyspozycji mamy różne typy emulsji światłoczułych. Wybór konkretnej emulsji zależy przede wszystkim od rodzaju farb, które będą pracowały na sicie, podłoża i organizacji pracy wyświetlarni. Obecnie są stosowane emulsje sitodrukowe uczulane związkami diazowymi i emulsje fotopolimerowe, które zamiast światła widzialnego muszą być naświetlane promieniami UV. Bazą emulsji jest PAW z dodatkami innych substancji błonotwórczych.



Fot. 11. Nakładanie emulsji światłoczułej.

Kolejnym etapem w przygotowaniu szablonu jest naświetlanie/kopiowanie czyli przeniesienie wzoru z diapozytywu na światłoczułą warstwę emulsji. Jako źródeł światła używa się różnych rodzajów lamp np. ksenonowe, fluorescencyjne, halogenowe itp. Kopiowanie może się odbywać stykowo lub projekcyjnie (niestosowane w sitodruku).

Kopiowanie stykowe polega na umieszczeniu diapozytywu i sita w kopioramie czyli urządzeniu zapewniającym ścisły kontakt pomiędzy nimi a następnie naświetlanie odpowiednią lampą. Taki sposób kopiowania można zrealizować nawet w warunkach domowych, bez specjalistycznego sprzętu. Jednak sita o wysokiej precyzji i jakości wymagają profesjonalnych urządzeń.



Fot. 12. Kopioramy.

Ścisły kontakt pomiędzy diapozytywem a emulsją naniesioną na siatkę uzyskuje się za pomocą pompy próżniowej wysysającej powietrze między szybą kopioramy a gumowym fartuchem osłaniającym umieszczone w urządzeniu sito. Czas naświetlania zależy od mocy lampy, grubości warstwy emulsji światłoczułej i rodzaju emulsji. Po naświetlaniu następuje „wywoła-

nie” sita poprzez wymycie nieutwardzonej emulsji z miejsc nienaświetlonych (zaczernione miejsca na diapozytywie). Następnie szablony suszymy, retuszujemy, ewentualnie dodatkowo utwardzamy naświetloną emulsję i mamy wreszcie gotowy szablony.

W dobie druku cyfrowego jest zrozumiałe, że istnieją już systemy naświetlające pozwalające na przeniesienie wzoru bezpośrednio z komputera na pokrytą emulsją siatkę szablonu. Metody te CtS (Computer to Screen) eliminują przygotowanie klisz wzoru ale jeszcze cały czas musimy wykonać szereg wcześniej wymienionych czynności a by uzyskać szablony.

Rewolucję tym zakresie niesie system tworzenia sit opracowany przez japońską firmę RISO, i dlatego pozwolę sobie zacytować krótki artykuł z pisma T&P - Magazyn specjalistyczny „Tekstylnia – zdobienie i promocja” 3/2014.

Technologia sitodruku ma bardzo wiele zalet: niska jednostkowa cena nadruku, bardzo dobre nasycenie barw, możliwość wykonywania zdobień praktycznie na każdym rodzaju podłożu. Jednak sitodruk ma też jedną istotną wadę. Proces druku składa się z wielu etapów, zajmuje sporo czasu i jest bardzo pracochłonny. Zanim uruchomimy karuzelę sitodrukową, musimy usunąć poprzedni szablony z sita (za pomocą odwarstwiacza), wysuszyć, nanieść emulsję światłoczułą na sito, wydrukować diapozytyw, naświetlić sito w kopioramie, potem je umyć, wysuszyć i skorygować błędy naświetlania (za pomocą retuszerów i taśm klejących). Nowa japońska technologia. Japońska firma RISO już kilka lat temu opracowała nową technologię, która radykalnie uproszcza procesy przygotowania druku sitowego. W nowej technologii cały proces przygotowania do druku został zautomatyzowany i sprowadza się do naciśnięcia kilku guzików na komputerze, trwa dosłownie moment. Siatka używana w technologii firmy RISO różni się od siatki tradycyjnej. W siatce tej wszystkie oczka wypełnione są emulsją. Jednak nie jest to emulsja światłoczuła. Jest to emulsja ciepłoczuła. Można ją usunąć przez wytopienie w wysokiej temperaturze. Zadanie to wykonuje specjalne urządzenie do wytapiania siatek RISO Goccopro. Urządzenie to potrafi precyzyjnie wytopić emulsję z dokładnością do jednego oczka siatki. Zasada obsługi urządzenia podobna jest do obsługi zwykłej drukarki komputerowej. Po prostu uruchamiamy komendę „print” w programie graficznym na komputerze. Cały proces wypalania sita przebiega automatycznie. Proces jest całkowicie ekologiczny, bez stosowania chemii, nawet bez użycia wody. Już kilka lat temu na rynku pojawiło się pierwsze urządzenie do wypalania siatki RISO Goccopro 100. Urządzenie wypala oczka w siatce, która następnie jest naciągana na ramce. Podczas naciągania siatki na ramkę może dochodzić do niewielkiej deformacji wypalonego wzoru. Deformacja jest niewielka, ale może utrudnić pasowanie kolorów. Dlatego urządzenie RISO Goccopro 100 znalazło zastosowanie głównie do wykonywania nadruków jednokolorowych. Ostatnio na rynku pojawiło się nowe urządzenie RISO Goccopro QS200. W urządzeniu tym wyeliminowano większość wad poprzedniego modelu. Urządzenie to wypala siatkę już bezpośrednio na gotowych naciągniętych ramkach. Nie ma problemu deformacji i możemy precyzyjnie pasować kolory. Nowe urządzenie wypala sito w ramach o maksymalnych wymiarach 580mm x 780mm. Maksymalny wymiar grafiki to 420mmx620mm. Czas wypalania sita w formacie A4 wynosi ok. 2 minuty. Technologia cyfrowych sit RISO jest przyszłością sitodruku. Przygotowanie sita nie wymaga specjalnych kompetencji. Jest procesem ekologicznie czystym, odbywa się bez użycia chemii, bez wody, bez ciemni, trwa błyskawicznie i może odbywać się w zwykłym pokoju biurowym. Uproszczenie procesu i skrócenie czasu przygotowania sita to zapowiedź prawdziwej rewolucji.

Kolejny artykuł pochodzi z OOH Magazine styczeń-czerwiec 2015:

Żmudny i czasochłonny proces produkcji sit w czasach, kiedy klient często żąda bardzo krótkich terminów realizacji, powoduje jednak, że część zleceń przepada – przejmują je inni wykonawcy. Potrzeba usprawnienia technologii sitodruku staje się nagląca, rynek rzeczywiście oczekuje nowych rozwiązań. Na fali tych oczekiwań Amerykanie zaproponowali urządzenie

i-Image STE, które składa się z dwóch modułów. Jeden moduł to drukarka cyfrowa, która bezpośrednio na ramie z siatką pokrytą emulsją światłoczułą drukuje grafikę za pomocą atramentu blokującego promieniowanie UV. Drugi moduł – UV LED służy do naświetlania matrycy światłem UV. Oba moduły są zintegrowane wewnątrz jednej obudowy. Urządzenie i-Image STE całkowicie eliminuje potrzebę stosowania diapozytywu i upraszcza proces naświetlania. Nie musimy kupować drukarek do diapozytywów, ani używać drogiej folii diapozytywowej. Nie musimy przechowywać diapozytywów, bo wystarczy zachować pliki komputerowe. Nie musimy kupować urządzeń do naświetlania. Japońscy inżynierowie z firmy RISO poszli jeszcze dalej w upraszczaniu procesu przygotowania matryc. Aby wykonać sito potrzebujemy tylko jednego urządzenia: drukarki termicznej RISO Goccopro QS-200. Do urządzenia wkładamy ramę z napiętą siatką, naciskamy guzik start i czekamy około 200 sekund (stąd nazwa QS-200) na gotowe do druku sito. W czasie krótszym niż 5 minut mamy więc wykonaną całą pracę. Proces przebiega automatycznie, podobnie jak wydruk w drukarce biurowej. Niezwykle szybko, sprawnie, cicho, bez użycia chemii, a nawet wody. Tak radykalne uproszczenie procesu jest możliwe dzięki zastosowaniu zupełnie innych siatek sitodrukowych niż w technologii tradycyjnej. Siatki RISO mają wszystkie oczka zalepione specjalną folią. Urządzenie działa na zasadzie usuwania folii z tych oczek, przez które ma przechodzić farba. Usuwanie folii z oczek siatki odbywa się na drodze termicznej. Dzięki urządzeniu i-Image STE pozbywamy się kłopotów związanych z diapozytywem, ale mogą pojawić się utrudnienia charakterystyczne dla drukarek cyfrowych. Głównie chodzi o problem utrzymania drożności głowic drukujących. Pod tym względem technologia termiczna RISO wydaje się mieć przewagę. Firma RISO od wielu lat produkuje urządzenia do druku wykorzystujące termiczną metodę przygotowania matryc – Risografy, które słyną z niezawodności. Poza tym technologia RISO całkowicie rozwiązuje wszystkie problemy związane z przygotowaniem matryc sitodrukowych, a technologia M&R robi to tylko częściowo. Zaletą urządzenia i-Image STE jest wykorzystanie klasycznych standardowych siatek sitodrukowych, podczas gdy RISO wymaga stosowania nowych siatek, które są nieco droższe i pod pewnymi względami mogą mieć inne właściwości niż siatki tradycyjne. Trudno naprawdę ocenić jak oba urządzenia zostaną przyjęte przez rynek. Branża sitodrukowa to środowisko stosunkowo konserwatywne, nieufne wobec wszelkich nowinek. Z drugiej strony generalna tendencja jest taka, aby technologie fotochemiczne zastępować innymi, mniej pracochłonnymi, mniej kłopotliwymi i bardziej przyjaznymi dla środowiska. Branża fotograficzna potrzebowała zaledwie kilku lat, aby całkowicie zrezygnować z metody fotochemicznej i przejść na technologię cyfrową. Jak będzie w branży sitodrukowej – zobaczmy.



Fot. 13. Przygotowywanie szablonu według systemu RISO.

Druk filmowy w zakładach włókienniczych odbywa się na niebarwionym, ale przygotowanym specjalnie do druku materiale. W sitodruku mamy do czynienia z wykrojem lub z wyrobem gotowym wykonanym z dzianiny lub tkaniny, wybarwionej i wykończonej. Ten fakt zdecydował, że ten sam sposób drukowania używa nieco innych farb. W zakładach włókienniczych farby pigmentowe przygotowywane są na miejscu i nie zawierają tylu składników co farby sitodrukowe.

Farby wodne, niegdyś dominujące w sitodruku, straciły swą, pozycję na rzecz farb plastizolowych ze względu na podstawowy fakt jakim jest brak zdolności szybkiego wysychania wydruków w druku wielokolorowym, co prowadzi do niskiej wydajności. W skład farby wodnej wchodzi następujące składniki:

- *spoiwo (np. wodna dyspersja polimerowa, najczęściej żywice akrylowe) - jako podstawowy składnik rozcieńczalnik w postaci wody,*
- *dyspersje pigmentów w środowisku wodnym,*
- *środki zwilżająco-dyspergujące - do dyspergowania pigmentów i wypełniaczy z utworzeniem trwałych,*
- *środki odpieniające i odpowietrzające - do zapobiegania powstawaniu piany i likwidowania spienienia wyrobu,*
- *środki zagęszczające i modyfikatory reologii - do otrzymania wymaganej lepkości wyrobu i charakterystyki reologicznej,*
- *woski dla zwiększenia elastyczności i rozciągliwości warstwy farby oraz jej odporności na tarcie,*
- *środki poprawiające rozlewność powłoki - do poprawy wyglądu wydruku,*
- *środki do zwiększenia odporności wydruku na zarysowanie,*
- *środki absorbujące promieniowanie UV,*
- *środki neutralizujące - do regulacji pH,*
- *opóźniacz schnięcia, najczęściej w postaci glikolu etylenowego,*
- *utwardzacz dla zwiększenia odporności warstwy farby na tarcie i pranie,*
- *biocydy - do zapobiegania rozwojowi mikroorganizmów podczas składowania.*

Farby te występują jako transparentne oraz kryjące i w wersji bez dogrzewania. Przeznaczone są do druku na wyrobach z włókien celulozowych. Wyroby z innych włókien można drukować pamiętając jednak o gorszych trwałościach, szczególnie na tarcie mokre.

Farby plastizolowe to farby których bazą jest płynna dyspersja proszkowego polimeru PCV w ciekłym plastyfikatorze. Podstawowym zadaniem plastyfikatorów jest obniżenie temperatury zeszklenia polichlorku winylu, a w rezultacie obniżenie niezbędnej temperatury żelowania. Towarzyszy temu trwała poprawa takich właściwości polimeru, jak: elastyczność, udarność oraz odporność na niskie temperatury. Plastyfikatory są to wysokowrzące ciecze lub ciała stałe o średnich ciężarach cząsteczkowych, które działają jako modyfikatory przetwórstwa i właściwości fizycznych polimeru. Pod wpływem podwyższonej temperatury, zwykle 160-170 °C plastyfikator rozpuszcza, względnie spęcznie polimer, po czym po oziębieniu daje stabilny żel o dobrych właściwościach mechanicznych. Na podstawie badań działanie plastyfikatora tłumaczy się wnikaniem jego cząsteczek między łańcuchy polimerowe, co powoduje zmniejszenie sił przyciągania międzycząsteczkowego i zwiększenie odległości między segmentami łańcuchów. Dzięki polarnej strukturze PVC cząsteczki plastyfikatora są utrzymywane siłami dipola, dlatego pożądane jest, aby plastyfikator miał grupy polarne. Polarność i ciężar cząsteczkowy plastyfikatora determinują jego zdolność rozpuszczania polichlorku winylu, a więc właściwości żelowania. Zasto-

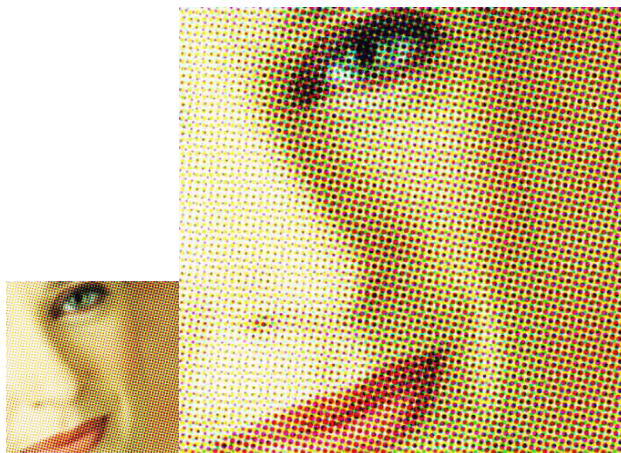
sowanie konkretnego rodzaju plastyfikatora ma znaczny wpływ na typ reologiczny sporządzonych past. Plastyfikatorami są wysokowrzące rozpuszczalniki organiczne takie jak ftalan di-n-butyłowy (DBP), ftalan di(2-etyloheksyłowy) (DOP), sebacynian di-n-butyłowy (DBS), wraz z organicznymi rozcieńczalnikami ksylen, octan n-butyłu i butanol. Ze względu na zakaz używania ftalanów w farbach stosuje się inne plastyfikatory lecz jakość uzyskanych farb jest zdaniem praktyków gorsza niż plastyfikowanych ftalanami. Trwają jak na razie bezskuteczne poszukiwania jeszcze bardziej ekologicznych plastizoli czyli plastizoli „wodnych”. Farba oczywiście zawiera jeszcze pigment, oraz napelniacze i stabilizatory.

Farba plastizolowa posiada charakterystyczną cechę, nie zasycha na sicie. Utwardzenie jej wymaga temperatury 160-170 °C, i ta właściwość farb wpłynęła na sposób drukowania który wygląda zupełnie inaczej niż drukowanie farbami wodnymi. Drukuje się najpierw białą farbę podkładową i po jej utwardzeniu (specjalny promiennik IR) drukuje się na niej pozostałe kolory.

Technika taka pozwala na druk graficzny czyli zastosowanie systemu rastrowego i farb w układzie CMYK podobnie jak w poligrafii. Barwne wzory drukowane metodą sitodruku powstają przy zastosowaniu czterech barw:

C cyjan (ang. Cyan),
M magenta (ang. Magenta),
Y żółty (ang. Yellow),
K czarny (ang. black).

Rozłożenie wzoru barwnego na składowe CMYK i zrastrowanie pozwala na uzyskanie efektu takiego jak w druku offsetowym i cyfrowym. Barwy uzyskujemy przez mieszanie się drobnych punktów o barwie żółtej, magenta, cyjan i czarnej na białym podkładzie.



Różnica przy zastosowaniu tradycyjnej techniki budowy wzoru (odpowiadającą grafice wektorowej) widać na poniższych rysunkach.



Plastizolami możemy drukować obraz zbudowany w grafice wektorowej i wtedy wykorzystujemy farby które odpowiadają najczęstszym barwom według skali Pantone.

Farby plastizolowe występują jako matowe i błyszczące, transparentne i kryjące. Mogą być również stosowane jako farby puchnące. Zaletą tych farb jest fakt, że można je stosować na każdym rodzaju włókien. Ograniczeniem jest temperatura utwardzania farby. Wadą przykry zapach.

Farby rozpuszczalnikowe stosuje się w przypadku tkanin i dzianin wykonanych z włókien syntetycznych. Dotyczy to przede wszystkim kurtek zimowych, odzieży sportowej i turystycznej wykonanej z poliestrów i poliamidów. Tego typu farby stosuje się także do pokrywania farbą toreb sportowych i parasoli, ponieważ gwarantują wysoką wytrzymałość na pranie oraz działanie czynników zewnętrznych.

Urządzenia do drukowania. Sitodruk jest techniką bardzo elastyczną. Drukować możemy metodą chałupniczą, ręczną, półautomatyczną i bardzo już wyrafinowaną automatyczną. Nadal we wszystkich metodach jeden element jest wspólny - ręczne ułożenie wykroju lub wyrobu gotowego. Tej czynności nie udało się zautomatyzować. Do wydrukowania potrzebny jest nam szablon czyli sito, farba i rakiel oraz przedmiot który chcemy zadrukować. Wystarczy kawałek jakiegos stołu i drukujemy.

Druk

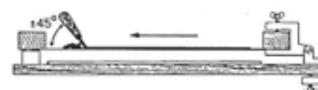
1. Nałożenie podłoża drukowego



2. Naniesienie farby na siatkę



3. Rozprowadzenie farby po siatce /bez wywierania nacisku/



4. Druk /powolne i równomierne przesuwanie rakla z utrzymywaniem słabego nacisku na siatkę/



5. Odebranie druku



Przedstawiony powyżej schemat druku jest taki sam niezależnie od urządzeń do sitodruku.



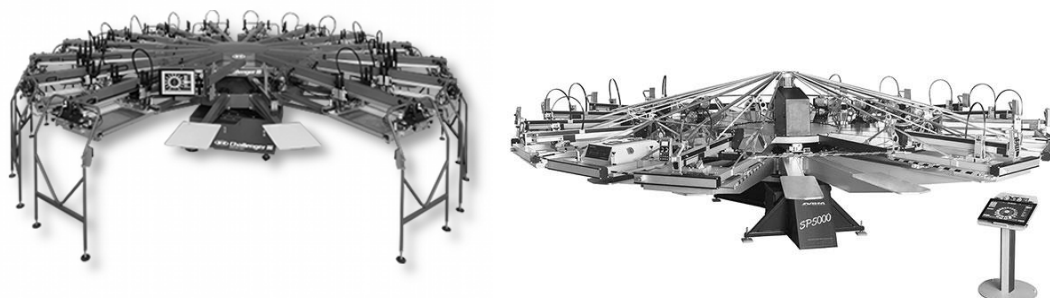
Fot. 14. Druk ręczny.

W profesjonalnym sitodruku stosuje się urządzenia o różnym stopniu mechanizacji i automatyzacji. Najprostsze to ręczne stoły do druku. Wszystkie etapy przedstawione na ogólnym schemacie druku wykonuje się ręcznie.



Fot. 15. Półautomatyczne maszyny do sitodruku.

Półautomatyczne maszyny do sitodruku to te w których nakładanie i zdejmowanie jest ręczne a w $\frac{3}{4}$ automatycznych (nazywane trochę na wyrost automatycznymi) tylko nakładanie elementu drukowanego jest ręczne.



Fot. 16. Drukarki karuzelowe.

Maszyny do sitodruku są budowane najczęściej w wersji karuzeli, ale także w formie owalu o różnej wielkości stolików do drukowania. Dostosowane są także do rodzaju drukowanego obiektu. Najczęściej drukowanym obiektem są T- shirty.

Po wydrukowaniu należy dokonać obróbki termicznej- dogrzewania, bądź tylko suszenia. Odbywa się to w suszarkach tunelowych.



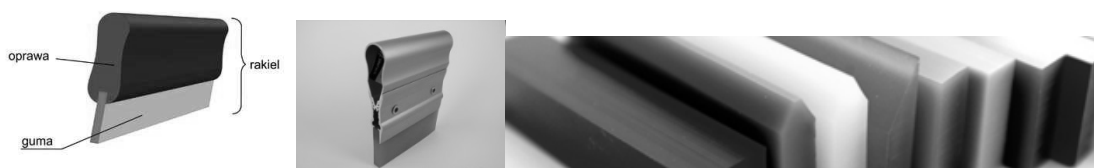
Fot. 17. Suszarki tunelowe.

Należy w tym miejscu wspomnieć o urządzeniach utwardzających białą farbę podkładową w druku plastizolami, czyli stacje suszące IR typu flash. Duża moc sprawia, że suszenie trwa tylko 3 - 4 sekund. Stacje suszące mogą być montowane w automacie sitodrukowym lub są do-
stawiane.



Fot. 18. Stacje suszące IR typu flash.

Niezależnie od stopnia zautomatyzowania urządzeń do sitodruku rakiel rozprowadza farbę po sicie i przeciska na drukowany wyrób. Przy druku ręcznym rakiel rozprowadzająca farbę i zgarniająca (przeciskająca) jest ta sama ale w druku automatycznym występują dwie rakle. Rozprowadzająca farbę nazywa się przedrakiel i pracuje z mniejszym dociskiem do sita oraz podłoża niż rakiel drukująca.

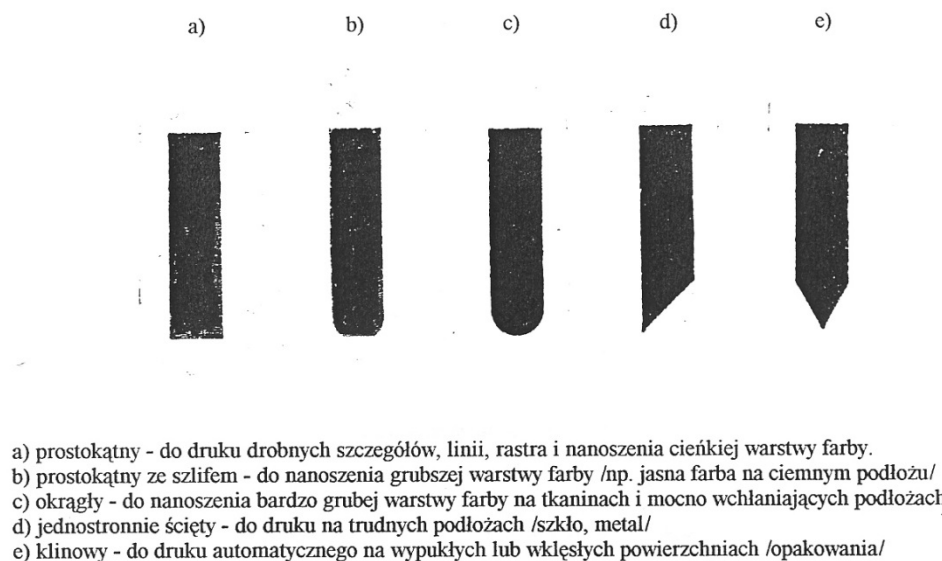


Fot. 19. Wzór rakli i gum raklowych.

Gumy raklowe są oferowane w szerokim zakresie kształtów. Począwszy od tradycyjnego profilu prostokątnego, poprzez jedno- i dwustronnie ścięte, kończąc na kwadratowych, zwanych dia-
mond. Dostępne są również wersje o jednej twardości lub łączone. Do najpopularniejszych rakli łączonych należy potrójna rakiel zwaną sandwich lub tripple. Gumy raklowe dostępne twardości: od 45 do 95 Shore'a.

Profil wkładu /gumy raklowej/

Oto przykłady najczęściej stosowanych profili raklowych:



Fot. 20. Profile gum raklowych.

Profil, twardość rakli i siła jej docisku do podłoża wraz numerem sitki decydują o ilości farby naniesionej na podłoże.

Metoda druku transferowego sublimacyjnego

W metodzie tej przenoszenie barwnika z nośnika na materiał barwiony odbywa się w fazie gazowej. Mówiąc precyzyjniej, barwnik w procesie sublimacji przechodzi ze stanu stałego w stan gazowy, a następnie pary barwnika dyfundują do wnętrza materiału barwionego i trwale się z nim wiążą.

Początek rozwoju druku sublimacyjnego przypada na schyłek lat dwudziestych naszego wieku, kiedy to Kartaschoff zauważył, że włókno octanowe będące w kontakcie z proszkiem barwnika dyspersyjnego w podwyższonej temperaturze ulega intensywnemu zabarwieniu. W 1929 r. brytyjska firma **Celanese** opatentowała sposób barwienia włókien octanowych polegający na tym, że barwnik dyspersyjny jest przenoszony w temperaturze około 200°C z uprzednio zadrukowanego papieru na włókno. Pojawienie się na rynku w latach pięćdziesiątych włókien poliestrowych spowodowało ponowne zainteresowanie drukiem sublimacyjnym.

W 1960 r. firma **Sublistatic** opatentowała i wprowadziła na rynek system barwienia włókien poliestrowych metodą druku sublimacyjnego (metoda sublistatic). Od tej pory druk sublimacyjny zaczął nabierać znaczenia jako metoda przemysłowa i do chwili obecnej odgrywa pierwszorzędną rolę w druku transferowym. Początek lat siedemdziesiątych był okresem maksymalnego wykorzystania druku transferowego do barwienia poliestru - na przykład w 1970 r. wyprodukowano ok. 24 milionów m² papierów do druku sublimacyjnego, a trzy lata później produkcja wzrosła do 300-400 milionów m².

W druku sublimacyjnym nośnikiem farby i wzoru jest papier. Wybór papieru zależy od takich czynników, jak:

- zastosowana technika druku,
- rodzaj stosowanej farby drukarskiej,

- dostępne urządzenia drukarskie.

Do technik drukarskich używa się papierów o gramaturach od 35 do 115 g/m².

Koszt papieru ma znaczny udział (25-40%) w całkowitym koszcie druku sublimacyjnego, dlatego też najczęściej stosuje się papiery o możliwie niskiej gramaturze, dające jednak wymagane parametry druku. Papier przeznaczony do druku sublimacyjnego powinien spełniać następujące wymagania:

- dobre uwalnianie par barwnika z zadrukowanych powierzchni,
- dostateczna odporność termiczna,
- znikoma przepuszczalność par barwnika do wnętrza papieru.

W niektórych przypadkach, tam gdzie wymagana jest wysoka dokładność zadrukowania i odtworzenia wzoru, papiery modyfikuje się już w czasie ich produkcji - poprzez specjalne dodatki.

Metody zadrukowania papierów

Zadrukowanie papieru można przeprowadzić następującymi metodami:

- techniką druku offsetowego,
- techniką druku rotograviurowego,
- techniką druku fleksograficznego,
- techniką druku filmowego,
- techniką sitodruku,
- techniką druku cyfrowego.

Druk offsetowy - pozwala uzyskać bardzo dokładne odtwarzanie wzorów. Metoda ta jest opłacalna przy drukowaniu długich serii wyrobów. Szybkość drukowania wynosi do 10 000 arkuszy na godzinę. Ilość farby przenoszonej w czasie drukowania jest bardzo mała, grubość warstwy farby na papierze wynosi 1-2 mm. Tak cienkie warstwy, aby zapewnić dostateczną intensywność wybarwień, wymagają farb o bardzo dużej zawartości barwnika.

W niektórych przypadkach zawartość barwnika dyspersyjnego w farbie dochodzi do 50%. Farby do druku offsetowego mają bardzo wysoką lepkość i oparte są na bazach olejowych naturalnych i syntetycznych. Druk offsetowy najczęściej opiera się na systemie czterokolorowym CMYK.

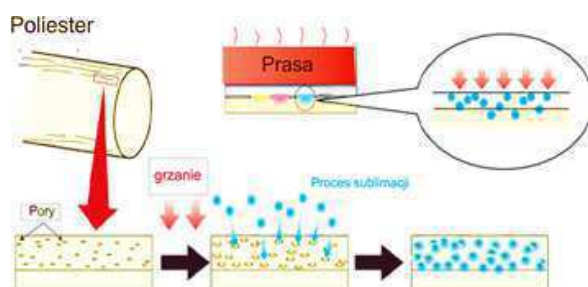
Druk rotograviurowy - podobnie jak technika offsetowa, ta metoda zadrukowania papierów zapewnia bardzo dokładne przeniesienie wzoru na papier. Metoda rotograviurowa umożliwia zadrukowanie papieru ze zwoju na zwój z szybkością 60-120 m/min. W tej technice druku stosuje się farby rozpuszczalnikowe i wodorozcieńczalne. Druk rotograviurowy papierów do druku sublimacyjnego ma uzasadnienie ekonomiczne tylko w przypadku bardzo dużych nakładów tych samych wzorów.

Druk fleksograficzny. W tej technice dokładność naniesienia wzoru na formę drukową i przeniesienia farby na papier zależy od materiału, z którego wykonana jest forma. Formy drukowe wykonane z gumy mogą być wykorzystywane do nanoszenia wzorów w przypadkach, kiedy nie jest wymagana duża precyzja. Formy drukowe wykonane z fotopolimerów pozwalają odtworzyć szczegóły wzoru z dokładnością dorównującą drukom otrzymanym techniki rotograviurową. Metoda ta ma szczególne zastosowanie przy drukowaniu krótkich serii wzorów, ponieważ znacznie krótszy jest czas przygotowania formy fotopolimerowej do fleksodruku niż formy do rotograviury. Farby do techniki fleksograficznej są oparte na bazie wodnej lub wodno-alkoholowej.

Druk filmowy (sitodruk) - jest to najprostsza i najtańsza z metod, pozwalająca zadrukowywać papier w arkuszach. Do druku sitowego używa się papierów o gramaturze powyżej 75 g/m², najczęściej 100-110 g/m². Wraz z rozwojem techniki **druku cyfrowego** i urządzeń do tego prze-

znaczonych (drukarki, plotery) oraz odpowiednich papierów i foli rozpoczęła się nowa era druku sublimacyjnego. Druk na wykrojach, ale także metrażu o niewielkiej długości. Poligraficzna jakość druku i bogate wzornictwo oraz szybkość przygotowania nowych wzorów przewyższa jakość druku cyfrowego bezpośredniego na materiałach włókienniczych. Ograniczeniem druku sublimacyjnego jest fakt, że dotyczy on tylko materiałów z włókien poliestrowych. Co jakiś czas różne firmy informują o metodzie, która umożliwia ten rodzaj druku zastosować do bawełny ale to są tylko czcze przechwałki.

Obok metody drukowania ważnym elementem są urządzenia do przeniesienia wzoru z papieru na materiał włókienniczy. Są to prasy i kalandry bardzo różnej konstrukcji i stopniu automatyzacji.



Fot. 22. Zasada druku sublimacyjnego.

Proces produkcji metrażowej wygląda podobnie - zamiast wykrojów klient dostarcza belkę materiału, którą drukuje się wskazanym wzorem lub kilkoma wzorami.



Fot. 23. Drukarki cyfrowe do druku sublimacyjnego.



Fot. 24. Kalandry i prasa.

Metoda druku transferowego. Termotransfer.

Ten rodzaj druku pozwala na wykonywanie dekoracji na odzieży gotowej, szczególnie tam gdzie druk bezpośredni jest niemożliwy lub utrudniony. Można drukować ten sam wzór na różnych podłożach, w ograniczonym nakładzie i różnym czasie.

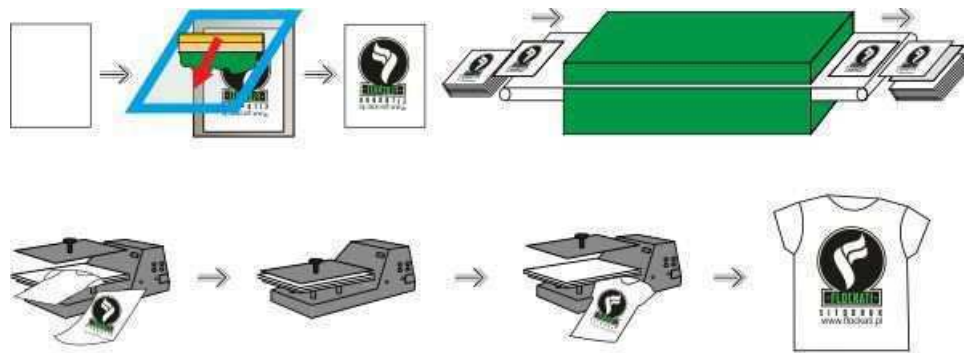
Najpierw drukowane jest podłoże czyli papier silikonowany lub folia poliestrowa. Nanosi się wzór, warstwa po warstwie z międzyoperacyjnym suszeniem, w odwrotnej kolejności niż to będzie na oryginale:

1. **Zabezpieczenie:** Transparentna warstwa uodparniająca ,
2. **Grafika:** obraz - kolory komponujące wzór,
4. **Bariera Anti-Bleeding:** zabezpiecza wzór transferu przed możliwą migracją barwników z włókien syntetycznych,
3. **Podkładowa biel:** zapewnia krycie na ciemnych tkaninach,
5. **Klej:** zapewnia przyczepność pomiędzy drukowanym wzorem a tkaniną.

Transfer na tkaniny zachodzi w wyniku działania ciepła i nacisku na prasie. Temperatura około 180 °C, czas 10 -15 sekund, docisk 4 bar.

Klej transferowy topi się i wnika w tkaninę; po wychłodzeniu staje się stały i fizycznie połączony z tkaniną. W zależności od podłoża na które transferujemy wzór można stosować różne farby, wodne, plastizolowe oraz rozpuszczalnikowe. Druk na nośniku (papierze lub folii) wykonuje się sitodrukiem. Istnieją też systemy drukowania cyfrowego z białym atramentem oraz inne kombinacje druku barwnego drukarką laserową wykorzystujące specjalne folie i papiery.

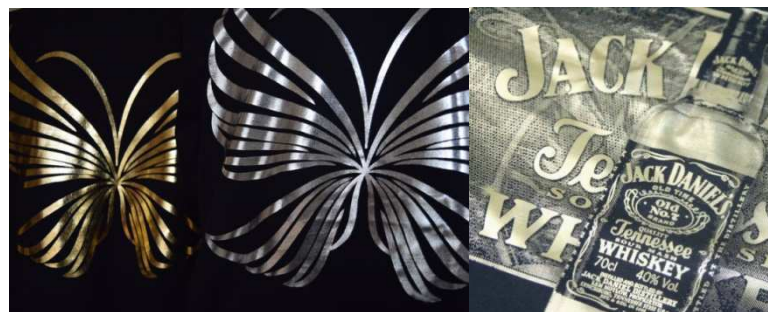
W podobny sposób można wykonać zdobienia wykorzystując folie metalizowane i flock (krótkie włókienka). Metodą sitodruku наносimy klej, a później wprasowujemy folię lub flock.



Fot. 25. Zasada druku transferowego (termotransferu).



Fot. 26. Termotransfer plastizolami.



Fot. 27. Termotransfer z folią metalizowaną.

Druk cyfrowy. Ten rodzaj druku w zastosowaniu do wyrobów gotowych, a niezwykle rzadko do wykroi, znany jest jako druk DTG (Direct To Garment). Różni się od druku cyfrowego na tkaninach czy dzianinach nie tylko wielkością wydruku ale ograniczeniem do wyrobów

bawełnianych ewentualnie mieszanek bawełniano-poliestrowych (ze znaczną przewagą bawełny). Niektórzy producenci drukarek (i atramentów) zapewniają, że można też drukować na jasnym materiale poliestrowym, ale wydaje się to zbędne gdyż do poliestrów nadaje się lepiej druk sublimacyjny.



Fot. 28. Drukarki cyfrowe do wyrobów gotowych.

Jeszcze jedna istotna różnica to druk na ciemnym tle. Większość drukarek DTG jest sterowana z komputera za pomocą oprogramowania znanego jako RIP (Raster Image Processor). RIP umożliwia operowanie zmienną ilością atramentu, wygenerowaniem białego podkładu jak i wpływanie na nasycenie koloru. Zaletą jest możliwość drukowania według dostarczonego wzoru (przesłanego elektronicznie) jak i wydrukowanie pojedynczej sztuki odzieży.

Drukarki tego typu są wyposażone w 4 kasety z kolorami CMYK oraz w kilka (do czterech) kaset z białym atramentem. Tusz zamknięty jest w szczelnych kasetach, co zapobiega jego odparowywaniu. Pole druku najczęściej 40 x 60 cm.

Po naciągnięciu drukowanego przedmiotu (koszulka, torba, obrus) rozpoczyna się drukowanie. Przy nadruku na ciemnym podłożu konieczne jest wcześniejsze przygotowanie powierzchni za pomocą specjalnego preparatu tzw. precoat. Polega to na aplikacji tego środka na powierzchnię tkaniny (dzianiny). W drugim etapie nadrukowywany jest obraz białym atramentem, a w końcowej fazie nanoszony jest zamierzony kolor. Proces trwa ok. 3 – 5 minut w zależności od koloru podłoża. Jest to czas łącznie z ripowaniem. Zużycie atramentu waha się w granicach 5g na wydruk formatu A4.

Po wydrukowaniu wzoru, nadruk należy utrwalić. Proces ten może być wykonany w tunelu suszącym lub za pomocą prasy do druku transferowego.



Fot. 29. Fazy druku cyfrowego.

Spieranie denimu

„**Spieranie** bądź **ścieranie**” dotyczy głównie wyrobów jeansowych, czyli uszytych z tkaniny o nazwie „denim”. Z pozoru jest to niczym nie wyróżniająca gruba bawełniana tkanina o splocie diagonalnym i gramaturze od 5 do 14,5 uncji na jard kwadratowy, przypominająca drelich. Swą wyjątkowość zawdzięcza dwóm istotnym szczegółom konstrukcji tkaniny. Osnowa denimu jest wybarwiona indygiem a wątek jest niebarwiony, co przy splocie diagonalnym sprawia, że prawa strona tkaniny jest ciemno niebieska z prześwitami białego wątku, a lewą tworzą ukośne białe i granatowe prążki. Jeszcze jeden istotny szczegół, przędza jest zabarwiona pierścieniowo (powierzchniowo), a nie przebarwiona i to wątek zdecydował o możliwości obróbki zwanej „ścieraniem”.



Fot. 30. Denim (albo jeans).

Kariera tkaniny o nazwie denim zaczęła się w Europie, w XV wieku. Uważa się, że nazwa pochodzi od francuskich słów „*Serge de Nimes*”, tkanina o ukośnym splocie z Nimes, miasta we Francji. Została ona wykonana z jedwabiu i wełny. W innym europejskim ośrodku włókienniczym we włoskim mieście Chieri już w XII wieku wytwarzano podobną tkaninę, ale mniej trwałą z wełny i lnu. Jej nazwa jeans pochodzi od określenia "bleu de Genes", czyli błękit z Genui bo taką miała najczęściej barwę (od francuskiej nazwy Genui - Genes). Różnica pomiędzy denimem a jeansem była taka, że jeans miał barwiony wątek i osnowę a denim tylko osnowę.

Historycy nie są zgodni co do tego, jak to się stało, że obu tych nazw - "denim" i "jeans" - zaczęto używać jako synonimów, i to jeszcze na określenie zupełnie innej tkaniny, wyłącznie bawełnianej, ale stało się to już w Ameryce na przełomie XVIII i XIX w. Tamtejsi producenci, chcąc się uniezależnić od angielskich dostaw, sami zaczęli produkować materiał. Używali do tego wyłącznie bawełny o barwionej na niebiesko osnowie i niebarwionym wątku (tak jak oryginalny Denim). Ponieważ barwnik nie wnikał w osnowę głęboko, tylko osadzał się na powierzchni, a z czasem, powstawały charakterystyczne przetarcia. Pierwsi przekonali się o tym marynarze, którzy podczas rejsów prali swoje „jeansy”, ciągnąc je w sieciach za statkiem. Po kilku takich praniach stawały się one tak wyblakłe, że prawie białe.

Rok **1873** uznaje się za datę rozpoczęcia produkcji jeansów, takich jakie wszyscy znamy. Producentami byli dwaj żydowscy emigranci z Europy, Levi Strauss i Jacob Davis,. Levi Strauss naprawdę nazywał się Loeb Stauß i był synem żydowskiego wielodzietnego domokrażcy Hirscha Straußa z niemieckiego miasteczka Buttenheim. W 1847 roku jako 18-letni młodzieniec, razem z dwoma siostrami i matką wyemigrował do Nowego Jorku. Rozpoczął wtedy pracę w firmie J. Strauss Brother&Co założonej przez jego starszych dwóch braci, którzy przybyli do Ameryki wcześniej. Firma zajmowała się handlem tekstyliami. Wyedukowany w firmie braci Levi postanowił się usamodzielnąć. Oceniał, że gorączka złota, która wybuchła wtedy w Kaliforni, stworzy zapotrzebowanie na tekstylia. Pod koniec stycznia 1853 roku otrzymał amerykańskie obywatelstwo, i dwa miesiące później, już jako Levi Strauss, osiedlił się w San Francisco.

W tym samym roku otworzył firmę odzieżową pod własnym nazwiskiem. Importował ubrania, koce oraz bieliznę i sprzedawał je do małych sklepików wyrastających niczym grzyby po deszczu na całym zachodnim wybrzeżu. W takich właśnie sklepach zaopatrywali się górnicy i poszukiwacze złota, którzy narzekali na przecierające się co rusz ubranie. Strauss zwrócił wtedy uwagę na materiał, którym nikt się nie interesował - a mianowicie na niebarwione płótno żeglarskie. Uszył z tego materiału kilka par spodni i sprzedał je górnikom, którzy szybko docenili ich wytrzymałość. Pod koniec lat 60. XIX w. był już zamożnym przedsiębiorcą, działaczem kultury i filantropem, który wspierał napływających do Ameryki Żydów. Wybudował pierwszą w mieście synagogę iłożył na sierocińce. Przełomowym momentem w karierze Straussa okazał się list, który otrzymał w 1872 roku od Jacoba Davisa, krawca z Nevady i swojego stałego klienta kupującego u niego tkaniny na ubrania robocze. Tak jak każdy emigrujący z Europy do Ameryki Jacob Youphes, 23-letni żydowski krawiec z Rygi, liczył na poprawę losu, że stanie się bogatym

człowiekiem. Przez prawie 20 lat nic na to nie wskazywało. W Ameryce Youphes zmienił nazwisko na Davis. Przenosił się z miejsca na miejsce i szukał szczęścia w różnych zawodach: w Nowym Jorku był krawcem, w Wirginii sprzedawcą papierosów, w Kanadzie poszukiwał złota, a w Reno w Nevadzie zajął się produkcją piwa, co doprowadziło go do bankructwa. Nic nie wychodziło mu tak dobrze jak krawiectwo, więc w Reno otworzył pracownię, w której szył plandeki, namioty, koce pod siodła i ubrania dla robotników pracujących przy budowie kolei Central Pacific. Surowca - mocnej tkaniny przypominającej płótno nazywanej cotton duck, a potem także bawełny zwanej denim - dostarczała mu firma Levi Strauss & Co. z San Francisco.

Los odmienił się dopiero w 1870 r. po wizycie, w jego pracowni żony drwała z okolic Reno. Zamówiła u Davisa spodnie dla swojego męża, mające być tak wytrzymałe, jak to tylko możliwe i dodatkowo tanie. Zapłaciła trzy dolary z góry i Davis zamówienie zrealizował. Zastosował do wzmocnienia rogów kieszeni i innych narażonych na rozdarcie miejsc na szwach, miedziane nity, które używał do mocowania pasków na kocach przeznaczonych pod końskie siodła. Spodnie z nitami zostały docenione przez odbiorców i Davis w przeciągu półtora roku zrealizował zamówienia na 200 par. Ponieważ jego znakomity pomysł, zaczęli kopiować inni krawcy postanowił zabezpieczyć się przez opatentowanie sposobu w jaki wzmacniał kieszenie.

Miał już w tym pewne doświadczenie, bo wcześniej starał się o patent na niewielką łódź parową i prasę do miażdżenia rud metali, ale tym razem nie miał wolnych 68 dol. na opłaty. Zwrócił się więc z propozycją współpracy do dostawcy Leviego Straussa w San Francisco i wspólnie wystąpili do Biura Patentów i Znaków Towarowych o patent, który nosił nazwą "Improvement in Fastening Pocket-Openings" (udoskonalony sposób szycia kieszeni). 20 maja 1873 patent o numerze **139.121** został im przyznany

Jeszcze w tym samym roku wspólnicy wypuścił na rynek pierwszą parę wygodnych spodni, które nazywano wtedy po prostu "waist overalls". Także w tym samym roku, żeby się odróżnić od konkurencji, Davis ozdobił tylną kieszeń spodni (wówczas była tylko jedna) podwójnym szwem z pomarańczowej nici, by pasowała do miedzianych nitów. Początkowo spodnie szyły we własnych domach wynajęte krawcowe, ale zamówień przybywało, więc Strauss zbudował w San Francisco fabrykę, której szefowanie powierzył Davisowi. Jego 450-osobowy zespół początkowo szył spodnie z brązowej cotton duck, jednak szybko przerzucił się na tkaniny ukośnie niebieski denim - mocniejszy, w dodatku zabrudzenia były na nim mniej widoczne: rzecz nie bez znaczenia w przypadku roboczych ubrań. Około 1880 roku spodnie awansowały w całej Ameryce na odzież kowbojów, farmerów i robotników, a w 1890 roku zyskały nową nazwę "501". W krótkim czasie sprzedawane za 75 centów "501" stały się bestsellerem i topowym produktem firmy Levi Straussa.



Fot. 31. Levi Strauss



Ben Davis



Kopia rysunku dołączona do wniosku o wydanie patentu na jeansy

Pod koniec XIX wieku przedsiębiorca przekazał kierowanie swoją młodą firmą czterem bratankom, których ściągnął z Nowego Jorku, a sam zaczął udzielać się w biznesowym i kulturalnym życiu miasta. 26 września 1902 roku Strauss położył się do snu i już nie wstał. Miał 72 lata. Śmierć założyciela nie zachwiała pozycją firmy z powodzeniem rozwijanej przez jego bra-

tanków, którzy niestety nie uchronili jej od trzęsienia ziemi i pożaru jaki nawiedził San Francisco w 1906 roku. W wyniku żywiołu zniszczeniu uległa siedziba firmy i fabryka. Spaliły się zapasy materiału, meble i dokumenty handlowe. Straty były olbrzymie, ale gdy opadł popiół zabrano się do tworzenia planów odbudowy (by zatrzymać pracowników wypłacano im wynagrodzenie). Otworzono tymczasowe biuro i salon sprzedaży, a następnie nową siedzibę główną na Battery Street (gdzie znajduje się do dzisiaj).

W 1912 roku firma zaczęła międzynarodową dystrybucję. W 1935 roku wyprodukowano pierwsze niebieskie spodnie dla kobiet (Lady Levis), a w 1937 roku, na prośbę klientów skarżących się na rysowanie mebli i siodła, zaszyto nity na tylnych kieszeniach. W czasie II wojny światowej żołnierze US Army nosili dżinsowe spodnie i marynarki przyczyniając się do rozpowszechnienia marki na całym świecie.

Zapotrzebowanie na odzież roboczą nie malało i na tym terenie w roku 1911 pojawiła się firma Henrego Davida Lee z Kansas. W 1926 r., gdy tworzył nowy model marki Lee, zrezygnował z guzików przy rozporoku i wprowadził suwak. Od tej pory świat podzielił się na dwa obozy - noszących dżinsy zapinane na guziki i wołających zamek błyskawiczny. Firmie Leviego Straussa przekonanie się do tego pomysłu zajęło 20 lat. Ale najpierw znaleziono odpowiednią ideologię do wprowadzenia zmian: w 1947 r. suwaki pojawiły się przy kobiecych spodniach na biodrze, bo taki rodzaj zapięcia uznano za bardziej przyzwoity.

Następny konkurent pojawił się w Stanach w 1937 r. Przypłynął on transatlantykiem SS "Kościuszek" do Nowego Jorku z Polski. Bernard Lichtenstein, kolejny żydowski krawiec, kilka tygodni wcześniej sprzedał ledwo prosperującą pracownię krawiecką na Bałutach w Łodzi. W USA Bernard, znany odtąd jako Ben, zamieszkał w Filadelfii, gdzie otworzył pracownię. Mniej więcej rok później wszedł do niej impresario objazdowego rodeo show, poszukujący ubrań dla podopiecznego, którego kowbojska garderoba przepadła wskutek wypadku drogowego. W ciągu nocy uszył dziesięć zamówionych koszul z denimu. Koszule okazały się takie, jak trzeba: kolorowe, z lamówkami i kieszeniami. Zamiast guzików miały zatrzaski. Bernard tłumaczył, że czytał w gazetach o kowbojach, którzy na rogach byka tracili życie, jeśli guzik nie puścił, więc uznał, iż zatrzask będzie lepszy.

Z biegiem czasu zamówień od amatorów rodeo przybywało. Ben kupił sklep i powiesił na nim szyld "Rodeo Ben". W kręgach kowbojów cieszył się takim szacunkiem jak najwięksi projektanci mody. W 1947 r. zatrudniła go szycąca jeansy firma Blue Bell. Dla marki, którą stworzył, wymyśliła nazwę Wrangler. Spodnie Bena były mocniejsze niż Lewisy i Lee, żeby mogły wytrzymać siłę zwierząt. Nieco bardziej dopasowane, by kowboj łatwiej dosiadał konia albo byka. Miały dwie głębokie kieszenie z przodu, gdzie mógł schować rękawiczki, płaskie nity, które nie rysowały siodła, a także nieco podniesioną kieszonkę na zegarek, aby łańcuszek dało się zaczepić o szlufkę. Były też zapinane na suwak. Po 13 próbach narodził się najbardziej znany model Wranglerów - 13MWZ (13 tries men's western zipper).

Jeansy ze stroju roboczego powoli awansowały do rangi ubioru wakacyjnego, weekendowego, stały się symbolem amerykańskiego stylu życia, aż upowszechniły się jako spodnie całodzienne, noszone na każdą okazję. Niebieskie jeansy to ubiór kultowy. Są symbolem wolności i indywidualizmu, utrwalonym w masowej wyobraźni przez silnych, zbuntowanych bohaterów granych przez Marlona Brando i Jamesa Deana. Lata 50. i 60. to triumfalne wejście tych spodni na salony. W Europie Levi's sprzedał swoje pierwsze jeansy w 1959 roku. Wcześniej Wranglery, Lee czy Levi'sy można było kupić od stacjonujących we Francji czy Niemczech amerykańskich żołnierzy.

W latach 60. do buntowników dołączyli studenci zakładający dżinsy na znak solidarności z robotnikami. A sprzedaż rosła - w 1957 r. rozeszło się na świecie 150 mln par jeansów, 20 lat później tylko w USA 500 mln. Jeansy były tanie, mocne i przede wszystkim modne. Nie wymagały częstego prania i znakomicie dopasowywały się do ciała. W latach 60. kultowy wśród zbun-

towanej młodzieży butik **Limbo w East Village w Nowym Jorku** jako pierwszy wprowadził do sprzedaży dzinsy już sprane i podniszczone, oferując je hippisom.

Do tej pory ubrania były produkowane z surowego denimu. Cykl produkcyjny tego typu tkanin w zakładzie włókienniczym kończył się na tkalni. Później krojownia, szwalnia i transport do sklepu. Wycieranie następowało podczas intensywnego użytkowania wspomagane niekiedy, cegłą lub pumeksem.

Na polskich ulicach jeansy pojawiły się już w latach 60., ale ich zdobycie graniczyło z cudem. Chodzili w nich, szczęśliwcy mający rodzinę za granicą lub podróżujący służbowo na zachód. Później można było je nabyć w sklepach dewizowych banku PeKaO przemianowanych w 1972 roku na Pewexy (Przedsiębiorstwo Eksportu Wewnętrzny). W tych sklepach towar sprzedawano wyłącznie za dolary bądź specjalne bony. Najbardziej popularne (i najtańsze) były włoskie spodnie marki „Rifle” – 7,0 dolara i „Super Rifle” – 7,7 dolara, Amerykańskie „Wranglery” i Lee – 9 dolarów i rzadko pojawiające się w sklepach „Levi’s Straussy” – 12 dolarów.

Władza Ludowa na jeansy patrzyła niechętnie ale ci sami ludzie, którzy wyrażali się o nich pogardliwie, szli potem na warszawski bazar Różyckiego, żeby wśród przemyconych z Zachodu ciuchów upolować dla siebie parę.

„Na praskim placu pokrytym kolorowymi szmatami tłoczą się żony komunistycznych dygnitarzy, słynni architekci na usługach rządu, poeci opiewający jeszcze wczoraj Stalina i muzycy wymieniający tysiące złotych z nagród za rewolucyjne kantaty na parę blue jeans wprost z Nowego Jorku - pisał Leopold Tyrmand „...“

Po pewnym czasie, wychodząc naprzeciw potrzebom młodzieży, Władza Ludowa wprowadziła w kilku fabrykach produkcję spodni z polskiego jeansu czyli Teksasu i Arizony. Teksas produkowano w Łódzkich Zakładach Przemysłu Bawełnianego im S. Harnama. Z pozoru był to denim, splot skośny, wątek był niebarwiony, osnowa granatowa tylko, że barwnikiem siarkowym z pełnym przebarwieniem. Najpopularniejsze teksasy szyte przez szczecińską Odrę, nazywano Szarikami ponieważ na plakietce z tworzywa skóropodobnego nad tylną kieszenią widniał wizerunek psa na tle czołgu "Rudy 102".

W latach osiemdziesiątych w wyniku przemian gospodarczych powstało dużo prywatnych szwalni i to one tuż przed zmianą ustrojową podjęły produkcję spodni, kurtek i spódnic z denimu, w który zaopatrywano się za granicą bądź w Pewexie. Zbiegło się to z nowymi trendami mody w odzieży jeansowej, z jej spieraniem lub jak się w Polsce mówiło z marmurkowaniem.

Spodnie z surowego denimu czyli *raw denim* królowały prawie do końca lat osiemdziesiątych. Nowe były sztywne ale stopniowo w trakcie użytkowania w miejscach narażonych na tarcie pięknie się wycierały. Po pół roku użytkowania były miękkie i wytarte, takie jakie użytkownicy najbardziej lubili. No ale trzeba było czekać pół roku i wykonać kilka prań. W myśl zasady, jeżeli konsument ma oczekiwania jak ma wyglądać produkt, należy te oczekiwania spełnić i spełniono te oczekiwania przy okazji kreując wiele różnych sposobów spierania i postarzania.

Generalnie mokre wykończenie wyrobów z denimu wygląda następująco: **Usuwanie klejonki → Płukanie → Pranie (ścieranie) → Płukanie → Zmiękczenie → Suszenie → Pakowanie.**

Najpopularniejszą metodą usuwania skrobi z dzinsowych ubrań jest użycie enzymu – amylazy. Ten produkt może rozbić długie łańcuchy cząsteczek skrobi (nierozpuszczalne w wodzie) do mniejszych cząsteczek (rozpuszczalne w wodzie), które łatwiej usunąć z kąpielą. Usunięcie skrobi z tkaniny, powoduje zazwyczaj przejście pewnej ilości indyga do kąpieli. Niejonowy środek powierzchniowo czynny, zawarty w kąpieli (pH kąpieli powinno być obojętne), pozwala uniknąć wtórnego osadzania się na włóknie cząstek barwnika, ułatwia też jej penetrację do wnętrza włókien.

Ważne jest również **płukanie** w ciepłej wodzie po operacji odklejania, aby uniknąć zesta-

lania się na powierzchni tkaniny wosków i tłuszczu.

Pranie realizowanie jest w kilku wariantach.

Normalne pranie czyli obróbka w kąpieli zawierającej środek piorący w temperaturze 60-90⁰C w czasie 5-30 minut. Ta obróbka nie powoduje wielkiego ubytku koloru, a powierzchnia tkaniny ma równomierny wygląd.

Stone - wash (pranie z kamieniami). W tradycyjnym procesie prania odzieży, pumeks lub skały wulkaniczne dodaje się do bębna pralnicy jako materiał ścierny.

Stopień sprania (starcia) barwnika zależy do stosunku ilości kamienia do masy odzieży, czasu prania, wielkości kamieni. Zwykle po usunięciu klejonki, dodaje się kamienie i rozpoczyna się proces stone-wash. Czas procesu waha się od 60 - 120 min. Stone-wash daje efekt "znoszenia" i sprania. Takie jeansy charakteryzują się wytarciem, zwłaszcza na szwach a tkanina jest miękka w dotyku.



Fot. 32. Kamienie do prania stone-wash.

Wiele osób i firm twierdzi, że wynalazło pranie stone-wash. Według Levi Strauss & Co., Donald Freeland, pracownik Great Western Garment Company (później przejęta przez Levisa), wynalazł "stone -wash" denim w 1950 roku. Wynalazca Claude Blankiet jest również notowany jako wynalazca tej techniki prania w 1970 roku. Firma Edwin Jeans (Japonia) twierdzi, że wynalazła stone-wash w 1980 roku. Na rynek amerykański pierwsze stone-wash jeansy wprowadziła firma Guess.



Fot. 33. Spodnie sprane techniką stone – wash.

Wady techniki stone- wash częściowo eliminuje obróbka enzymatyczna. Oprócz czyszczących i dyspergujących środków, najważniejszym środkiem wspomagającym stone- wash jest celuloza. Przyspiesza ona chemiczne i mechaniczne ścieranie barwnika indygo i zapewnia efekt sprania. Proces można prowadzić z kamieniami lub bez.

Na rynku istnieją celulazy, które wykazują najwyższą skuteczność w kwaśnym pH (4-6), obojętnym a także lekko zasadowym (6-8) środowisku. Obecnie do stone- wash używa się tylko celulaz obojętnych. Przykładowa recepta;

Moduł kąpieli: 4:1 do 6:1

1- 1,5% celulazy

1- 2,0% środka dyspergującego

temp.: 55°- 60 °C

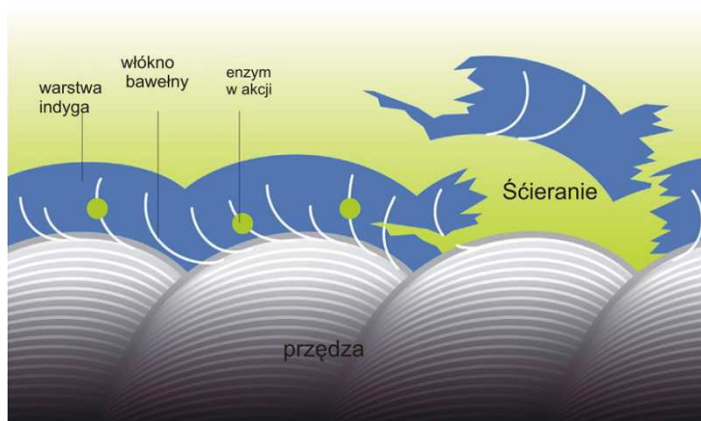
czas:

- z kamieniami: 15- 45 min

- bez kamieni:- 30- 90 min

- pH: 6-7,

Następnie odzież jest dokładnie płukana, odwirowana usuwa się pumeks (jeśli zachodzi konieczność). Jeśli jest potrzeba to bieli się i na koniec zmiękcza.



Fot. 34. Mechanizm działania celulazy.



Fot. 35. Spodnie po obróbce enzymatycznej.

Wybielanie służy nadaniu jeansowi efektu wielokrotnego prania i wyblakłego odcienia. Służy także do uzyskania błękitnego odcienia. Prowadzi się w silnych środkach utleniających takich jak podchloryn sodu (NaOCl) lub nadmanganian potasu (KMnO_4). W tych warunkach następuje utlenianie indyga.

Odklejanie (10-15 minut w temp. 40-60 °C) → Płukanie → Wybielanie (15-30 min) → Płukanie → Rozjaśnianie optyczne → Zmiękczenie.

Indygo łatwo ulega zniszczeniu przy zastosowaniu podchlorynu sodu w temp. 40°- 60°C. W zależności od poziomu wybielenia, stosuje się różne ilości podchlorynu:

- delikatne wybielenie: 5- 10 ml/l podchlorynu sodu o stężeniu 150 g/l aktywnego chloru temp. wymagana 35°C- 45 °C,
- średnie wybielenie: 10-20 ml/l podchlorynu sodu o stężeniu 150 g/l aktywnego chloru, temp. wymagana 50°C- 60 °C,
- super wybielenie: 20- 30 ml/l podchlorynu sodu o stężeniu 150 g/l aktywnego chloru, temp. wymagana 50°C- 60 °C.

Wartość pH powinna oscylować w granicach 9-10 i zazwyczaj regulowana jest przez dodanie sody amoniakalnej lub kaustycznej do roztworu podchlorynu. Przy niższej wartości pH, wybielenie następuje szybciej i powoduje mocniejszy efekt. Wówczas możemy otrzymać zielonkawą, ciemno- niebieski odcień. Czas wybielenia wynosi 10- 20 min. Po wybieleniu, pozostałości podchlorynu muszą być usunięte celem uniknięcia uszkodzenia włókien, żółknięcia lub nieprzyjemnego zapachu. Możliwe jest to przez zastosowanie wodorosiarczanu sodu, tiosiarczanu sodu lub wody utlenionej. Usuwanie podchlorynu zazwyczaj odbywa się w nowej kąpieli. Jeżeli zmiana kąpieli nie może odbyć się wystarczająco szybko, wówczas można dodać wodorosiarczan sodu wprost do kąpieli, pod koniec procesu wybielenia.

Indygo może być bardzo szybko utleniane przez związki manganu w temp. 20- 40°C. Dodanie kwasu wzmacnia efekt wybielenia. Proces ten, znajduje zastosowanie w jeansie, materiałach zawierających przędze elastomerowe; np. Lycra. Takie przędze są w dużym stopniu niszczone przez wybielenie podchlorynem i wykazują tendencje do żółknięcia. Skutkiem tego, podchloryn nie jest stosowany do tego rodzaju materiałów.

Wybielenie przy użyciu nadmanganianu potasu:

- delikatne wybielenie: 1-3 g nadmanganianu potasu na kg odzieży,
- średnie wybielenie: 3-6 g nadmanganianu potasu na kg odzieży,
- mocne wybielenie: 8-15 g nadmanganianu potasu na kg odzieży.

Nadmanganian potasu musi być uprzednio całkowicie rozpuszczony i dodany do działającej maszyny przez sito. Ze względu na bardzo szybkie wybielenie, temp. początkowo wynosi 20 °C i powinna powoli wzrastać do 40 °C w czasie 10 min. Kiedy barwa kąpieli zmieni się z fioletowej na brązową- proces został zakończony. Następnie wytrącony tlenek manganianu usuwamy z włókien przy pomocy 5- 10 g/l wodosiarczanu sodu w temp. 40°C- 60 °C, lub stosując wodę utlenioną w celu przywrócenia odcienia indygo.

Efekt wybielenia wykazuje się mniejszym kontrastem i głębszym odcieniem błękitu w porównaniu z wybieleniem podchlorynem.



Fot. 36. Spodnie wybielone.

W 1986 roku nowy proces zwany "wash acid " został opatentowany Italian Candida Laundry Company, a na rynek wyroby poddane temu procesowi wprowadziła także w Polsce

znana włoska firma Rifle. Proces ten był formą bielenia chemicznego, który odbarwiał wybarwione indygiem włókna w denimie. Do bębna pralnicy wrzucano pumeks, który skrapiano podchlorynem i uruchamiano na chwilę pralnicę. Następnie wrzucano odklejone jeansy, które poddawano obróbce w bębnie pralniczym kilka minut. Jeansy po tej obróbce dokładnie płukano i ewentualnie zmiękczano. W efekcie takiego wybielania tkaniny tworzył się nierównomierny nakrapiany efekt. W Polsce ten proces nazywany był marmurkowaniem.

Z. Cavaricci był największym dystrybutorem jeansów poddanych procesowi acid wash w Stanach. Sukces jaki odniósł dzięki nim był nieprawdopodobny. Eksplozja sprzedaży, spodnie znikające natychmiast z półki na długie lata ustaliły renomę tej firmy.



Fot. 37. Spodnie acid wash.

W Polsce, moda na tak obrobiony denim trwała krótko ale za to ten proces jako taki przetrwał przez kilka lat. Uległ modyfikacji, (no bo przecież Polak potrafi) w wyniku której Denim po procesie wyglądał jak po praniu stone-wash. Do bębna pralnicy koniecznie o średnicy około 1,8 m i 15 centymetrowych przewalach, wsypywano piłeczki plastikowe o wielkości piłeczek pingpongowych i pumeks który skrapiano podchlorynem. Na kilka minut uruchamiano pralnice

i po zatrzymaniu wrzucano odklejoną odzież. Obróbka w zależności od stopnia usunięcia indygo trwała od kilku do kilkunastu minut. Następnie wyroby intensywne płukano i suszono. Czynnikiem odbarwiającym indygo był pył pumeksu nasączony podchlorynem a nie kamień. Oblepiały on materiał i miejsca w których się znajdował odbarwiały się.

Proces, nazwijmy go zmodyfikowany acid wash przetrwał w Polsce do połowy lat dziewięćdziesiątych i został wyparty przez obróbką enzymatyczną.

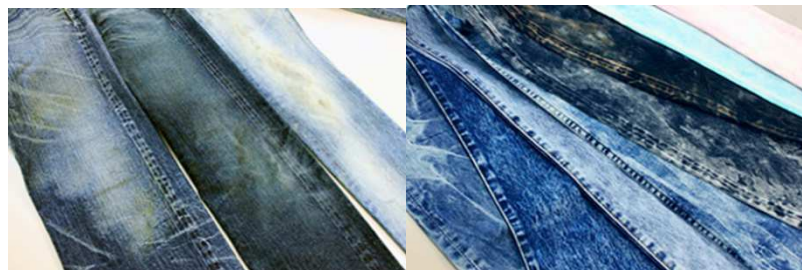
Dzisiaj wyspecjalizowane zakłady obróbki jeansu oferują kilkanaście lub kilkadziesiąt sposobów pastwienia się na wyrobami z denimu.

Są to:

dark wash, stone wash, heavy stone wash, bleach stone wash, stone bleath,
super stone wash, bad wash, soft wash, enzym wash, mineral wash, ecologic wash,
podfarbowanie, pranie żywiczne
natrysk (spraying), piaskowanie, scraping, pędzlowanie, marmo,
uszkodzenia liniowe, uszkodzenia powierzchniowe, uszkodzenia mechaniczne,
kalabrony, zagnioty, rygi, moustage (wąsy), damages/ darning
crush effect, 3D effect/ resin look, antique finish.

Sposobów postarzania, niszczenia denimu jest mnóstwo i ciągle przybywa bo wyobraźnia kreatorów mody jest niewyczerpana. Jak wygląda praca przy uzyskiwaniu odpowiednich efektów ilustrują najlepiej poniższe fotografie:







Przedstawiłem, a raczej zasygnalizowałem jakie procesy cemicznej obróbki włókna (ChOW) dotyczą gotowej odzieży. Co do drukowania jestem pewien, że jest to zdobienie. Co do spierania też, ale co do reszty sposobów zńecania się nad jeansami mam poważne wątpliwości. Rozumiem, że aby zaistnieć na rynku kreator mody musi szokować swoimi pomysłami i wmówić młodemu użytkownikowi, że bez takich spodni to jest passe. A tak przy okazji to za takie rozszarpane, pomięte i wybrudzone jeansy skasuje 280 dolarów. A za te niezamęczone, w starym stylu z raw denimu spodnie, (które i tak się pięknie wytrą w trakcie noszenia) zapłacimy tylko 30. Z prostego porównania widać, że tak naprawdę z tym „zdobieniem jeansu” chodzi o kasę.

Jeansy i T-shirt są strojem na co dzień, wygodnym i dającym poczucie luzu, którego w garniturze czy kostiumie brak. Myślę, że długo nic innego nie zostanie wymyślone, jedynie będzie zmieniał się sposób zdobienia tego prostego ubioru. I w tym momencie wyrażę swój żal, że my specjaliści od ChOW nie bierzemy w tym udziału. Znam tylko jeden sitodruk w Łodzi który prowadzi absolwent wydziału Włókienniczego. Reszta jak jest dobrze to jest spokój, ale jak są problemy, sprawy w sądzie.

Bibliografia

1. Aleś Krejča: Techniki sztuk graficznych. Warszawa: Wydawnictwa Artystyczne i Filmowe, 1984
2. Sitodruk – Inter Commerce – Poligrafia Sp. z o.o. Warszawa 1993
3. Barbara Stankiewicz, Grażyna Czech – Sitodruk – COBRPP Warszawa 2015
4. Roshan Paul – Denim: Manufacture, Finishing and Applications - Woodhead Publishing Series in Textiles: Number 164. Elsevier Ltd. 2015

Kształtowanie funkcji higienicznych w procesie wykończenia dzianin o konstrukcji warstwowej

Shaping the hygienic function of layer knitted fabrics in the finishing process

Anna Pinar

Izabela Oleksiewicz

Romualda Koźmińska

Agnieszka Walak

Instytut Włókiennictwa

Streszczenie

*W artykule przedstawiono wyniki prac doświadczalnych z zastosowania wybranych środków komercyjnych o działaniu antybakteryjnym w procesie wykończenia dzianin warstwowych. Do realizacji prac badawczo – technologicznych wytypowano materiały dwuwarstwowe i dwuwarstwowe z wypełnieniem wątkowym, które wykazują potwierdzone laboratoryjnie cechy komfortu fizjologicznego w wyniku opracowanych rozwiązań konstrukcyjnych i surowcowych. Próby wykończenia higienicznego dzianin wykonano w warunkach laboratoryjnych z zastosowaniem procedur zależnie od rodzaju surowca, przeznaczenia materiału i w oparciu o wskazania producentów (przedstawicieli) środków wykończalniczych. Ocenę właściwości antybakteryjnych materiałów warstwowych po procesach wykończenia higienicznego wykonano w badaniach mikrobiologicznych wskaźników antybakteryjnych wobec bakterii: gram – dodatniej *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538) i gram – ujemnej *Escherichia coli* (ATCC 11229). Badania wykonano metodą ilościową według amerykańskiej normy AATCC 100 – 2004. Assessment of antibacterial finishes on textile materials, natomiast ocenę wyników z rozróżnieniem cech bakteriostatycznych i bakteriobójczych na podstawie kryteriów japońskiej normy JIS L 1902: 2002. Testing for antibacterial activity and efficacy on textile products. Wyniki badań wykazały wpływ rodzaju zastosowanych środków antybakteryjnych w procesie wykończenia materiałów warstwowych o różnej charakterystyce surowcowej.*

Prace zrealizowano w Instytucie Włókiennictwa w ramach projektu Inicjatywy Eureka E! 8735 Ditex pn. Tekstylne materiały przestrzenne zabezpieczające komfort termo – fizjologiczny (2014-2016).

Abstract

The paper presents the results of experimental work of selected commercial antibacterial chemical agents in the finishing process of layer - knitted fabrics. For the realization of research and technological works the double-layer and double-layer filled with weft knitted fabrics were selected. All this knitted fabrics have laboratory-confirmed physiological comfort properties developed as a result of structural solutions and raw materials. The trials of hygienic finishing of knitted fabrics were carried out in laboratory conditions using procedures depending on the type of raw material and a material purpose and basis on the agent producer's prescription.

*The evaluation of antibacterial properties of layers materials after the hygienic finishes process were made in the microbiological tests of antimicrobial indicators against bacteria: Gram - positive *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538) and Gram - negative *Escherichia coli* (ATCC 11229). The study was performed by a quantitative method according to the American standard AATCC 100 - 2004. Assessment of antibacterial finishes on textile materials, and evaluate the results of distinguishing features of bacteriostatic and bactericidal based on the criteria of the Japanese standards JIS L 1902 : 2002. Testing for antibacterial activity and efficacy on textile products. The results showed the impact of the type of applied of antibacterial agents in the process of finishing layer materials with different characteristics of raw materials.*

The works were realized in Textile research institute within the international project Initiatives Eureka E! 8735 Ditex; Spacer fabrics for thermo – physiological comfort (2014-2016).

Wprowadzenie

Prace badawczo – technologiczne w zakresie wielokierunkowego kształtowania i modyfikacji funkcji higienicznych w tekstyliach stanowią aktualny i rozwijający się obszar działań do wykorzystania w produkcji wyrobów medycznych, higienicznych, sportowych i technicznych. Właściwości higieniczne tekstyliów należy rozpatrywać w aspekcie cech użytkowych komfortu fizjologiczno – termicznego, kształtowanych przede wszystkim przez wskaźniki sorpcyjne i termiczne, a zależnych od rodzaju surowca, rozwiązań konstrukcyjnych i sposobu wykończenia materiału. Przy założeniu stosowania wyrobów odzieżowych w warunkach sprzyjających rozwojowi bakterii w kontakcie ze skórą użytkownika czy specjalnych wyrobów technicznych w opiece medyczno – pielęgnacyjnej istotnym jest zapewnienie w tekstyliach również funkcji przeciwdrobnoustrojowych, które nie tylko ograniczą lub wyeliminują nieprzyjemny zapach rozkładu potu czy naskórka, ale przede wszystkim rozwój infekcji skórnych i zakażeń bakteryjnych.

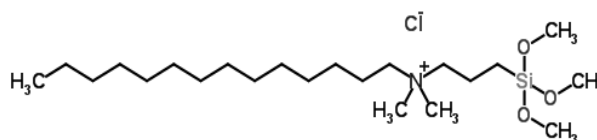
Obszary aplikacji wyrobów tekstylnych do specjalnych zastosowań medycznych i higienicznych determinują rozwój technologii wykończeń przeciwdrobnoustrojowych i stanowią przedmiot zainteresowań naukowców i producentów. Działania w takim zakresie obecnie są realizowane również w Instytucie Włókiennictwa (IW) w ramach międzynarodowego projektu Inicjatywy Eureka E! 8735 Ditex pn. *Tekstylne materiały przestrzenne zabezpieczające komfort termo – fizjologiczny (2014-2016)*, którego liderem jest czeska firma Sintex a.s. Wyniki prac tego projektu kierowane są do aplikacji w technologii wyrobów wielofunkcyjnych do poprawy jakości i warunków życia osób starszych i unieruchomionych. Dla zapewnienia funkcji biofizycznych materiały stanowią konstrukcje warstwowe 3D i 2D według własnych rozwiązań technologicznych techniki dziania rządowego z wykorzystaniem zmodernizowanego na potrzeby projektu zaplecza technicznego Wydziału Produkcji Doświadczalnej IW. Kształtowanie cech komfortu higienicznego w procesie wykończenia opracowanych materiałów dziewiarskich realizowane jest w ramach projektu poprzez aplikację komercyjnych środków wykończalniczych o działaniu antybakteryjnym oraz własne rozwiązania Zakładu Naukowego Chemii Włókienniczej i Modyfikacji Wyrobów IW w zakresie modyfikacji tlenkiem cynku i metodą wytrącania srebra [1, 2].

Charakterystyka środków wykończalniczych o działaniu antymikrobowym

W próbach wykończenia higienicznego zastosowano środki chemiczne o działaniu antybakteryjnym szwajcarskiej firmy Sanitized AG o nazwach handlowych *Sanitized @ T 99-19*, *Sanitized @ TH 22-27* oraz *@Ruco – Bac AGP* niemieckiej firmy Rudolf GmbH i *Ultra – Fresh NM-V2 Bacteriostat* kanadyjskiego producenta Thomson Research Associates.

Aktywnym składnikiem zastosowanego w pracach badawczych środka *Sanitized @ T 99-19* jest związek chlorku amonu: chlorek 1-tetradecylo N, N-dimetylo-N- [3- (trimetoksylilo) propylo] amonu [3], CAS - Chemical Abstracts Service - Nr 41591-87-1 [4] ($C_{22}H_{50}ClNO_3Si$ – rysunek 1) z grupy czwartorzędowych związków amonowych [5, 6] o znanym działaniu odkażającym, wykorzystywanych w produkcji środków dezynfekcyjnych, a w dopuszczalnym stężeniu w produkcji kosmetyków i środków higienicznych [7]. Według danych producenta [6, 8] *Sanitized @ T 99-19* spełnia wymagania produktów klas I-V w systemie certyfikacji Oeko – Tex Standard 100 [9] oraz międzynarodowej organizacji OECD w zakresie dział drażniącego i alergizującego na podstawie badań *In vitro* Nr 404: *Acute Dermal Irritation/Corrosion* i Nr 406: *Skin Sensitisation* [10] i można go stosować bezpiecznie w technologii wyrobów antybakteryjnych dla dzieci powyżej 36. miesiąca życia i do bezpośredniego kontaktu ze skórą. Dla 40% zawartości aktywnego składnika, środek T 99-19 firmy Sanitized AG jako płyn antymikrobowy do aplikacji w tekstyliach posiada rejestrację EPA (US Environmental Protection Agency) pod Nr 3090-220

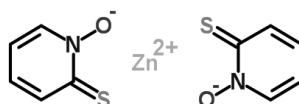
[6, 11]. Producent wskazuje również na właściwości biodegradowalne środka *Sanitized® T 99-19* na podstawie testu Nr 302B: *Inherent Biodegradability: Zahn-Wellens/ EVPA* według wymagań OECD [12] oraz na dobrą tolerancję z innymi środkami chemicznymi (np. zmiękczacze, związki fluoroorganiczne). Przy wskazaniu przez producenta szerokiego spektrum działania antybakteryjnego i antygrzybicznego, *Sanitized® T 99-19* jest kierowany do aplikacji w procesach wykończenia higienicznych materiałów z każdego rodzaju surowca, z wyjątkiem poliolefin (polietylenu, polipropylenu), przy wskazaniu dobrej odporności na procesy prania i światło [6].



Rys. 1. Wzór strukturalny aktywnego składnika antybakteryjnego w środku *Sanitized® T 99-19* [3].

Źródło: <http://www.chemspider.com>

Środek wykończalniczy znany pod nazwą handlową *Sanitized® TH 22-27*, który wytypowano do aplikacji w procesach kształtowania funkcji higienicznych tekstyliów warstwowych, jest zarejestrowany przez instytucję EPA jako środek o działaniu bakteriostatycznym z wyłączeniem zastosowania dezynfekcyjnego. Składnik aktywny (biocyd) tego środka w ilości 15% stanowi tlenek 2-pyridynotiol-1- cynku (pirydynotion cynku - ZPT)– Nr CAS: 13463-41-7 ($C_{10}H_8N_2O_2S_2Zn$ - rysunek 2) [13, 14], znany w dermatologii z uwagi na działanie przeciwlupieżowe, antyłożotokowe i antyseptyczne. ZPT jest praktycznie nierozpuszczalny w wodzie, rozpuszczalnikach organicznych czy środkach powierzchniowo – czynnych, a stosowany nawet w niskich stężeniach jest skuteczny wobec bakterii gram – dodatnich, gram-ujemnych i grzybów. Znany jest z aplikacji m.in. w pralniach przemysłowych w celu ochrony tkanin przed pleśniami, w produktach kosmetycznych jako środek konserwujący, środkach higieny osobistej i preparatach antyzapachowych [15]. *Sanitized® TH 22-27* według danych producenta wskazany jest do zastosowania w procesach wykończeń higienicznych w celu nadania tekstyliom (zwłaszcza technicznym) właściwości ochronnych przeciwko pleśniam, gniciu i butwieniu (w połączeniu ze środkami hydrofobowymi) oraz roztoczom kurzu domowego przy zgodności z innymi preparatami wykończalniczymi tj. środki spieniające, wiążące i sieciujące oraz żywice, fluorokarbony. Środek w zastosowaniu wykończalniczym tekstyliów stanowi dyspersję w wodzie i wskazany jest dla każdego rodzaju surowca z wyjątkiem polipropylenu. *Sanitized® TH 22-27* posiada certyfikat Oeko – Tex Standard 100 dla produktów klas I-V, przeznaczonych m.in. do kontaktu ze skórą [16], przy czym z uwagi na toksyczne i żrące działanie aktywnego składnika ZPT środek ten należy stosować z zachowaniem procedur bezpieczeństwa [6].



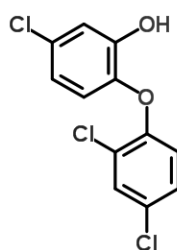
Rys. 2. Wzór strukturalny aktywnego składnika antybakteryjnego w środku *Sanitized® TH 22-27* [3].

Źródło: <http://www.chemspider.com>

Zastosowany w pracach badawczych środek wykończalniczy o nazwie handlowej *®Ruco – Bac AGP* należy do grupy preparatów antybakteryjnych technologii na bazie srebra *Silverplus®*. Składnikiem aktywnym tego środka jest osadzony na dwutlenku tytanu chlorek srebra (Nr CAS: 7783-90-6) [17, 18], znany i dopuszczony rozporządzeniem Komisji WE do stosowania w kosmetykach jako środek konserwujący o maksymalnym stężeniu 0,004 % (w przeliczeniu na chlorek srebra) w preparacie gotowym do użycia [19], przy czym dla określonego udziału jest zabroniony do aplikacji w produktach dla dzieci poniżej 3 roku życia oraz produktach do higieny jamy

ustnej i stosowanych w okolicach oczu i ust. W aplikacji tekstylnej @Ruco – Bac AGP z 20 % udziałem składnika aktywnego ma rejestrację EPA przy wskazaniu szerokiego zakresu zastosowania w technologii włókien i tekstyliów (np. filtry, opakowania, pościel, koce, wyroby dekoracyjne i introligatorskie, bielizna codziennego użytku i sportowa, rajstopy, czapki i wkładki odzieżowe), ale z wyjątkiem przeznaczenia na wyroby do kontaktu z żywnością. Na podstawie danych producenta i informacji internetowych @Ruco – Bac AGP spełnia wymagania Oeko – Tex Standard 100 dla produktów aktywnych biologicznie [20, 21] przy wskazaniu działania antybakteryjnego i antygrzybicznego. Środek kierowany jest do zastosowania w technologii wykończenia higienicznego materiałów z każdego rodzaju włókien przy zapewnieniu przez producenta trwałości cech ochronnych na procesy prania i czyszczenia chemicznego z ograniczeniem dla polipropylenu [22].

Środek bakteriostatyczny o nazwie handlowej *Ultra – Fresh NM – V2*, który zastosowano w pracach doświadczalnych projektu Inicjatywy Eureka E! 8735 Ditex w zakresie kształtowania funkcji higienicznych dzianin warstwowych, przeznaczony jest do aplikacji przede wszystkim w tekstyliach technicznych (m.in. materiały dekoracyjne, filtracyjne, gąbki/włókniny jako akcesoria czyszczące) oraz w farbach drukarskich i klejach (z wyłączeniem ich stosowania w kontakcie z żywnością). Dopuszczalna ilość środka wynosi $1 \div 4$ % w stosunku do masy materiału/produktu [23]. *Ultra – Fresh NM – V2* na podstawie karty rejestracyjnej EPA należy do środków szkodliwych, o możliwym działaniu drażniącym na przewód pokarmowy, skórę i oczy. Badania nad zachowaniem się triclosanu w ludzkim organizmie wykazały jednak, że związek ten po absorpcji przez skórę lub po podaniu doustnym jest bardzo szybko eliminowany i nie wywołuje szkodliwych efektów dla zdrowia [24]. Przy zachowaniu środków ostrożności należy jednak ograniczać możliwość bezpośredniego kontaktu z tym środkiem, co może eliminować jego aplikację w tekstyliach odzieżowych [29]. W antymikrobowych aplikacjach wykończalniczych tekstyliów *Ultra – Fresh NM – V2* jest wskazany do wszystkich rodzajów włókien przy dobrej tolerancji w połączeniu z innymi środkami pomocniczymi (np. środki zmiękczające i hydrofilizujące, żywice). Wskazany jest również przez producenta do modyfikacji w masie polimeru w procesie wytwarzania włókien syntetycznych [25]. Aktywny składnik środka wykończalniczego *Ultra – Fresh NM – V2* stanowi w ilości 3% chemiczny związek bakteriobójczy z grupy chlorowanych fenoli (5-chloro-2-(2,4 -dichlorofenoksy) fenol), znany powszechnie pod nazwą chemiczną Triclosan - Nr CAS: 3380-34-5 ($C_{12}H_7Cl_3O_2$ – rysunek 3) [29]. Związek ten wykazuje szerokie spektrum działania przeciwdrobnoustrojowego w zakresie właściwości antybakteryjnych i przeciwgrzybiczych, a nawet niekiedy przeciwwirusowych. Triclosan jest znany z zastosowania szpitalnego w środkach odkażających (oddziały noworodkowe, bloki operacyjne), preparatach farmakologicznych (np. do leczenia trądziku) oraz preparatach kosmetycznych i higienicznych jako środek o działaniu antyseptycznym i konserwującym. Stężenie substancji aktywnej w środkach kosmetycznych i higienicznych wynosi ca 0,3 %, natomiast w środkach odkażających do 3 %. Triclosan należy do związków o właściwościach biodegradowalnych, przy czym produktem jego rozpadu w procesie fotolizy jest toksyczny związek dioksyny.



Rys. 3. Wzór strukturalny aktywnego składnika antybakteryjnego w środku *Ultra – Fresh NM – V2* [3].

Źródło: <http://www.chemspider.com>

Warunki procesu wykończenia higienicznego dzianin warstwowych

Próby wykończenia higienicznego zrealizowano dla odzieżowych i technicznych materiałów dziewiarskich o strukturze dwuwarstwowej w trzech wariantach konstrukcji splotu z jednostronnym reliefem rządowym w układzie $\frac{1}{2}$, z których w dwóch występuje poliestrowe wypełnienie wątkowe pomiędzy warstwami zewnętrznymi materiału. Działiny zaprojektowano i wykonano w Instytucie Włókiennictwa w ramach projektu Inicjatywy Eureka E! 8735 Ditex pn. *Tekstylne materiały przestrzenne zabezpieczające komfort termo – fizjologiczny (2014-2016)*. Założeniem dla przyjętych rozwiązań w konstrukcji dzianin było kształtowanie funkcji komfortu fizjologicznego i termicznego poprzez zróżnicowanie właściwości stron materiału zagęszczeniem oczek i rodzajem surowca. W projektach dzianin zastosowano sposób łączenia warstw, który poprzez jednostronny udział elementów strukturalnych o obniżonym wypełnieniu przędzą kształtuje w materiale warstwowym funkcje biofizyczne w kierunku działania konduktywno – dyfuzyjnego. Działiny w konstrukcji warstwowej różnicowano właściwościami sorpcyjnymi poprzez rodzaj surowca stosując do wykonania warstwy konduktywnej (transportującej), przeznaczonej do kontaktu z ciałem użytkownika, przędze z włókien syntetycznych. Do wykonania warstwy zewnętrznej dzianin, mającej pełnić funkcje absorpcyjno – dyfuzyjne, stosowano przędze z włókien naturalnych lub z udziałem włókien naturalnych. Materiały w opracowanych rozwiązaniach konstrukcji splotowych wykonano na dwułożyskowej szydełkarce cylindrycznej typu Ovja firmy Mayer o numerze uiglenia 18 E i średnicy cylindra $\Phi 30''$, będącej w wyposażeniu technicznym Wydziału Produkcji Doświadczalnej Instytutu Włókiennictwa. Charakterystykę surowcową i wyniki badań wskaźnika masy powierzchniowej dzianin surowych przedstawiono w tabeli 1., natomiast rzeczywisty wygląd materiału po prawej i lewej stronie oraz w przekroju poprzecznym dla wybranych dwuwarstwowych dzianin reliefowych z zastosowanych w pracy wariantów konstrukcyjnych ilustrują zdjęcia 1 – 3

Tabela 1. Charakterystyka surowcowa i masa powierzchniowa dzianin warstwowych.

Oznaczenie dzianiny	Rodzaj surowca	Udział surowca w dzianinie, %	Masa powierzchniowa, g/m^2 [1]	Nazwa handlowa środka antybakteryjnego
Wariant I				
PA/B	poliamid - Tactel	43,2	180 ± 3	Sanitized ® T 99-19 ®Ruco – Bac AGP
	bawełna	56,8		
PA/B/PES_L2	poliamid - Tactel	42,2	186 ± 3	Sanitized ® T 99-19 ®Ruco – Bac AGP
	bawełna	40,5		
	PES L2 Thermo Bamboo*	17,3		
PA/W/B	poliamid - Tactel	42,2	182 ± 2	Sanitized ® T 99-19 ®Ruco – Bac AGP
	bawełna	34,7		
	wełna	23,1		
Wariant II				
PES	poliester	100	328 ± 3	Sanitized ® T 99-19 Sanitized ® TH 22-27 ®Ruco – Bac AGP Ultra –Fresh NM-V2
PES/B	poliester	58,9	341 ± 2	Sanitized ® T 99-19 Sanitized ® TH 22-27 ®Ruco – Bac AGP Ultra –Fresh NM-V2
	bawełna	41,1		
PES/B/M/W	poliester	59,1	328 ± 2	®Ruco – Bac AGP
	bawełna	16,3		
	modal	12,3		
	wełna (Mervnos)	12,3		

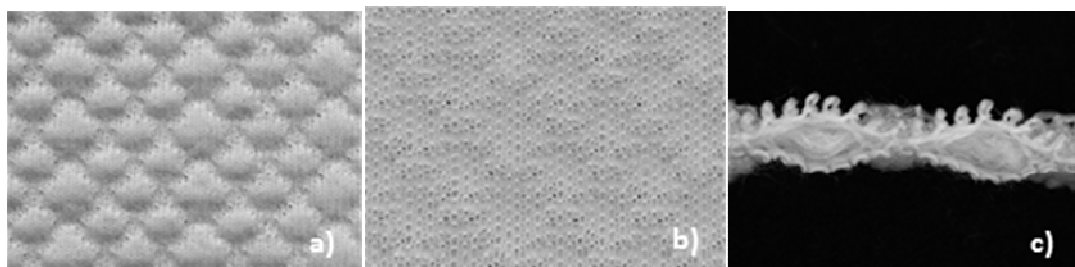
¹. Świadczenia z badań nr BM 3.16.1, 3.16.3, 3.18.1, 3.18.4, 3.11.1 i 3.11.4./2015/WG/A. Laboratorium Badań Surowców i Wyróbów Włókienniczych IW (E! 8735 DiTex). PN – P – 04613: 1997. Tekstylnia. Działiny i przędziny. Wyznaczanie masy liniowej i powierzchniowej (metoda E, powierzchnia próbek 0,01 m²).

Wariant III				
PP/PES	polipropylen	64,4	377 ± 6	Sanitized ® T 99-19
	poliester	35,6		
PP/PES_L2/B	polipropylen	36,8	309 ± 5	Sanitized ® T 99-19
	poliester	30,1		
	PES L2 Thermo Bam-boo*	23,2		
	bawełna	9,9		

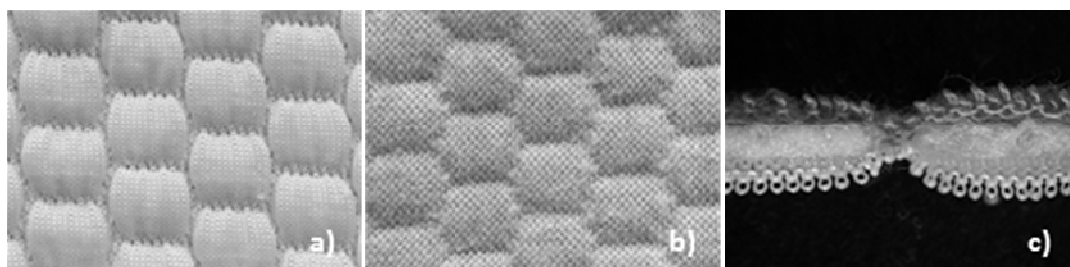
*włókna poliestrowe modyfikowane produktem pirolizy drewna z bambusa [26]



Zdjęcie 1. Rzeczywisty wygląd prawej (a) i lewej strony (b) oraz przekroju poprzecznego (c) dzianiny dwuwarstwowej reliefowej o przeznaczeniu odzieżowym (Wariant I - „PA/PES_L2/B”).



Zdjęcie 2. Rzeczywisty wygląd prawej (a) i lewej strony (b) oraz przekroju poprzecznego (c) dzianiny dwuwarstwowej reliefowej z wypełnieniem wątkowym o przeznaczeniu odzieżowym lub technicznym (Wariant II - „PES/B/M/W”).



Zdjęcie 3. Rzeczywisty wygląd prawej (a) i lewej strony (b) oraz przekroju poprzecznego (c) dzianiny dwuwarstwowej reliefowej z wypełnieniem wątkowym o przeznaczeniu technicznym (Wariant III - „PP/PES_L2/B”).

Próby wykończenia dzianin wykonano metodą napawania w warunkach doświadczalnych z zastosowaniem napawarki laboratoryjnej firmy Benz typu KLFH 322K, będącej w wyposażeniu technicznym Instytutu Włókiennictwa. Nazwę środka antybakteryjnego, jaki zastosowano w procesie wykończenia higienicznego dla każdej z dzianin wskazano w tabeli 1, a parametry prób wykończenia dzianin z zastosowaniem tych środków w tabeli 2. Materiały przed procesem napawania poddano praniu mechanicznemu w czasie 60 minut, w kąpeli o temperaturze 40 °C, zawierającej 0,2 g/ l niejonowego niskopiennego środka zwilżającego – piorącego o nazwie handlowej Imerol® PCJ (liq) szwajcarskiego koncernu chemicznego Archroma Management LLC (Clariant International AG). Środek ten jest objęty wykazem produktów z certyfikatem Oeko – Tex Standard 100 [27], a według danych producenta jest biodegradowalny i wykazuje właściwości emulgujące i dyspergujące. Imerol® PCJ stosowany w procesach wykończalni-

czych usuwa zabrudzenia z olejów mineralnych i klejonek, a wskazany jest przede wszystkim do okresowej obróbki wszystkich rodzajów włókien przy bardzo dobrej tolerancji z substancjami zwilżająco/ piorącymi, stabilizatorami, środkami redukującymi i utleniającymi i H₂O₂ w kąpielach utleniających [28]. Materiały po praniu poddano suszeniu w stanie rozłożonym w klimatycznych warunkach otoczenia. W próbach wykończenia higienicznego dzianin z zastosowaniem środka antymikrobowego ®Ruco – Bac AGP dodano do kąpeli napawającej w ilości 30 g/ l pomocniczy środek uszlachetniający z grupy dyspersji poliuretanowych o nazwie handlowej ®Ruco – Pur SLR niemieckiej firmy Rudolf GmbH. Na podstawie danych producenta środek ten w odniesieniu do innych reaktywnych poliuretanów ma charakter kationowy, co ułatwia jego stosowanie w procesie wykończalniczym tekstyliów z innymi środkami pomocniczymi. W aplikacji tekstylnej działanie tego środka korzystnie wpływa na właściwości powierzchniowe materiału zwiększając odporność na pilling, zaciąganie czy ścieranie oraz właściwości mechaniczne poprawiając elastyczność, stabilność wymiarową i wytrzymałość na rozerwanie materiału [29].

Tabela 2. Charakterystyka parametrów procesu wykończenia higienicznego dzianin warstwowych.

Nazwa handlowa środka antybakteryjnego	Zawartość kąpeli napawającej w dzianinie, % (średni stopień odzienia)	Zawartość środka antybakteryjnego w kąpeli napawającej, g/l	Średni stopień naniesienia środka antybakteryjnego,-
Sanitized ® T 99-19	42 ± 2 (32 ± 2*)	5	0,21 ± 0,01 (0,16 ± 0,01*)
Sanitized ® TH 22-27	80 ± 2	30	2,4 ± 0,06
®Ruco – Bac AGP	70 ± 5 (97**)	5	0,35 ± 0,02 (0,48**)
Ultra –Fresh NM-V2	96 ± 2	10	0,96 ± 0,02

*wartości dla materiałów z wypełnieniem wątkowym z grupy dzianin oznaczonej jako „Wariant III”

**wartości dla materiałów z wypełnieniem wątkowym z grupy dzianin oznaczonej jako „Wariant II”

Ocena prób wykończenia higienicznego w badaniach mikrobiologicznych materiałów

Właściwości higieniczne dzianin warstwowych określono w badaniach aktywności antybakteryjnej wobec bakterii: gram – dodatniej *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538) i gram – ujemnej *Escherichia coli* (ATCC 11229). Ocenę mikrobiologiczną materiałów wykonano metodą ilościową w oparciu o amerykańską normę AATCC 100 – 2004. *Assessment of antibacterial finishes on textile materials* i Procedurę Badawczą Instytutu Włókiennictwa nr 3: *Ocena właściwości antybakteryjnego wykończenia materiałów włókienniczych* metodą według metodyki normy PN – EN ISO 20743. *Wyznaczanie aktywności antybakteryjnej wyrobów gotowych z wykończeniem antybakteryjnym*. Badania mikrobiologiczne dzianin wykonano w Laboratorium Badań Włókienniczych Wyrobów Medycznych Instytutu Włókiennictwa. Skuteczność działania antybakteryjnego wykonanych w pracy wykończeń higienicznych określono w zakresie wskaźników aktywności bakteriostatycznej i bakteriobójczej korzystając z kryteriów japońskiej normy JIS L 1902: 2002. *Testing for antibacterial activity and efficacy on textile products*, według których materiał wykazuje cechy bakteriostatyczne jeżeli wartość współczynnika bakteriostatyczności („S”) jest większa od 2, a cechy bakteriobójcze jeżeli wartość współczynnika bakteriobójczości („L”) nie jest niższa od 0 [30]. Materiał kontrolny w testach mikrobiologicznej oceny właściwości antybakteryjnych stanowiła dzianina bawełniana po praniu w kąpeli o temperaturze 50 °C zawierającej 0,2 g/l środka Imerol® PCJ. Wyniki badań z testów mikrobiologicznych dzianin po procesach wykończenia higienicznego zestawiono w tabeli 3 [2], w której wskaźnik redukcji wzrostu bakterii „R” obrazuje ilość zredukowanej kolonii bakterii po 24. godzinach w odniesieniu do początkowej ilości kolonii bakterii w próbce, a wskaźniki antybakteryjne aktywność próbki po wykończeniu higienicznym w odniesieniu do próby kontrolnej (materiały po praniu w danym rozwiązaniu konstrukcyjno – surowcowym). Na wykresach 1 - 4 przedstawiono warto-

² Raporty z badań wyznaczania aktywności antybakteryjnej Nr 12W, 17W i 20W /BME/2015. Laboratorium Badań Włókienniczych Wyrobów Medycznych Instytutu Włókiennictwa. EI 8735 Ditex.

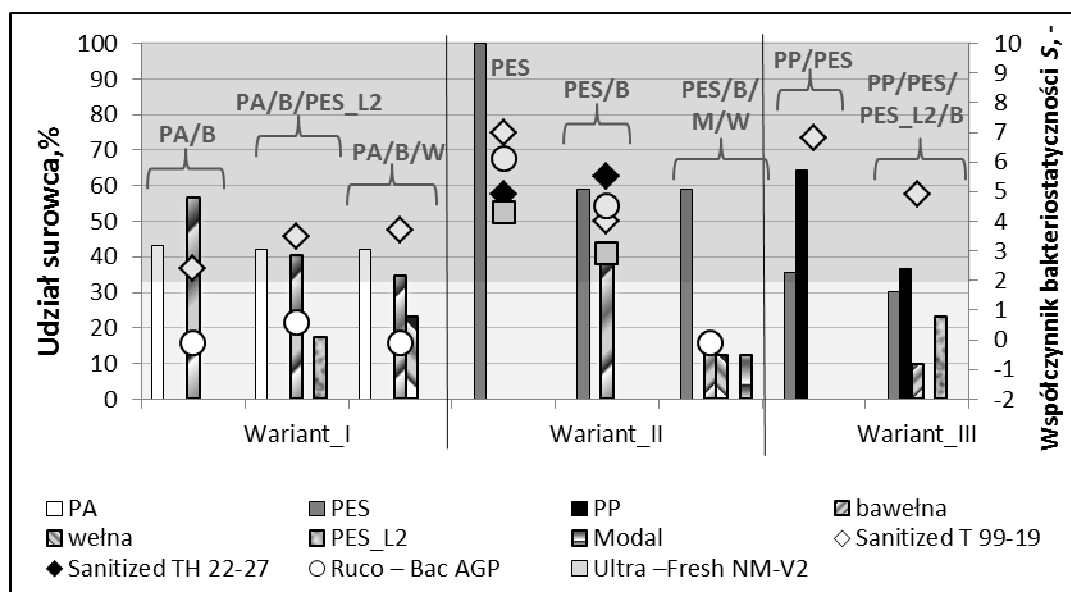
ści wskaźników antybakteryjnych wobec określonych rodzajów bakterii z uwzględnieniem kryteriów oceny właściwości bakteriostatycznych i bakteriobójczych według japońskiej normy JIS L 1902: 2002 oraz charakterystyki surowcowej badanych w pracy dzianin warstwowych po określonym sposobie wykończenia higienicznego.

Tabela 3. Wyniki badań aktywności antybakteryjnej wobec bakterii gram – dodatniej *Staphylococcus aureus* dzianin warstwowych po procesach wykończenia higienicznego.

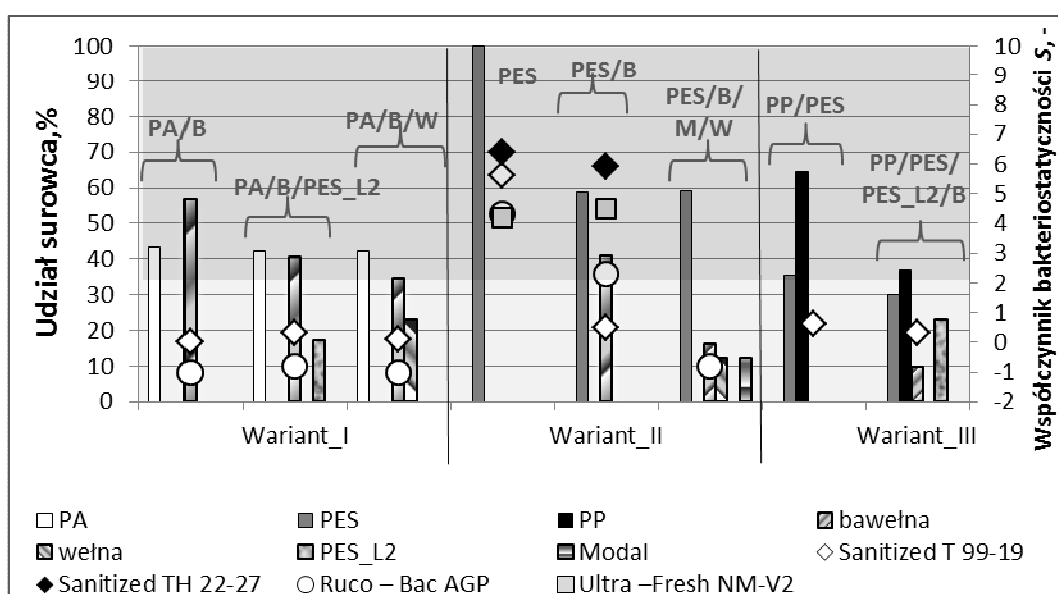
Oznaczenie dzianiny	Redukcja wzrostu bakterii („R”), %	Aktywność antybakteryjna („A”), -	Współczynnik bakteriostatyczności („S”), -	Współczynnik bakteriobójczości („L”), -
Sanitized ® T 99-19				
PA/B	0,0	2,4	2,4	-2,3
PA/PES_L2/B	0,0	3,5	3,5	-1,1
PA/W/B	0,0	3,7	3,7	-0,9
PES	99,9	7,0	7,0	2,4
PES/B	0,0	4,0	4,0	-0,7
PP/PES	> 99,4	> 6,8	> 6,8	> 2,2
PP/PES_L2/B	29,4	4,8	4,9	0,3
Sanitized ® TH 22-27				
PES	0,0	2,8	4,9	0,3
PES/B	67,8	5,2	5,5	0,8
®Ruco – Bac AGP				
PA/B	0,0	-0,1	-0,1	-4,9
PA/PES_L2/B	0,0	0,6	0,6	-4,2
PA/W/B	0,0	-0,1	-0,1	-4,9
PES	97,2	6,1	6,1	1,5
PES/B	0,0	4,6	4,5	-0,2
PES/B/M/W	0,0	0,0	-0,1	-4,8
Ultra –Fresh NM-V2				
PES	0,0	4,0	4,3	-0,3
PES/B	0,0	2,9	2,9	-1,8

Tabela 4. Wyniki badań aktywności antybakteryjnej wobec bakterii gram – ujemnej *Escherichia coli* dzianin warstwowych po procesach wykończenia higienicznego.

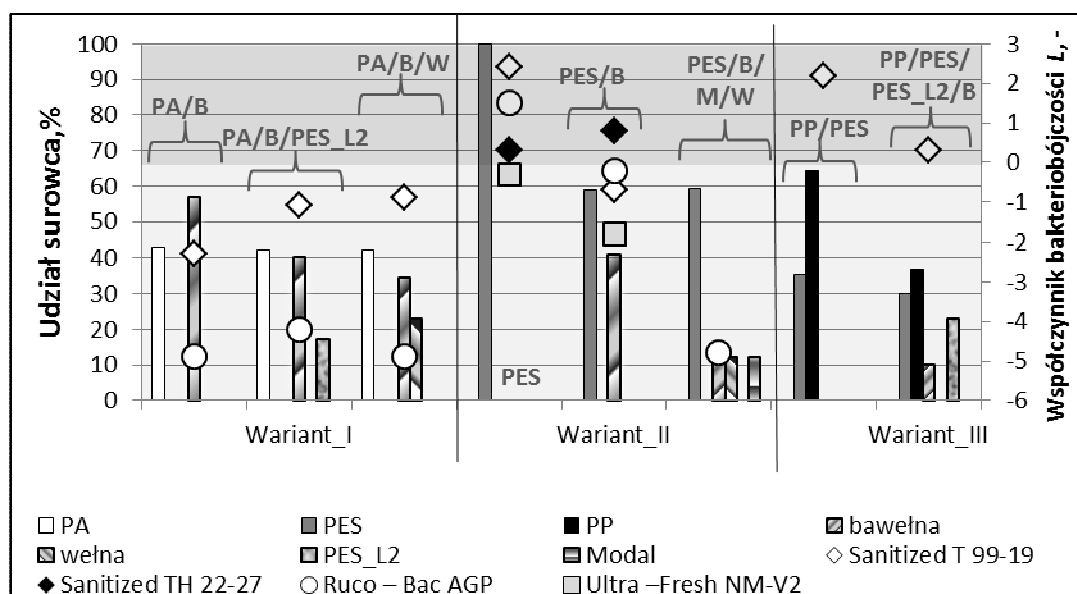
Oznaczenie dzianiny	Redukcja wzrostu bakterii („R”), %	Aktywność antybakteryjna („A”), -	Współczynnik bakteriostatyczności („S”), -	Współczynnik bakteriobójczości („L”), -
Sanitized ® T 99-19				
PA/B	0,0	0,7	0,0	-5,4
PA/PES_L2/B	0,0	0,9	0,3	-5,2
PA/W/B	0,0	0,1	0,1	-5,4
PES	85,4	6,1	5,6	0,3
PES/B	0,0	1,0	0,5	-4,7
PP/PES	0,0	1,4	0,6	-4,9
PP/PES_L2/B	0,0	0,9	0,3	-5,2
Sanitized ® TH 22-27				
PES	93,3	6,4	6,4	1,1
PES/B	83,6	6,0	5,9	0,7
®Ruco – Bac AGP				
PA/B	0,0	-0,2	-1,0	-5,6
PA/PES_L2/B	0,0	0,4	-0,8	-5,4
PA/W/B	0,0	0,1	-1,0	-5,6
PES	0,0	4,2	4,3	-0,1
PES/B	0,0	2,8	2,3	-2,9
PES/B/M/W	0,0	0,0	-0,8	-5,4
Ultra –Fresh NM-V2				
PES	0,0	4,3	4,2	-1,1
PES/B	0,0	4,8	4,5	-0,7



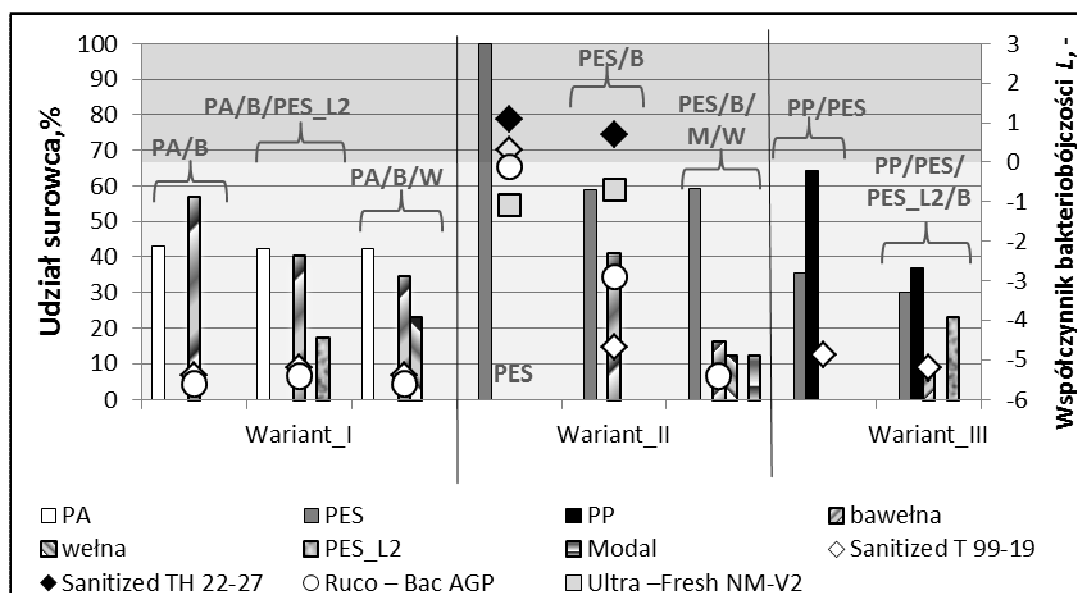
Wykres 1. Charakterystyka właściwości bakteriostatycznych dzianin warstwowych wobec bakterii gram – dodatniej *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538) z uwzględnieniem rodzaju surowca i środka antybakteryjnego.



Wykres 2. Charakterystyka właściwości bakteriostatycznych dzianin warstwowych wobec bakterii gram – ujemnej *Escherichia coli* (ATCC 11229) z uwzględnieniem rodzaju surowca i środka antybakteryjnego.



Wykres 3. Charakterystyka właściwości bakteriobójczych dzianin warstwowych wobec bakterii gram – dodatniej *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538) z uwzględnieniem rodzaju surowca i środka antybakteryjnego.



Wykres 4. Charakterystyka właściwości bakteriobójczych dzianin warstwowych wobec bakterii gram – ujemnej *Escherichia coli* (ATCC 11229) z uwzględnieniem rodzaju surowca i środka antybakteryjnego.

Wyniki badań mikrobiologicznych określonych w pracy materiałów warstwowych po próbach wykończenia wykazały wpływ rodzaju zastosowanych środków chemicznych o działaniu antybakteryjnym oraz rodzaju surowca w strukturze dzianin. Na podstawie prac doświadczalnych zaobserwowano wzrost wartości oznaczonych w pracy wskaźników antybakteryjnych wraz ze wzrostem udziału surowca syntetycznego i obniżeniem udziału włókien naturalnych w strukturze materiału. W ocenie wartości wskaźników antybakteryjnych na podstawie kryteriów japońskiej normy JIS L 1902: 2002 wykazano funkcje bakteriostatyczne w każdym wariantie surowcowym wobec bakterii gram – dodatniej *Staphylococcus aureus* oraz w grupie surowcowej oznaczonej jako „Wariant II” wobec bakterii gram – ujemnej *Escherichia coli* (tabela 3 i 4, wykres 1 i 2). Dla przyjętego programu prac doświadczalnych materiały tylko w rozwiązaniu surowcowym oznaczonym jako „Wariant II” charakteryzują się cechami bakteriobójczymi wobec obu rodza-

jów określonych bakterii oraz wobec określonej bakterii gram - dodatniej w rozwiązaniu surowcowym oznaczonym jako „Wariant III” (tabela 3 i 4, wykres 3 i 4).

W aspekcie kształtowania funkcji higienicznych tekstyliów wskazuje się te rozwiązania, które zapewniają w materiałach działanie antybakteryjne bez aktywności bakteriobójczej. Dla objętych programem prac badawczych dzianin warstwowych w rozwiązaniu surowcowym oznaczonym jako „Wariant I”, w którym udział poliamidu w dzianinach wynosi ca 40 % w określonych układach z włóknami naturalnymi i modyfikowanym włóknem poliestrowym, zapewniono funkcje higieniczne w ograniczeniu do aktywności bakteriostatycznej tylko wobec bakterii *Staphylococcus aureus* przy zastosowaniu w procesie wykończenia materiałów środka aktywnego o nazwie handlowej Sanitized® T 99-19. Próby wykończenia tej grupy surowcowej dzianin środkiem®Ruco – Bac AGP nie wykazały właściwości antybakteryjnych w ilościowych badaniach mikrobiologicznych wobec określonych rodzajów bakterii. Materiały z grupy surowcowej oznaczonej jako „Wariant II”, zawierające poliestr w ilości ca 60 i 100 % wykazały właściwości higieniczne dla aplikacji w procesie wykończenia środków antybakteryjnych o nazwach handlowych®Ruco – Bac AGP (z wyłączeniem materiału 100 % PES) i Ultra –Fresh NM-V2 Bacteriostat. Materiały z tej grupy surowcowej po procesie wykończenia z zastosowaniem środka Sanitized® TH 22-27 wykazały funkcje bakteriostatyczne i bakteriobójcze wobec badanych rodzajów bakterii. Dla dzianiny w układzie surowcowym oznaczonym jako „PES/B/M/W”, którą poddano wykończeniu tylko środkiem®Ruco – Bac AGP nie zapewniono funkcji antybakteryjnych wobec określonych rodzajów bakterii. Próby wykończenia dzianin w układach surowcowych, zawierających polipropylen w ilości ca 35 i ca 65 % („Wariant III”), które zrealizowano z zastosowaniem środka Sanitized® T 99-19 nie zapewniły funkcji higienicznych. Materiały w ilościowej ocenie mikrobiologicznej wykazały aktywność bakteriostatyczną i bakteriobójczą wobec bakterii *Staphylococcus aureus* przy braku działania antybakteryjnego wobec bakterii *Escherichia coli*.

Podsumowanie

Na podstawie określonych prac doświadczalnych wykazano możliwość nadawania materiałom dodatkowych właściwości higienicznych poprzez aplikację w procesie wykończenia środków komercyjnych o działaniu antybakteryjnym. Dla przyjętych parametrów w próbach procesu wykończenia antybakteryjnego dzianin wskazano rozwiązania surowcowe i rodzaj środka do zapewnienia aktywności bakteriostatycznej wobec testowanych w pracy rodzajów bakterii gram – dodatniej i gram – ujemnej. Wyniki prac badawczych mogą stanowić źródło informacji i kierunek działań w wybranym zakresie do modyfikacji warunków procesu wykończenia higienicznego zależnie od charakterystyki surowcowej materiałów. Mając na uwadze właściwości biofizyczne zastosowanych w pracy dzianin o zaprojektowanej konstrukcji warstwowej i rozwiązaniach surowcowych można stwierdzić, że w połączeniu z aktywnością bakteriostatyczną zapewnią cechy użytkowego komfortu higienicznego w wyrobach odzieżowych i technicznych.

Wyniki prac projektu Inicjatywy Eureka E! 8735 Ditex, w prezentowanym zakresie, mogą stanowić podstawę do opracowania technologii tekstyliów warstwowych do aplikacji w obszarze pielęgnacyjnym przy zapewnieniu poprawy jakości życia osób starszych i unieruchomionych.

Literatura:

1. A. Walawska i inni: Modyfikacje materiałów dziewiarskich o strukturze warstwowej w celu nadania im właściwości antybakteryjnych. Materiały konferencyjne. XXXI Seminarium Polskich Kolorystów, s. 119-128. Ustroń – Jaszowiec, 23.-25.09.2015r.
2. A. Walawska i inni: Antimicrobial finishing of multilayer knitted fabrics. Materiały konferencyjne. IFATCC XXIV International Congress, s.430. Republika Czeska (Pardubice), 13.-16.06.2016r.
3. <https://www3.epa.gov>
4. http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB9427862.htm
5. A. Kimiran Erdem and N. O. Sanli Yurudu / *IUFS Journal of Biology* 2008, 67(2): 115-122.

6. Materiały informacyjne firmy Sanitized AG <http://www.sanitized.com>
7. http://vitalia.pl/ch_add.385.0_Czwartorzędowe-związki-amonowe-syntetyczne-pochodne.html
<http://allegro.pl/schwarzkopf-bc-fibre-force-zastrzyk-keratyna-8x15-i5114964721.html>
<https://ezakupy.tesco.pl/groceries/pl-PL/products/2003012014209>
http://www.opusmagnum.pl/pliki/chemia_kosmetyczna_cwiczenia_5.pdf
8. Materiały informacyjne firmy Clarchem Polska Sp. z o. o. 2013.
9. https://www.oeko-tex.com/media/init_data/downloads/General%20and%20special%20conditions_en.pdf
10. www.oecd-ilibrary.org
11. Karta rejestracyjna EPA. T99 - 19 (40%) for manufacturing use only. <https://www3.epa.gov>
12. www.oecd-ilibrary.org
13. Karta rejestracyjna EPA. SANITIZED® brand the 22-27 for industrial use only. <http://www.kellysolutions.com>
14. <http://www.pesticideinfo.org>
15. E. Guthery, L. A. Seal & E. L. Anderson, BS *Zinc pyrithione in alcohol-based products for skin antisepsis: Persistence of anti microbial effects*. Elsevier. American Journal of Infection. Vol. 33. 1/2005, s. 15-22.
16. Oeko-Tex® Confidence In Textiles. Product with biological activity. Auxiliaries for biological active finish. www.oeko-tex.com
17. Karta rejestracyjna EPA. *Ruco_Bac AGP Powder. Broad spectrum biocide for textile uses*. 2008. <http://www.kellysolutions.com>
18. M. Radetić: *Functionalization of textile materials with silver nanoparticles*. Journal of Material Science (2013) 48: 95.
19. Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1223/2009 z dnia 30 listopada 2009 r. dotyczące produktów kosmetycznych. Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej L 342/59 z dn. 22.12.2009r.
20. Materiały informacyjne Silverplus® Rudolf Group/ Rudolf GmbH 2016. <http://www.rudolf-duraner.de>
21. Oeko-Tex® Confidence In Textiles. Product with biological activity. Auxiliaries for biological active finish. www.oeko-tex.com
22. Materiały informacyjne ® Ruco Bac AGP Rudolf Chemie/ Rudolf GmbH 2011.
23. Karta rejestracyjna EPA. *Ultra Fresh NM-V2 Bacteriostat*. 2005.
24. M. Izdorczyk i J. Stefańska: *Środek przeciwdrobnoustrojowy triclosan - działanie, zastosowanie i zagrożenia*. BIULETYN Wydziału Farmaceutycznego Akademii Medycznej w Warszawie, 2007, 2, 13-17. <http://biuletynfarmacji.wum.edu.pl>
25. Materiały informacyjne firmy Thomson Research Associates: *Ultra-Fresh Antimicrobial Protection. Antimicrobial Applications*. 2015. Materiały informacyjne firmy TC Kolor: CTF2000 Flame Retardant Chemicals & Textile Specialties: *Środki oleofobowe, trudnopalne i antymikrobowe*. <http://www.ultra-fresh.com>
26. Märkische Faser & Litraz (Szwajcaria): *L2 Series Thermo Bamboo PES. General Description*. L2.FIBER.V2.1 2010.
27. Clariant Products according to Oeko-Tex Standard 100. Textile Chemicals. Textile Business. 20.06.2007. https://www.yumpu.com/en/Clariant_Oeko_tex_standard_100
28. Informacje techniczne firmy Clarchem Polska Sp. z o. o. 2013.
29. Materiały informacyjne Maximum performances with ®Ruco-Pur SLR. Rudolf Group/ Rudolf GmbH 2016. <http://www.rudolf.de>
30. B. Gutarowska i inni: Metody ilościowe oceny aktywności przeciwdrobnoustrojowej wyrobów włókienniczych. Przegląd Włókienniczy –WOS nr 3/2009. s. 34-37.

Artykuł recenzowany

Barwniki spożywcze – informacje ogólne i metody oznaczania w produktach spożywczych

Food dyes

Małgorzata Krępska

Instytut Przemysłu Skórzanego w Łodzi

Laboratorium Badań Produktów, Procesów i Środowiska

Abstract

Food dyes are a major group of food additives. Market dyes foodstuffs is still changing. It results from scientific research regarding action dyes foodstuffs on human health, media reports on the counterfeiting of food and fashion to eco-friendly lifestyles. Therefore, it is important both to educate consumers, and improving methods of research on food dyes in food products

1. Wstęp

Barwniki spożywcze są oprócz konserwantów największą grupą wśród dodatków do żywności. W ostatnich latach ich nazwy opatrzone groźnie wyglądającymi symbolami E cieszą się zdecydowanie negatywną opinią wśród konsumentów. Mają na to wpływ doniesienia medialne na temat niekorzystnego działania niektórych syntetycznych barwników spożywczych (wywoływanie alergii, wpływ na wzrost nadpobudliwości u dzieci), a także pojawianie się przypadków fałszowania żywności barwnikami niedozwolonymi. Jednocześnie konsumenci nadal chcą jeść produkty ładne i kolorowe, gdyż wygląd produktu jest podstawowym bodźcem zachęcającym do ich zakupu. Dlatego sytuacja na rynku barwników spożywczych zmienia się w ostatnich latach bardzo dynamicznie, co pociąga za sobą także zmiany i poszukiwania nowych metod oznaczania barwników w produktach spożywczych.

2. Barwniki spożywcze- informacje ogólne

Zgodnie z definicją: **barwniki spożywcze** są to substancje nadające lub przywracające barwę środkom spożywczym, obejmujące naturalne składniki żywności oraz naturalne źródła; normalnie same nie spożywane jako żywność i nie używane jako charakterystyczne jej składniki. Barwniki stosuje się w celu odtworzenia pierwotnej barwy środków spożywczych utraconej w wyniku ich przetwarzania, przechowywania, pakowania i dystrybucji.

Barwniki stosuje się również w celu nadania barwy środkom spożywczym zazwyczaj bezbarwnym, w celu wzmocnienia istniejącej barwy, w celu podkreślenia aromatu (smaku) środka spożywczego związanego z konkretną barwą i uczynienia go łatwiejszym do rozpoznania.

Barwniki, które możemy dodawać do żywności możemy podzielić na cztery grupy:

- **barwniki organiczne naturalne** – są to barwniki pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego otrzymywane przez ekstrakcję surowców roślinnych i zwierzęcych. Pod względem budowy barwniki naturalne należą do wielu grup związków, w związku z czym różnią się właściwościami co determinuje ich zastosowanie. Duża grupa wśród barwników naturalnych, tj. antocyjany, kurkumina czy karotenoidy, ma działanie prozdrowotne,
- **barwniki identyczne z naturalnymi** - są to barwniki otrzymywane w procesie syntezy chemicznej, ale są identyczne ze związkami chemicznymi występującymi w przyrodzie. Jest to niewielka grupa barwników wśród której największe znaczenie ma β -karoten i kantaksantyna,

- **barwniki organiczne syntetyczne** - są otrzymywane w wyniku reakcji chemicznej. Ze względu na właściwości barwniki spożywcze syntetyczne mogą być stosowane do barwienia wielu produktów spożywczych. Dużą grupę wśród barwników syntetycznych stanowią barwniki azowe, z których w wyniku reakcji redukcji mogą uwalniać się kancerogenne aminy aromatyczne. Sześć z nich (tzw. 6 z Southampton), tj. tartrazyna, błękit brylantowy, czerwień koszenilowa, azorubina, żółcień pomarańczowa, żółcień chinolinowa, zostało umieszczone na liście substancji mających wpływ na wzrost nadpobudliwości u dzieci,
- **barwniki nieorganiczne** - są to związki nieorganiczne (substancje mineralne), które stosuje się głównie do barwienia powierzchni produktów np. ditlenek tytanu.

3. Barwniki spożywcze – wymagania dotyczące ich zastosowania

Zarówno rodzaj jak i ilość barwników stosowanych do barwienia żywności reguluje Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady 1129/2011 w sprawie dozwolonych substancji dodatkowych.

Maksymalna, dopuszczona zawartość poszczególnych barwników w produktach spożywczych jest ściśle ustalona przez Rozporządzenie 1129/2011. Część barwników może być również stosowana na zasadzie quantum satis (z greckiego- tyle ile trzeba- najniższa dawka potrzebna do osiągnięcia zamierzonego celu produkcyjnego zgodnie z dobrą praktyką produkcyjną).

Istnieje również szereg produktów, które nie mogą być barwione m.in. mleko, śmietana, jaja, mąka, soki owocowe, mięso, wyroby z kakao i czekolady.

Producenci żywności powinni przestrzegać zapisów Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie dozwolonych substancji dodatkowych, jednak dość często, szczególnie w przypadku żywności tańszej czy importowanej zdarzają się przypadki nie przestrzegania przepisów w zakresie stosowanych barwników spożywczych. Dotyczy to zarówno przekroczeń dopuszczonych limitów, stosowania innych barwników niż deklarowane na etykiecie produktu, czy też nieumieszczanie na etykiecie produktu nazw zawartych w nim barwników spożywczych, czy stosowania barwników niedozwolonych do barwienia żywności.

O ile w pierwszym przypadku możemy mówić o błędzie technologicznym producenta, to w pozostałych przypadkach mamy już do czynienia z fałszowaniem żywności co niesie konsekwencje dla producenta takiej żywności (kary finansowe, wycofanie produktu z rynku), ale także dla zdrowia konsumentów.

Obecnie do stosowania na terenie UE jest 47 barwników dozwolonych do stosowania w tym:

- 19 barwników naturalnych,
- 6 barwników identycznych z naturalnymi,
- 16 barwników syntetycznych,
- 6 nieorganicznych substancji barwiących.

Spis wszystkich dopuszczonych barwników spożywczych wraz z symbolami E przedstawiono w tabeli 1. Oprócz barwników wymienionych w tabeli 1. coraz częściej na rynku europejskim można spotkać również produkty spożywcze barwione naturalnymi ekstraktami roślinnymi np. z krokosza barwierskiego (*Carthamus yellow*), czy kwiatów gardenii jasmonides (*Gardenia Yellow*), a także ekstrakt ze spiruliny (*Phycocyanin*). Ma to oczywiście związek z tendencją wycofywania z rynku barwników syntetycznych i poszukiwaniu przez producentów żywności coraz to nowych źródeł barwników naturalnych.

Tabela 1. Spis wszystkich dopuszczonych barwników spożywczych wraz z symbolami E.

Barwniki naturalne		Barwniki identyczne z naturalnymi		Barwniki syntetyczne		Barwniki nieorganiczne	
Nazwa	Nr E	Nazwa	Nr E	Nazwa	Nr E	Nazwa	Nr E
Kurkumina	E100	Ryboflawina	E101(i)	Tartrazyna	E102	Węglan wapnia	E170
Koszenila	E120	Ryboflawiny-5'-fosforan	E101(ii)	Żółcień chinolinowa	E104	Dwutlenek tytanu	E171
Chlorofile Chlorofiliny	E140(i) E140(ii)	β-karoten	E160a(ii)	Żółcień pomarańczowa	E110	Tlenki i wodorotlenki żelaza	E172
Miedziowe kompleksy chlorofili i chlorofilin	E141(i) E141(ii)	b-8'- apokarotenal	E160e	Azorubina	E122	Aluminium	E173
Karmele : Jasny, Siarczynowy Amoniakalny Amoniakalno-siarczynowy	E150a E150b E150c E150d	Ester etylowy kwasu beta-apo-8'-karotenowego	E160f	Amarant	E123	Srebro	E174
Wegiel roślinny	E153	Kantaksantyna	E161g	Czerwień koszenilowa	E124	Złoto	E175
Karoten	E160			Erytrozyna	E127		
β-karoten	E160a(ii)			Czerwień red 2G	E128		
Annato	E160b			Czerwień Allura	E129		
Kapsantyna, kapsorubina	E160c			Błękit patentowy	E131		
Likopen	E160d			Indygotyna	E132		
Luteina	E161b			Błękit brylantowy FCF	E133		
Betanina	E162			Zieleń S	E142		
Antocyjany	E163			Czerń brylantowa	E151		
				Brąz HT	E155		
				Czerwień litolowa A	E180		

Jednym z najgłośniejszych przypadków stosowania barwników niedozwolonych do barwienia produktów spożywczych było dobarwianie m.in. papryki niedozwolonymi barwnikami typu Sudan.

Na przestrzeni ostatnich lat głośnym przypadkiem było także dobarwianie mięsa wieprzowego syntetycznymi barwnikami spożywczymi, aby imitowało droższe mięso wołowe.

Z powyższych przypadków widać jak niezwykle istotna jest kontrola jakości żywności pod kątem obecnych i zawartych w nich barwników spożywczych.

Badania takie prowadzi m.in. Laboratorium Badań Produktów, Procesów i Środowiska w Instytucie Przemysłu Skórzanego w Łodzi. Laboratorium prowadzi badania barwników spo-

żywych od 2004 roku, a w roku 2006 roku uzyskało akredytację na badania zarówno obecności jak i zawartości barwników w produktach spożywczych. Laboratorium prowadzi badania całej gamy produktów spożywczych i stale rozszerza metody badań w tym zakresie podążając za trendami obowiązującymi na rynku.

4. Barwniki spożywcze - metody oznaczania

Metody oznaczania barwników w produktach spożywczych możemy podzielić na dwie grupy:

- 1) - badania identyfikacji (jakościowe),
- 2) - badania zawartości (ilościowe).

Próby przygotowuje się przy zastosowaniu różnych technik oczyszczania od filtracji, poprzez ekstrakcję do fazy stałej (SPE) czy ekstrakcję ciecz-ciecz (LLE) również z wykorzystaniem odczynników jonowych (Ion pair reagent), przy czym sposób przygotowania próbki jest ściśle związany zarówno z rodzajem matrycy, jak i zastosowanych barwników.



Rys. 1. Próbki cukierków oraz roztwory uzyskane po ich rozpuszczeniu i ekstrakcji LLE do octanu etylu z użyciem odczynnika jonowego.

4.1 Metoda chromatografii cienkowarstwowej

Jedną z metod stosowanych do identyfikacji barwników w produktach spożywczych jest metoda chromatografii cienkowarstwowej.

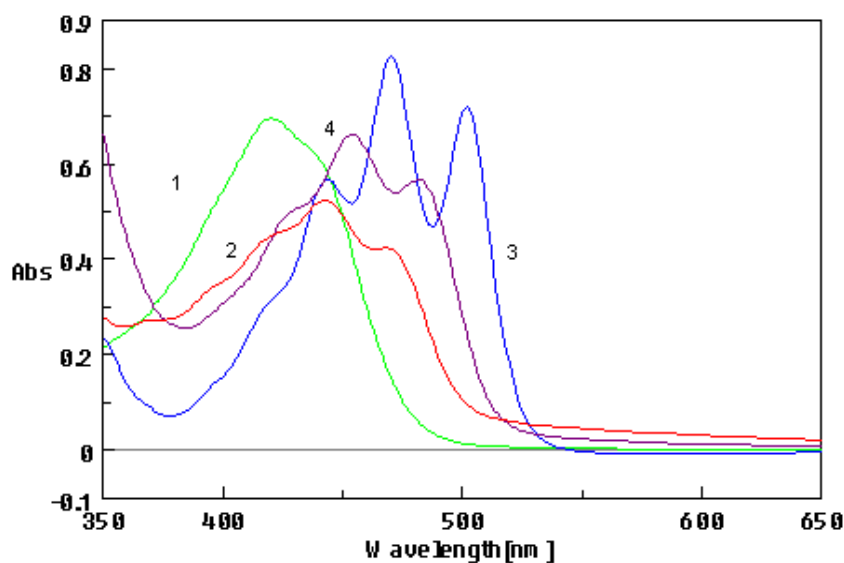
Jest to metoda szczególnie przydatna w przypadku identyfikacji barwników, gdyż oprócz porównania wartości R_f charakterystycznej dla barwnika w danym układzie rozwijającym, porównuje się również zabarwienie plamy obecnej na chromatogramie. Zgodność obu tych parametrów jest potwierdzeniem obecności barwnika w produkcie spożywczym.



Rysunek 2: Płytkę TLC po rozwinięciu w układzie ksilen: kwas octowy (10:1 v/v). Plamy: 1-karoten, 2-annato, 3-próbka badana, 4-kurkumina, 5-ekstrakt z papryki.

4.2. Metoda spektrofotometryczna

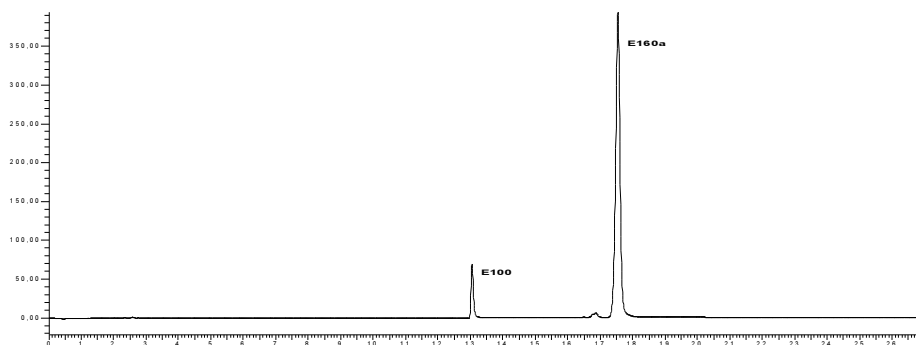
Metodą wykorzystywaną równie często do analizy barwników w produktach spożywczych jest metoda spektrofotometryczna. Metoda ta służy głównie do analiz ilościowych tj. oznaczenie zawartości konkretnego barwnika w produkcie. Analizę wykonuje się poprzez pomiar widma w świetle widzialnym, a następnie porównanie wartości absorbancji w maksymalnej długości fali z absorbancją wzorca o znanym stężeniu lub z wartością literaturową $E^{1\%}_{1cm}$.



Rys. 3. Widmo UV/VIS. Barwniki: 1-kurkumina, 2- beta karoten, 3-annato, 4- likopen.

4.3. Metoda chromatografii cieczowej

Jest obecnie najpowszechniej używaną metodą w analizie barwników. Pozwala zarówno na identyfikację (porównanie czasów retencji), jak i analizę ilościową (porównanie powierzchni pików w próbce z wzorcem). Do analizy barwników spożywczych metodą HPLC wykorzystuje się różne kolumny (np. C8, C18, C30), a także różne układy eluentów w zależności od rodzaju i rozpuszczalności badanych barwników co pozwala na uzyskanie optymalnych warunków rozdzielania.



Rys. 4. Chromatogram HPLC, Kolumna C18, 250x4,6mm 5 μ m. Eluent: metanol:acetonitryl (1:1 v/v).
Piki: 1-kurkumina, 2-beta-karoten.

5. Podsumowanie

Barwniki spożywcze są i nadal pozostaną jedną z głównych grup wśród dodatków do żywności. W wyniku prowadzonych badań, doniesień medialnych, czy mody na ekologiczny tryb życia, sytuacja na rynku barwników jest bardzo dynamiczna. Producenci wykorzystują całą gamę barwników spożywczych, poszukując także nowych ich źródeł. Niestety wciąż często zdarzają się przypadki użycia barwników niezgodnie z obowiązującymi wymaganiami. Dlatego z jednej strony ważną staje się wiedza konsumentów dotycząca obecnych na rynku barwników spożywczych.

Z drugiej zaś strony ważną jest kontrola żywności obecnej na rynku pod kątem obecnych w niej barwników.

Hydrofilizacja poliestru

Hydrophilisation of polyester

Stanisław Prus

Stowarzyszenie Polskich Chemików Kolorystów

Streszczenie

Funkcjonalizacja powierzchni włókien syntetycznych dla różnych zastosowań jest jedną z najlepszych metod unowocześniania procesów wykończalniczych, szczególnie dla poprawy zabarwalności, komfortu użytkowania, gospodarki zawartością wilgoci i nadawania nowych funkcjonalnych wykończeń. Włókno poliestrowe będące jednym z najważniejszych surowców włókienniczych jest przedmiotem wielu badań, które spełniłyby oczekiwane parametry dla osiągnięcia wyżej wskazanych celów. Referat przedstawia obszerny przegląd literatury technicznej modyfikacji włókien poliestrowych w zakresie poprawy właściwości hydrofilnych poprzez alkaliczną hydrolizę lub hydrolizę enzymami z grupy hydrolaz.

Abstract

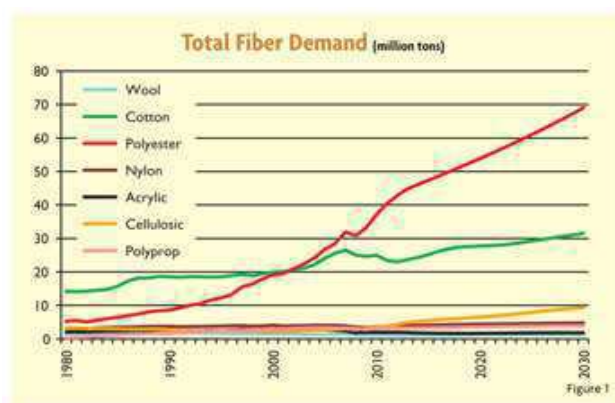
Surface modification of the syntetic fibres is one of the most important method chemical pretreatment, especially for improving dyeability, wettability and new functional finishing parameters. For these reasons polyester fibre is very often the main subiect of many researches. In this paper is presented review of the technical literature for improving the most important parameters by alkali hydrolysis and hydrolitic treatment with enzymes belonging to the hydrolaze group.

1. Wstęp

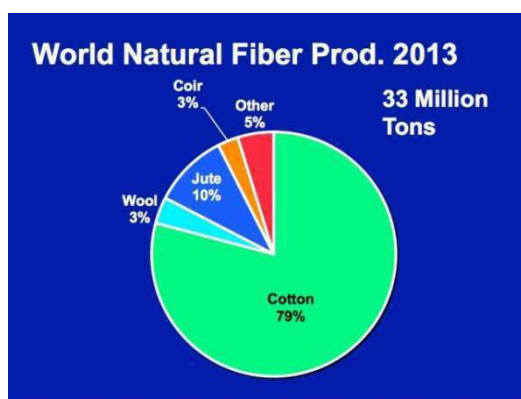
Do końca XIX wieku ludzie wykorzystywali do produkcji odzieży jedynie włókna naturalnie występujące w przyrodzie, takie jak: len, bawełna, wełna, jedwab naturalny. Według niektórych badaczy włókna naturalne nie wpływają szkodliwie na zdrowie człowieka, przy czym cechuje je mniejsza wytrzymałość i wyższe koszty produkcji w porównaniu do odzieży syntetycznej. Dane literaturowe wykazują, że rodzaj surowca, z którego wykonane są przedmioty codziennego użytku, wpływać mogą na organizm człowieka. Głównie dotyczy to ubrań ze względu na ich bezpośredni i długotrwały kontakt ze skórą [1].

Włókna poliestrowe należą do jednych z ostatnich spośród włókien syntetycznych które zostały wprowadzone na rynek i od razu znalazły swoje ważne miejsce. W tym czasie na rynku już były dobrze ulokowane włókna poliamidowe i akrylowe [2].

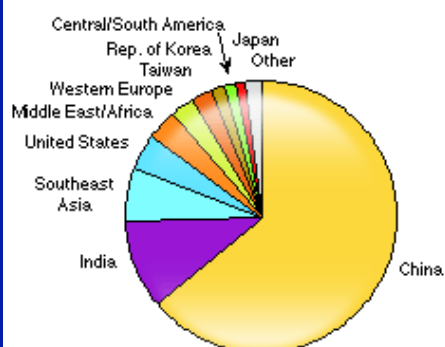
Włókno poliestrowe z udziałem ok. 72% jest szeroko stosowanym włóknem syntetycznym na świecie. Jego koszt wytwarzania jest najniższy wśród włókien z nim konkurujących. Poza przemysłem włókienniczym jest sukcesywnie wprowadzane do wielu innych gałęzi przemysłu [3].



Fot. 1. Przewidywana światowa produkcja włókien do roku 2030 [4].



World Consumption of Polyester Fibers—2013



a)

b)

Fot. 2. Światowa produkcja włókien naturalnych w 2013 r. (a) [1a_Townsend_Presentation_Nat_Fib_economics_pptx.jpg] światowa konsumpcja włókien poliestrowych w 2013 r. (b) [polyester-fibers_164081110917062932.png][5].

2. Wytwarzanie włókien poliestrowych

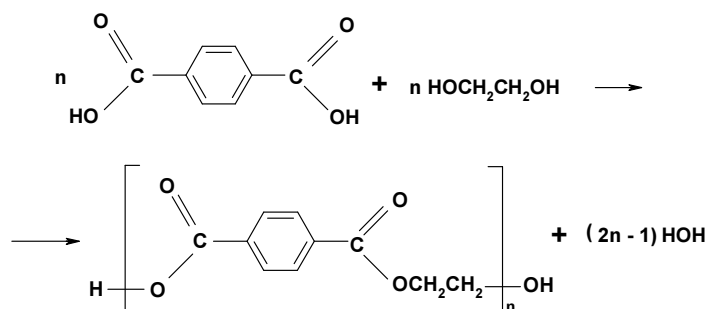
Proces wytwarzania poliestru został opatentowany w 1941 r. przez Johna Rexa Whinfielda, Jamesa Tennanta Dicksona oraz firmę w której pracowali Calico Printers Association of Manchester, England [6]. Pierwszą firmą, która podjęła przemysłową produkcję poliestru była DuPont w 1953 r.[7].



J. R. Whinfield (left) and J. T. Dickson (right) re-enact the discovery of fibre-forming poly(ethylene terephthalate) (photograph circa 1942)

Fot. 3. Wynalazcy poliestru J.R.Whinfield i J.T.Dickson.

Obecnie 70-75 % poliestru jest produkowane metodą ciągłej polimeryzacji z użyciem oczyszczonego kwasu tereftalowego i glikolu etylenowego. Starsze metody tzw. „Batch process” były prowadzone ze stosowaniem estru metylowego kwasu tereftalowego i glikolu etylenowego.



Rys. 1. Schemat reakcji syntezy poliestru.

Proces polikondensacji katalizowany poprzez użycie Sb_2O_3 (trójtlenek antymonu), przebiega w wysokiej temperaturze (220-260 °C) i przy umiarkowanym ciśnieniu (2,7-5,5 bar). Uboczny produkt reakcji jakim jest woda, usuwa się w sposób ciągły przez oddestylowanie w celu uzyskania polimeru o wysokim ciężarze cząsteczkowym nadającym się do przędzenia ze stopu. Dodatek TiO_2 do stopionego polimeru pozwala wytwarzać włókno matowe nietransparentne [6, 8].

Stopień polimeryzacji poliestru włókienniczego zawiera się w przedziale 15.000-20.000. W procesie przędzenia, które jest prowadzone powyżej temperatury zeszklenia (80-90 °C), włókno jest rozciągane 3:1 do 6:1. Wyższy stopień rozciągania daje wyższą orientację. Dodatkowe podwyższenie krystaliczności można uzyskać rozciągając włókna w temperaturze 140-220 °C.

Najnowsze osiągnięcia naukowców w dziedzinie wytwarzania poliestru są związane z zastosowaniem do syntezy tanich substancji gazowych - tlenku węgla i tlenku etylenu. Rozwiązanie to zostało opracowane przez dr. Bonicella i dr. Wagnera z uniwersytetu na Florydzie [7]. Obecnie prowadzą oni poszukiwania dobrego katalizatora procesu, który pozwoliłby na przyspieszenie procesu syntezy i uzyskanie polimeru o wysokim stopniu polimeryzacji.

3. Właściwości fizyczne, chemiczne i użytkowe włókien poliestrowych

Najważniejsze właściwości fizyczne i chemiczne są następujące [8]:

- Grubość: 0.5 – 15 denier
- Wytrzymałość na zerwanie: 0,35 – 0,5 N/tex
- Wydłużenie przy zerwaniu: 24 – 50 %
- Wilgotność właściwa: 0.4 %
- Wykurczenie we wrzącej wodzie: 0 – 3 %
- Wykurczenie przy dogrzewaniu: 5 – 8 % (w 180 °C przez 20 min)
- Ciężar właściwy: 1.36 – 1.41 g/cm³
- Odkształcalność @2% = 98 : @5% = 65
- Temperatura zeszklenia: 75-80 °C
- Temperatura mięknięcia: 230 – 240 °C
- Temperatura topnienia: 260 – 270 °C
- Odporność na światło dzienne: żółknie, pozostaje 70 – 80 % wytrzymałości przy długiej ekspozycji
- Odporność na warunki atmosferyczne: dobra
- Odporność na gnicie: wysoka

- Odporność na alkalia: dobra odporność na słabe i umiarkowana na silne alkalia w temperaturze pokojowej; silne alkalia atakują włókna poliestrowe
- Odporność na kwasy: odporny na kwasy organiczne i umiarkowanie na kwasy nieorganiczne w temperaturze pokojowej; zauważalne zmiany pod wpływem średniej mocy kwasów w temperaturze podwyższonej. Silne kwasy takie jak kwas siarkowy rozpuszczają i depolimeryzują włókna poliestrowe
- Odporność na rozpuszczalniki i inne związki organiczne: dobra

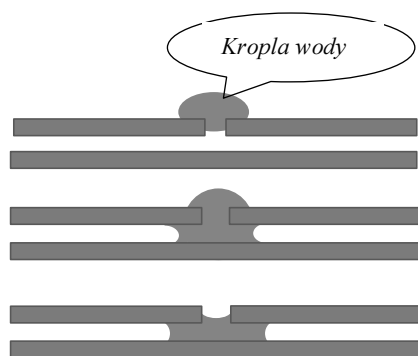
Dla przemysłu włókienniczego włókna poliestrowe posiadają szereg ważnych zalet takich jak: wysoka wytrzymałość, miękki chwyt, odporność na wykurczanie, odporność na zabrudzenia, stabilność w praniu maszynowym, odporność na tarcie i gnecenie.

Włókno poliestrowe nie posiada jednak oczekiwanych właściwości w zakresie hydrofilności, zwilżalności, właściwości antystatycznych, odporności na skłonność do pillingu, łatwości zabarwialności i przepuszczalności powietrza. Dodatkowo te wady pogłębiają się po niezbędnej obróbce termostabilizacji.

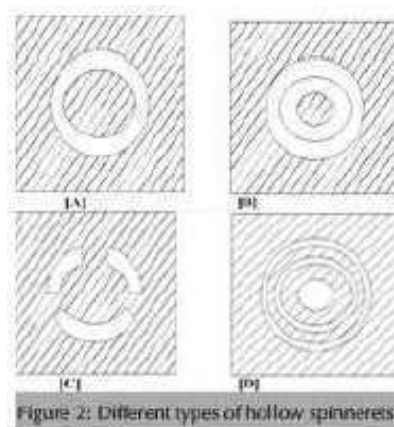
Stąd też w latach 1960-1970 z tego powodu wyroby z poliestru były źle oceniane przez konsumentów, którzy je często określali jako „cheaply made” (taniocha) [9]. Jednak główną zaletą okazała się ich wyjątkowa przydatność do komponowania mieszanek z włóknami bawełny, które częściowo redukowały wymienione niedogodności nadając jednocześnie wyrobom dodatkowe cechy użytkowe.

Wtedy to też rozpoczęto wiele prac badawczych zmierzających w różny sposób do modyfikacji włókna poliestrowego aby zredukować niekorzystne właściwości. Badania te obejmowały takie kierunki jak [2]:

- wprowadzanie dodatkowych komonomerów w procesie polikondensacji, takich jak kwas sulfoizoftalowy (barwienie barwnikami zasadowymi lub kationowymi), kwasy orto i metaftalowe oraz 1,6-heksandiol czy glikol dietylenowy (zakłócenie tworzenia obszarów krystalicznych);
- dodatek 5-10 % wag. siarczanu sodu o rozmiarach poniżej 3 mikronów w glikolu do etapu polikondensacji (po uformowaniu włókna dodatek jest wymywany wodą a pozostające pory podwyższają hydrofilność);
- dodatek innych polimerów do ekstrudera w procesie formowania włókien np. polietylenoglikolu (barwienie bez przenośników, obniżenie skłonności do pillingu),
- wytwarzanie włókien mających mikropęknięcia i pory na powierzchni, które pozwalają na absorpcję wody według poniższego mechanizmu:



a)

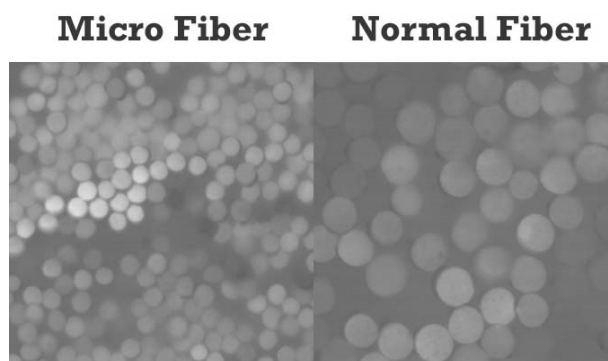


b)

Rys. 2. Mechanizm wchłaniania i zachowania wilgoci w mikropęknięciach i porach (a); kształty typowych dysz przędzalniczych do wytwarzania włókna z porami (b).

Poliester z pęknięciami i porami wytwarza się stosując specjalne dysze przędzalnicze (rys. 2. b). Najczęściej stosuje się 4 rodzaje takich dysz -włókna takie wprowadziła na rynek firma Teijin (Japonia) pod nazwą **Welkey**.

- mikrowłókna - generalnie mikrowłókno definiuje się jako filament poniżej 1,0 dpf (denier per filament). Normalne włókno poliestrowe jako filament jest ok. 3.5-5.0 dpf. Typowe mikrowłókno poliestrowe ma wymiar 0,5 dpf i jest kilka razy cieńsze od ludzkiego włosa i najcieńszego jedwabiu.



Fot. 4. Porównanie przekroju poprzecznego mikrowłókna poliestru z włóknem normalnym.

W tej postaci mikrowłókna posiadają wysmienite właściwości włókiennicze, są bardzo giętkie, dają miękki chwyt i zapewniają doskonałą układalność wyrobu. Wysoka gęstość włókien w typowym wyrobie z mikrowłókien nadaje mu wysoką odporność na działanie wiatru i wody.

- metody fizyczne - obróbka plazmą, obróbka radiacyjna;
- fizykochemiczne - szczepienie i nanoszenie innych substancji;
- chemiczne - alkaliczna hydroliza, obróbka enzymatyczna.

Chemiczne kierunki badań są o tyle bardzo istotne, że można je w prosty sposób wykorzystać do realizacji w zakładach włókienniczych przy produkcji wyrobów funkcjonalnych.

4. Podsumowanie

Włókna poliestrowe obok włókien bawełny stanowią najważniejszy surowiec do produkcji materiałów tekstylnych. Odznaczają się dużą wytrzymałością na rozerwanie, zginanie i ścieranie, dobrą odpornością na działanie światła, czynników chemicznych (słabe kwasy i zasady), są odporne biologicznie, bardzo słabo chłoną wodę, łatwo się elektryzują i brudzą, lecz dobrze się piorą i szybko wysychają, barwią się trudno, są skłonne do wywoływania pillingu. Stanowią bardzo cenny składnik do mieszanek z włóknami bawełny i wełny, w których obserwuje się pozytywne wykorzystanie cech dodatnich i obniżenie cech negatywnych.

Jedną z ważniejszych wad włókien poliestrowych jest mała chłonność wilgoci a to właśnie ten parametr głównie odpowiada za skłonność do gromadzenia ładunków elektrycznych na powierzchni włókna wywołując elektryczność statyczną i pogorszenie komfortu użytkowania. Problem ten w znacznej mierze udało się rozwiązać wykorzystując do tego celu procesy hydrolizy wiązania estrowego na powierzchni włókna za pomocą alkaliów lub hydrolitycznych enzymów. Tworzące się na powierzchni włókna nowe grupy funkcyjne: grupa hydroksylowa i karboksylowa pozwalają nie tylko na poprawę właściwości hydrofilnych, ale również na obniżkę elektryczności statycznej, poprawę zabarwalności włókna, możliwość zastosowania do barwienia innych niż zawieszinowe grup barwników oraz przeprowadzenia wielu różnych wykończeń funkcjonalnych. Obróbka alkaliczna wiąże się jednak ze znacznym ubytkiem masy i wytrzymałości włókna poliestrowego. Obróbka hydrolityczna enzymami mającymi rozbudowane

struktury przestrzenne zachodzi wyłącznie na powierzchni włókna dzięki czemu ubytek masy jest nieznaczny a w związku z tym również nieznaczny spadek wytrzymałości. W procesie obróbki enzymatycznej nie udaje się jednak uzyskać włókien o tak jedwabistym chwycie jak przy obróbce alkalicznej.

Bibliografia.

- [1]. Michał Zych, Wiesław Pils, „Wpływ poliestru na zdrowie człowieka”, Prace Naukowe Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie, 2013, t. XII, nr 2
- [2]. Aravin Prince P., Chemical modification of polyester (PET),
<http://www.fibre2fashion.com/industry-article/2429/chemical-modification-of-polyester?>
- [3]. <https://www.ihs.com/products/polyester-fibers-chemical-economics-handbook.html>
- [4]. <http://www.slideshare.net/sheshir/polyester-fiber-processing-07>
- [5]. <http://www.textileworld.com/textile-world/fiber-world/2015/02/man-made-fibers-continue-to-grow/>
- [6]. Polyethylene Terephthalate, http://en.wikipedia.org/wiki/Polyethylene_tereptalate
- [7]. Raghavendra R. Hegde, Atul Dahiya, M.G.Kamath „Polyester Fibres”
http://www.engr.utk.edu/mse/Textiles/Polyester_fiber.htm
- [8]. http://textilearnen.blogspot.com/2011/07/polyester-fiber-petphysicalproperties_9005.html
- [9]. Mohammad Mahbubul, Alam, „Surface modification of polyester”,
http://www.textiletoday.com.bd/oldsite/magazine/2008-09_issues/2009-jul/technical_note/surface



Druga część artykułu, poświęconego chemicznej modyfikacji poliestru, opracowana przez autora zostanie opublikowana w nr. nr. 9 i 10 (2016 r.) miesięcznika „Przegląd Włókienniczy- Włókno, Odzież, Skóra” pt. **„Przegląd metod modyfikacji poliestru na drodze chemicznej”** wraz z 41 poz. bibliografii.

Technologia barwienia wyrobów celulozowych barwnikami reaktywnymi

Dyeing technology with reactive dyes

Bogumił Gajdzicki

Stowarzyszenie Polskich Chemików Kolorystów,
Instytut Włókiennictwa

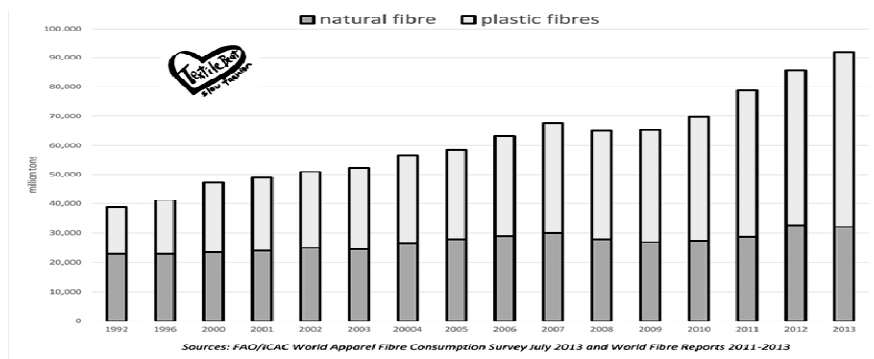
Dyeing with reactive dyes is one of the most widely implemented technological process in textile finishing plants. This paper presents a review of current literature reports on various parameters affecting the optimization of that process. Reactive dyes allow to get bright and with variety of intensity colour of the cellulose fibres. The proper execution of the dyeing process parameters, provide dyed fabrics with good and very good performance, especially for washing and light. The technological process requires the use of relatively large quantities of increasingly expensive water and various aggressive environmental chemicals. It shows a variety of solutions to minimize the amount of waste water resulting after the dyeing process and a highest possible use of the dye by reaction with the fibre.

1. Wstęp

Do wytwarzania wyrobów odzieżowych w zdecydowanej większości są stosowane włókna poliestrowe i celulozowe. Dlatego dominującym obecnie zagadnieniem jest optymalizacja technologii barwienia i wykończenia każdego z tych włókien występujących w wyrobie włókienniczym indywidualnie lub w mieszaninie.

Statystyki, opracowane przez Food and Agriculture Organisation i World Fibre Report, wskazują, że w 1992 r. zużycie włókien naturalnych wynosiło 22 miliony ton w stosunku do całkowicie zużywanych surowców włókienniczych na poziomie 39 milionów ton. W 2013 r. wielkości te przedstawiały się już na poziomie 32 milionów ton włókien naturalnych przy ogólnym zużyciu 92 milionów ton wszystkich włókien. Wskazuje to na znaczący wzrost zużycia włókien, a w konsekwencji i wyrobów włókienniczych, z 7 kg na osobę w 1992 roku do 13 kg na osobę w 2013 roku. Światowe zużycie włókien w 2015 roku było szacowane na około 95.6 miliona ton. Włókna syntetyczne odnotowały swój najwyższy udział na poziomie 62,1 % zużycia, ale drugą pozycję w zużyciu ciągle zajmują włókna celulozowe.

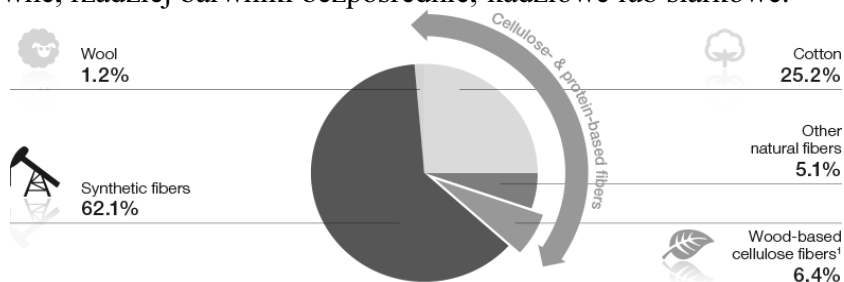
Z analizy światowych statystyk zużycia włókien wynika zdecydowany wzrost zużycia włókien poliestrowych w krajach rozwijających się, natomiast w rejonie Europy do wyrobu wyrobów odzieżowych preferuje się użycie włókien celulozowych (bawełna, wiskoza, włókna łykowe). Zużycie włókien celulozowych w tym bawełny, w krajach rozwiniętych, w latach 2007 - 2010 nie uległo zmianie i pozostawało na poziomie 43,2 %, natomiast zmniejszyło się w krajach rozwijających się z 31,1 % w 2007 r. do 26,0 % w 2010 roku.



Rys. 1. Światowe zużycie włókien w milionach ton w roku.

Dla ciekawości należy podkreślić, że pierwsza przemysłowa produkcja włókien sztucznych (sztuczny jedwab) założona została przez De Chardonnet we Francji w 1892 roku. Jak odnotowują kroniki już w 1894 roku przedsięwzięcie to zbankrutowało. Dalsze badania naukowe nad otrzymaniem włókien z celulozy regenerowanej, jedwabiu octanowego czy pierwszego włókna syntetycznego – poliamidu zakończono sukcesem przez Wallace Carothersa w firmie DuPont w latach 1930 [1]. Następne dziesięciolecie, to odkrycie włókien poliestrowych przez naukowców z firmy Calico Printers i produkowanych przez ICI [2].

Duże i rosnące znaczenie wyrobów z włókien celulozowych powoduje konieczność ich barwienia z zachowaniem aktualnych trendów kolorystycznych i odpowiednich parametrów użytkowych wybarwień. Do barwienia, szczególnie bawełny, są stosowane obecnie głównie barwniki reaktywne, rzadziej barwniki bezpośrednie, kadziowe lub siarkowe.

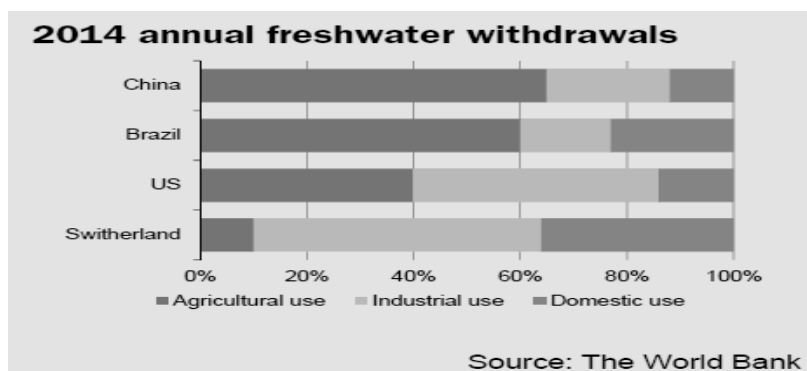


Source: ICAC, CIFRS, The Fiber Year, The Fiber Organ., Lenzing estimates.

Rys. 2. Światowe zużycie włókien w roku 2015, z podziałem na ich rodzaj w procentach.

Woda jest eliksirem w życiu człowieka ale również w realizacji technologii chemicznej obróbki włókna. Wszystkie procesy wykończalnicze są realizowane w kąpielach wodnych. Problem stosowania wody w przemyśle włókienniczym z punktu widzenia kosztu procesu wykończenia wyrobów włókienniczych staje się coraz bardziej istotny w świetle przedstawionych poniżej postulatów:

- Korzystanie ze źródeł czystej wody nie może być darmowe – z czasem będzie coraz więcej kosztować,
- Przemysł wykorzystuje ok. 20 % czystej wody a w krajach rozwijających się nawet ponad 50 %. Przewiduje się, że cena wody świeżej dla przemysłu będzie wzrastać średnio rocznie o 8 %. Szacuje się, że w 2016 roku światowe zużycie wody kosztuje 20 miliardów USD i wartość ta będzie wzrastała do 27 miliardów USD w 2020 roku.

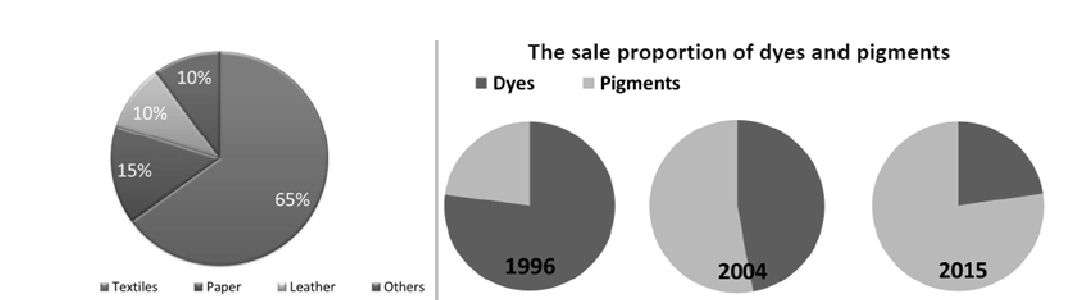


Rys. 3. Roczne zużycie czystej wody w różnych dziedzinach działalności w wybranych krajach świata.

Szacuje się, że ponad 10000 różnych barwników i pigmentów jest stosowanych w działalności przemysłowej a ponad 7×10^5 ton syntetycznych barwników jest produkowanych rocznie na świecie. Z ogólnej ilości związków barwnych stosowanych w przemyśle włókienni-

czym nawet do 200 000 ton tych związków każdego roku jest odprowadzanych do ścieków. Stanowi to, w zależności od grupy użytkowej barwników od 10 do 50 % ilości użytej w procesie [3]. Wymagania prawne na terenie UE obligują do odbarwienia ścieków przed odprowadzeniem ich do oczyszczalni publicznych.

Do barwienia włókien celulozowych stosuje się obecnie głównie barwniki reaktywne. Tradycyjnie barwienie wykonuje się przy wysokiej krotności kąpieli w granicach 1:12 do 1:15 to znaczy że jedną tonę wyrobu włókienniczego barwi się w 12 do 15 tonach kąpieli barwiącej. Chociaż obecnie dostępne barwniki reaktywne pozwalają na uzyskanie relatywnie wysokiego stopnia ich przereagowania z grupami hydroksylowymi włókna celulozowego, to większość stosowanych, tańszych barwników reaguje w mniejszym stopniu i w kąpieli po barwieniu pozostaje blisko 30% użytego barwnika. Oczyszczanie ścieków po barwieniu barwnikami reaktywnymi sprawia szczególne trudności ze względu na duże zasolenie tych kąpiei siarczanem lub chlorem sodu i obecnością innych środków chemicznych niezbędnych w procesie barwienia i wykończenia.



a)

b)

Rys. 4. **a)** Globalne zużycie barwników w różnych sektorach produkcji [5] i **b)** zmiana proporcji sprzedaży barwników i pigmentów [6].

Do ogrzania dużej ilości kąpieli do temperatury niezbędnej dla reakcji barwnika z włóknem celulozowym konieczna jest znaczna ilość energii. Barwniki azowe stanowią 60 – 70 % masy wytwarzanych na świecie barwników syntetycznych. Barwniki reaktywne są istotnym obciążeniem ścieków i należą do jednych z trwalszych w środowisku naturalnym. Przykładowo połowkowy czas hydrolizy barwnika Reactive Blue 19 wynosi około 46 lat przy pH 7 i temperaturze 25 °C [4].

Obecnie w REACH zarejestrowanych jest około 800 indywidualnych struktur barwników. Czeski producent barwników Synthesia do 2018 roku rejestruje około 60 substancji, co może być równoznaczne z rejestracją około 120 komercyjnych związków barwnych i szacuje się, że będzie to kosztowało 3,5 do 4,0 milionów EUR [6].

Szacuje się, że całkowity koszt technologii barwienia wyrobu włókienniczego barwnikami reaktywnymi składa się z różnych wydatków, z których główne to:

- 42 % prace laboratorium w przygotowaniu recepty,
- 29 % koszt barwników i środków chemicznych,
- 6 % koszt wody,
- 12 % energia,
- 6 % ochrona środowiska,
- 5 % obsługa, robocizna.

W Polsce, w ramach działań związanych z nowym horyzontem do roku 2020, nastąpiło wpisanie sektora włókienniczego do grupy krajowych inteligentnych specjalizacji – KIS. Uznano sektor włókienniczy i przemysł mody w województwie łódzkim (ponad 30 % potencjału sektora lokowane w tym województwie) za REGIONALNĄ INTELIGENTNĄ SPECJALIZACJĘ. Prowadzenie realizacji zamierzeń w tym zakresie wymaga wzmocnienia współpracy nauki z biznesem, gdyż to biznes ma pozyskiwać dedykowane środki finansowe na realizację innowacyjnych rozwiązań, udokumentowanych i potwierdzonych wynikami badań naukowych w swoich działaniach przemysłowych. Krajowy przemysł włókienniczy, praktycznie są to zakłady wykończalnice i dziewiarskie, w wielu proponowanych rozwiązaniach nie jest w stanie w sposób przekonujący udokumentować, czy to na podstawie zgłoszeń patentowych czy innych obiektywnych publikacji, czy raportów, uzyskania pozytywnych wyników innowacyjnych przedsięwzięć. Jak do tej pory tylko nieliczne większe zakłady zajmowały się równoległe z działalnością przemysłową badaniami naukowo rozwojowymi. Dlatego, dla pełnego wykorzystania przeznaczonych środków finansowych wydaje się konieczna bliska współpraca biznesu z nauką.

Przemysł włókienniczy ma również problem z pozyskaniem kadr o nowych kompetencjach. Barierą i konsekwencją poziomu produktywności są mało konkurencyjne wynagrodzenia – w odzieży 44 % średniej unijnej i 53 % całego polskiego przemysłu; w tekstyliach 50 % średniej unijnej i 65 % do całego krajowego przemysłu.

Pozytywnym zjawiskiem, obserwowanym w ostatnim czasie w przemyśle włókienniczym, jest wysoka proeksportowość sektora dzięki elastyczności producentów i wysokiej jakości wyrobów (59 % wyrobów tekstylnych i 44 % wyrobów odzieżowych kierowanych na eksport). Całkowity wzrost eksportu w roku 2014, w stosunku do roku 2013, wyniósł 15,5 % [7].

2. Proekologiczne rozwiązania w zakresie barwienia włókien celulozowych barwnikami reaktywnymi

Jak do tej pory nie mamy barwnika, który w zadowalający sposób jest w stanie zabarwić każde ze stosowanych powszechnie rodzajów włókien, jak również nie ma włókna, które można zabarwić stosując każdy ze znanych barwników. Każdorazowo, w zależności od składu surowcowego wyrobu włókienniczego i wymaganych właściwości użytkowych wybarwienia, należy zastosować odpowiednio dobrane barwniki dla każdego ze znajdujących się w wyrobie włókien.

Proces barwienia, szczególnie barwnikami reaktywnymi nie należy do przyjaznych środowisku ze względu na konieczność stosowania znacznych ilości soli mineralnych, środków alkalicznych, związków powierzchniowo czynnych i relatywnie dużej ilości barwnika pozostającego w kąpeli barwiącej [8]. Okresowy proces barwienia wymaga stosowania dużych ilości czystej, zmiękczonej wody. Taka sama ilość wody jest odprowadzana zwykle do ścieków powodując znaczne trudności w procesie oczyszczania w oczyszczalniach biologicznych [9]. Dlatego kładzie się duży nacisk na poprawę ekologiczności procesu barwienia włókien celulozowych barwnikami reaktywnymi [10]. Wyraźne sugestie i wskazanie kierunków zminimalizowania tego problemu zarysowano publikując dokument Unii Europejskiej IPPC z załącznikiem w postaci BAT (najlepszych możliwych do zastosowania technologii/technik).

Ze względu na popularność stosowania barwników reaktywnych do barwienia włókien celulozowych, zarówno w skali globalnej jak i w Polsce, bardzo istotny jest problem minimalizacji wpływu technologii ich stosowania na środowisko naturalne ale również użytkowników wyrobów odzieżowych barwionych tymi barwnikami. Dyskusja w tym zakresie jest ukierunkowana głównie na następujące problemy: [11]

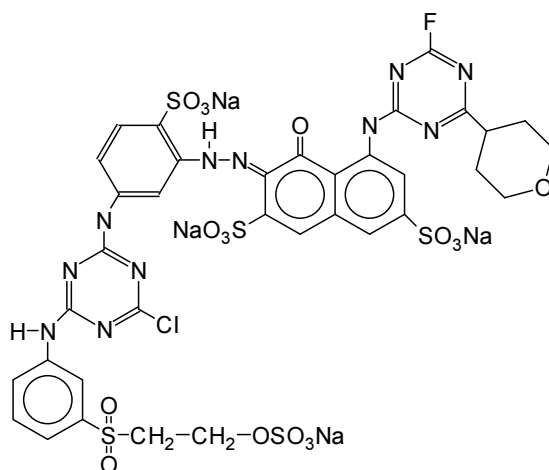
- poszukiwanie barwników reaktywnych o optymalnych właściwościach do konkretnego procesu realizowanego dla danego wyrobu włókienniczego i w zakładzie,

- ## 2.1. Poszukiwanie optymalnych rozwiązań w zakresie barwników reaktywnych

Układ reaktywny w barwniku

ClC1=NC(=N2C(=N1)N(C2)Nc3ccc(cc3)Nc4nc5c(nc4n5)C(=O)O)c6cc(S(=O)(=O)[Na])cc6N=Nc7cc(S(=O)(=O)[Na])ccc7ClC1=NC(=NC(=N1)Nc2cc(S(=O)(=O)[Na])ccc2N=Nc3cc(S(=O)(=O)[Na])ccc3)Nc4ccc(cc4)S(=O)(=O)CCOS(=O)(=O)[Na]

Rys. 6. Wzór chemiczny barwnika reaktywnego **C.I. Reactive Red 240**, barwnik reaktywny zawierający dwa różne układy reaktywne monochlorotriazynylowy i winylosulfonylowy.



Rys. 7. Wzór chemiczny barwnika reaktywnego z trzema grupami reaktywnymi [12].

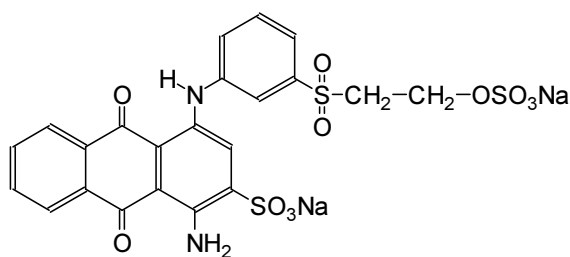
Odmienna grupa barwników reaktywnych to barwniki Papizolon HT. Są to barwniki mononikotynotrójazynylowe, które nie wymagają stosowania w kąpeli agresywnych środków alkalicznych takich jak wodorotlenek lub węglan sodu, a jedynie środki buforowe do pH 6,5-7,5. Barwniki te powinny być stosowane głównie do barwienia wyrobów z udziałem włókien celulozowych z poliestrem w kąpeli o temperaturze powyżej wrzenia.

Wpływ ilości elektrolitu

Ewidentną odpowiedzią producentów barwników reaktywnych na problem bardzo dużego zasolenia ścieków po procesie barwienia włókien celulozowych było pojawienie się barwników reaktywnych, które wymagają mniejszej ilości elektrolitu w kąpeli – Cibacron LS, Remazol EF i inne. Są to barwniki o zwiększonym powinowactwie do włókna, zwykle wykazują większą skłonność chromoforu barwnika do agregacji czy aglomeracji. Większość tego typu barwników to barwniki z dwoma układami reaktywnymi zapewniające wysoki stopień przereagowania. Istotną zaletą ich stosowania jest oszczędność zużycia soli ale głównie odprowadzanie mniej zasolonych ścieków.

Tabela 1. Substantywność różnych form barwnika reaktywnego C. I. Reactive Blue 19 z kąpeli zawierającej różną ilość siarczamu sodu [12.]

Forma barwnika	Substantywność do włókna, %	
	25 g/l Na ₂ SO ₃	50 g/l Na ₂ SO ₃
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{B}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OSO}_3\text{Na} \\ \\ \text{O} \end{array}$	22	33
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{B}-\text{S}-\text{CH}_2=\text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \end{array}$	81	95
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{B}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{O} \end{array}$	25	35



Rys. 8. Wzór chemiczny barwnika reaktywnego C. I. Reactive Blue 19.

Publikowane są prace naukowe ukierunkowane na zastępowanie nieorganicznych soli innymi związkami organicznymi np. Betainą [15] lub kationowymi związkami powierzchniowymi w celu zmniejszenia ilości elektrolitów w kąpeli barwiącej.

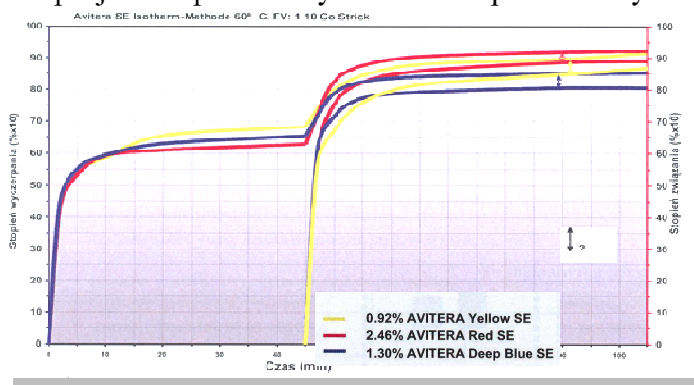
W tym aspekcie podjęto również próby zastosowania barwników o charakterze kationowym do reaktywnego barwienia włókien celulozowych [16].

W kąpeli z barwnikiem reaktywnym nie należy stosować środków powierzchniowych o charakterze kationowym, gdyż może to powodować wytrącanie się barwnika z kąpeli jak również barwienie „obróczkowe” (powierzchniowe) ograniczając stopień przereagowania barwnika z włóknem.

Barwienie mieszaniną barwników reaktywnych

Barwa czy kolor jest jedną z podstawowych atrakcji wyrobu włókienniczego. Bez znaczenia dla użytkownika wyrobu jest jak uzyskano zamierzoną barwę. Z punktu widzenia barwiarza istotnym jest aby ten kolor uzyskać bez poprawek, możliwie najbliższej wzorca [17]. W tym aspekcie często na marginesie pozostają inne właściwości użytkowe tego wybarwienia, a nie są one bez znaczenia dla jakości odzieży i jej zachowania w czasie użytkowania. Niezbędne jest tu stosowanie obiektywnego systemu pomiaru barwy z programem do recepturowania i posiadanie laboratorium wyposażonego w urządzenie do automatycznego przygotowania wybarwień wzorcowych. Odwzorowanie barwy następuje z użyciem trzech kompatybilnych barwników, zalecanych przez ich producenta. Barwniki te powinny charakteryzować się bardzo zbliżonymi charakterystykami wyczerpywania na włókno, patrz rys. 9., co warunkuje powtarzalność i odtwarzalność wybarwienia. Odchodzi się od tworzenia recepty z użyciem w kąpeli barwnika o najbardziej zbliżonej barwie do odtwarzanej i jej korygowaniem niewielką ilością innych barwników metodą „prób i błędów”.

Huntsman [13] oferuje wyselekcjonowane podstawowe trzy barwniki reaktywne AVITERA™ SE stosowanie, których według opracowanej technologii pozwala zmniejszyć ilość stosowanej wody do 15-20 l/kg. Wymaga to używania często nie tylko wyselekcjonowanych barwników, ale również specjalnie opracowanych środków pomocniczych np. ERIOPON® LT.



Rys. 9. Krzywe wyczerpania i przereagowania wszystkich trzech kompatybilnych barwników reaktywnych [13].

Z punktu widzenia ilości zużywanej wody w procesie płukania i prania istotna jest bardzo niewielka różnica między krzywą wyczerpania barwnika i jego przereagowania, gdyż świadczy to o bardzo niewielkiej ilości barwnika na włóknie po etapie barwienia, który należy usunąć w procesie płukania i prania. Na przedstawionym powyżej rys. 9. widoczny jest charakterystyczny wzrost wyczerpania barwników po dodaniu środków zasadowych. Związane jest to z przemianą formy grupy siarczanoetylosulfonowej do układu reaktywnego etylosulfonowego co wyraźnie powoduje wzrost substancywności barwnika, tak jak to wskazano w tabeli 1.

Firma Kisco, jeden z wiodących obecnie producentów barwników reaktywnych, w katalogu „Syno Reactive Dyes”, vre 5,0 dzieli sprzedawane barwniki na kilka grup:

- Synozol H – barwniki o zwiększonym, w porównaniu do konwencjonalnych przereagowaniu z włóknem,
- Synozol CP – barwniki specjalnie przeznaczone do barwienia metodą napawania/ leżakowania, charakteryzują się bardzo dobrą stabilnością w kąpeli alkalicznej, małą substancywnością do włókna i wysokim przereagowaniem,
- Synozol K – barwniki o umiarkowanej wrażliwości na zmienne warunki barwienia, wybarwienia charakteryzują się czystymi barwami i wysokimi odpornościami użytkowymi. Są kompatybilne ze sobą i przeznaczone do barwienia tróchromatycznego. Wydzielono trzy barwniki Synozol K-HL do barwienia w jasnych intensywnościach, Synozol K z przeznaczeniem na kolory średnie i Synozol Ultra DS do barwienia na ciemne kolory,
- barwniki dwufunkcyjne o zmniejszonej wrażliwości na zmienną temperaturę kąpeli barwiącej,
- barwniki winylosulfonyłowe.

2.2. Ewolucja w budowie i funkcjonowaniu urządzeń do barwienia

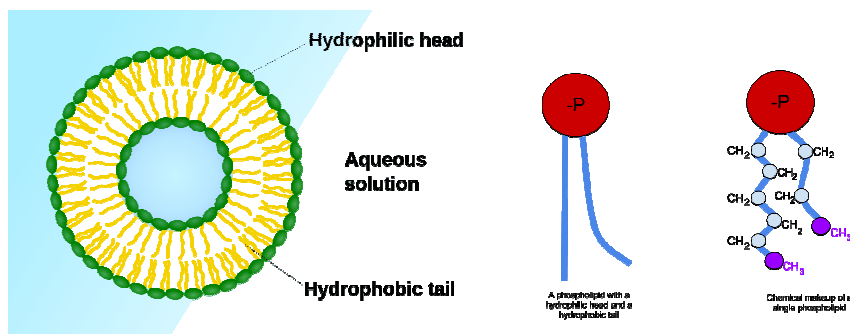
Nowoczesne urządzenia do barwienia i wykończenia wyrobów włókienniczych, szczególnie stosowane w przemyśle europejskim, gdzie są realizowane usługowo małe partie produkcyjne, wymagają urządzeń wyposażonych w szereg elementów kontrolujących parametry procesu. Wiele nowoczesnych urządzeń pozwala na:

- wykonanie procesu przy małej objętości kąpeli,
- stosowanie zmiennej ładowności zapewniającej stałą krotność kąpeli,
- zwiększoną wydajność, realizacja procesu w krótszym czasie,
- spełnienie wymogów ekonomicznych i ekologicznych,
- wykonanie procesu z użyciem różnych rozwiązań intensyfikujących,
- stosowanie sterowników kontrolujących realizowany proces niezależnie od obsługi,
- stosowanie przeciwprądu w urządzeniach do płukania i prania.

Firma Thies na podstawie swoich doświadczeń ze sztandarowym produktem barwiarki dyszowej Airflow® Synergy, model SYN 600 G2 twierdzi, że krotność kąpeli nie jest najważniejszym wskaźnikiem zużycia wody w barwiarce. Przy zastosowaniu wymienionej barwiarki ważniejszym parametrem jest zużycie wody na jednostkę masy wykańczanego wyrobu w całym procesie technologicznym.

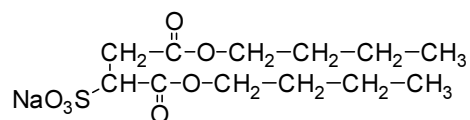
Thies, we współpracy z producentem barwników firmą Dystar, opracował barwiarkę Luft – roto Plus o ultra niskiej krotności kąpieli na poziomie 1:4. Nasuwa się porównanie do urządzeń tradycyjnych z drugiej połowy XX wieku gdzie barwienie wykonywano przy krotności kąpieli 1:20. Ten kierunek modyfikacji urządzeń do kąpielowego/okresowego barwienia wyrobów celulozowych barwnikami reaktywnymi ma wiele zalet polegających na zmniejszeniu zużycia wody a więc i zmniejszenia zużycia środków chemicznych takich jak alkalia i elektrolity oraz mniejszej ilości energii do ogrzania kąpieli. Istnieją istotne wady tego rozwiązania polegające na silniejszym mechanicznym oddziaływaniu na wyrób. Zwykle ograniczona rozpuszczalność barwnika sprzyja mniej równomiernym wybarwieniom. Takie rozwiązanie wymaga stosowania odpowiednio dobranych barwników reaktywnych o zwiększonej rozpuszczalności lub stosowania odpowiednich środków powierzchniowo-woczynnych zapewniających tworzenie w tej ograniczonej objętości kąpieli, odpowiednio rozpuszczalnej formy (micelarnej) barwnika.

Istotną rolę, zdaniem wielu badaczy, mogą tu odegrać liposomy, które po raz pierwszy wytworzone były w Anglii w 1961 r. przez Alec Bangham [19]. Tworzą one, pęcherzyki fosfolipidowe – struktury powstające samoistnie w środowisku wodnym z fosfolipidów. Są układami amfoterycznymi. Mają postać pęcherzyków wypełnionych wodą (lub wodnym roztworem), a otoczonych podwójną warstwą lipidową o grubości ok. 5 nm. Otoczka **liposomów** jest zbudowana analogicznie do błon biologicznych [20].



Rys. 11. Schemat binarnej orientacji liposomów utworzony przez fosfolipidy w roztworze wodnym.

Enkapsulacja lub wykorzystanie liposomów znane jest w wielu dziedzinach takich jak farmacja, kosmetyki ale może mieć również zastosowanie w technologiach włókienniczych tam gdzie ważnym jest wolne i kontrolowane uwalnianie do środowiska substancji aktywnej np. barwnika do kąpieli barwiącej. Xie K. i inni [21] wykonali badania wpływu środka powierzchniowoczynnego na bazie estrów kwasu dialkilomaleinowego na agregację barwnika i równomierność wybarwienia przy niskich krotnościach kąpieli.



Rys. 12. Wzór środka powierzchniowoczynnego stosowanego w kąpieli z barwnikiem reaktywnym [21].

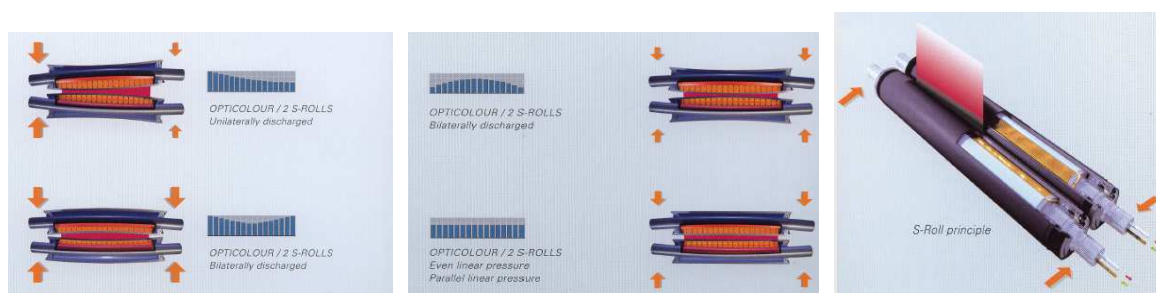
Nowa generacja urządzeń do barwienia przy małej krotności kąpieli w granicach 1:3 czy 1:5, proponowana w celu zmniejszenia ilości stosowanej wody i energii nie jest w każdym przypadku możliwa do zastosowania ze względu na skłonność wyrobu do zagniatania. Również barwniki reaktywne charakteryzują się określoną rozpuszczalnością w wodzie, i szczególnie w obecności elektrolitów, ulegają agregacji w kąpieli. Problemem stosowania często takiego rozwiązania jest uzyskanie nierównych wybarwień.

Na kongresie IFATCC w Pardubicach Gomes J., R. [22] przedstawił zastosowanie barwnika reaktywnego w matrycy silikonowej jako nanocząstki. Ma to zapobiegać nierównomierności wybarwień, szczególnie przy niskiej krotności kąpieli, ale może również zmniejszać skłonność do hydrolizy.

Intensyfikacja procesu barwienia poprzez stosowanie np. ultradźwięków, z czym związane jest zjawisko kawitacji powodujące intensyfikację wymiany masy w układzie barwiącym w sposób kontrolowany. Ta metoda procesu barwienia jest realizowana na etapie pilotażowym.

2.3. Barwienie barwnikami reaktywnymi metodą napawania leżakowania

W odróżnieniu od metod okresowych, w metodzie napawania mamy do czynienia z krótkim czasem kontaktu wyrobu włókienniczego z kąpielą, w której barwnik zwykle jest stosowany w znacznie większym stężeniu bez elektrolitów. Proces wykonuje się poprzez kontakt wyrobu włókienniczego z kąpielą w urządzeniach (napawarkach) zapewniających równomierne naniesienie kąpieli na powierzchnię wyrobu. Tradycyjne urządzenia są stosowane do napawania tkanin, ale polecane są już rozwiązania zapewniające równomierny stopień naniesienia barwnika na dzianiny. W procesie pad bach „napawania leżakowania”, który wykonywany jest w ustalonej temperaturze otoczenia oszczędza się również energię. Materiał, po napawaniu kąpielą zawierającą barwnik reaktywny i alkalia, po odjęciu jest nawijany na tzw. tokę i przy powolnym obracaniu i zabezpieczeniu przed zmianą wilgotności, leżakuje w czasie 6 do 24 godzin. Po tym wykonuje się proces prania i płukania. Proces taki jest uznawany obecnie za jeden z najbardziej ekonomicznych w barwieniu tkanin bawełnianych barwnikami reaktywnymi niezależnie od wielkości barwionej partii wyrobu. Barwione materiały, zarówno tkanina jak i dzianina, ze względu na małe i łagodne oddziaływania mechaniczne, charakteryzują się bardziej korzystnym chwytem w porównaniu do takich wyrobów barwionych w paśmie w barwiarkach dyszowych. Nowoczesne napawarki stosowane do napawania wyrobu włókienniczego w szerokości kąpielą z barwnikiem charakteryzują się stosowaniem niewielkiej ilości kąpieli (10 – 15 l). Jednocześnie zapobiega się powstawaniu smug spowodowanych spływającą kąpielą na odcinku między powierzchnią kąpieli i miejscem odjęcia jej nadmiaru między wałkami. Często można znaleźć barwniki reaktywne polecane do metody napawania i leżakowania, dla których przewiduje się stopień przereagowania z włóknem dochodzący do 98 %.



Rys. 13. Ilustracja funkcjonowania tzw. wałków pływających w napawarce stosowanej do barwienia wyrobów włókienniczych.

2.4. Ewolucja w budowie i funkcjonowaniu urządzeń do prania po barwieniu

Barwienie barwnikami reaktywnymi sposobem okresowym wymaga stosowania bardzo dużych ilości wody. Szacuje się, że do zabarwienia 1 kg wyrobu bawełnianego średnio należy użyć 150 l wody, gdzie większa jej ilość jest stosowana w procesie płukania i prania. Dla wybarwienia o średniej intensywności zwykle jest stosowane sześć świeżych kąpiei do prania i płukania [22]. Niezależnie od sposobu barwienia – w kąpieli czy poprzez napawanie

i leżakowanie – w końcowym etapie z włókna należy usunąć barwnik zhydrolizowany oraz ten, który z tym włóknem z jakichś względów nie przereagował. Zwykle odbywa się to stosując następującą sekwencję operacji wymagających znacznych ilości czystej wody:

- płukanie zimną wodą,
- płukanie ciepłą wodą,
- pranie we wrzącej kąpieli ze środkami piorącymi,
- płukanie ciepłą wodą,
- płukanie zimną wodą.

Zapewnienie właściwych odporności użytkowych wybarwień wykonanych barwnikami reaktywnymi jest możliwe do uzyskania tylko po całkowitym usunięciu z włókna barwnika, który nie przereagował z tym włóknem. Wymaga to jednak czasochłonnych, wymagających dużej ilości wody operacji i często jest ona pomijana lub wykonywana tylko częściowo. Można spotkać wyroby zaopatrzone w wszywkę informującą, że dla wyrobu pierwsze pranie należy wykonać indywidualnie, przenosząc tę czynność na użytkownika zakupionego wyrobu np. ręcznika.

Innym, często spotykanym rozwiązaniem, jest stosowanie odpowiednich środków kationowych do utrwalenia na włóknie barwnika, który z nim nie przereagował i nie został dokładnie usunięty w kompletnym procesie prania. Polecanych jest szereg takich związków o różnej budowie chemicznej, w mniejszym lub większym stopniu poprawiających odporności wybarwienia na czynniki mokre, szczególnie pranie. Większość z tych środków jednocześnie powoduje pogorszenie o jeden stopień odporność na światło, a niekiedy może być przyczyną pojawienia się na wyrobie aldehydu mrówkowego. Jak do tej pory bez komercyjnego zastosowania, ale opisywana w literaturze, jest możliwość wykorzystania reakcji polimeryzacji do zwiększenia stopnia przereagowania barwnika z włóknem celulozowym. Podobne rozwiązanie znalazło już komercyjne zastosowanie w barwnikach ERIOFAST w barwieniu wyrobów z włókien poliamidowych.

2.5. Chemiczna modyfikacja włókna celulozowego

Włókno bawełny w kąpieli wodnej charakteryzuje się ujemnym potencjałem elektrycznym, szczególnie w środowisku alkalicznym, spowodowanym obecnością grup anionowych takich jak hydroksylowe czy karboksylowe. Te ostatnie powstają we włóknie na skutek wykonanych procesów oczyszczania włókna, szczególnie pod wpływem środków utleniających i kwasów. Taki charakter włókna jest niekorzystny, mało atrakcyjny dla anionowych barwników reaktywnych używanych do barwienia bawełny. W celu zmiany charakteru włókna proponuje się przed barwieniem wykonać modyfikację barwionego substratu, aby w kąpieli wodnej wykazywał charakter kationowy. Większość grup kationowych stosowanych w chemicznej modyfikacji to związki zawierające czwartorzędowe grupy amoniowe. W procesie barwienia modyfikowanego kationowo włókna celulozowego barwnikami reaktywnymi, barwnik wykazuje skłonność do tworzenia oddziaływań elektrostatycznych z grupami kationowymi zmodyfikowanego włókna. W wyniku takiego oddziaływania uzyskuje się wyższy stopień przereagowania barwnika z włóknem a także możliwe jest znaczne lub całkowite ograniczenie użycia elektrolitu w kąpieli. Blacburn i inni [23, 24] proponują w wyniku kationowej modyfikacji włókna barwienie barwnikami reaktywnymi w kąpieli bez elektrolitu i środków zasadowych.

Barwienie kationowo zmodyfikowanego włókna celulozy barwnikami reaktywnymi pozwala na znaczne ograniczenie w ściekach nieorganicznych soli i związków alkalicznych ale

również mniejszą ilość nieprzereagowanego z włóknem barwnika. Jednak takie rozwiązanie nie jest powszechnie stosowane w przemyśle, szczególnie europejskim, ze względu na konieczność stosowania dodatkowego procesu chemicznej modyfikacji co podnosi koszt procesu, ale także powoduje dodatkowe odprowadzanie toksycznych związków chemicznych do ścieków. Pewną alternatywą dla tej sytuacji jest stosowanie do modyfikacji włókna celulozowego naturalnych polimerów takich jak kationizowana skrobia lub chitozan.

Również nieco zaniechany w Polsce proces merceryzacji wyrobów z włókien bawełnianych jest rozwiązaniem, które pozwala na wzrost intensywności zabarwienia włókna i poprawę stopnia przereagowania barwnika. Merceryzacja jest procesem bardzo kosztownym i wymagającym specjalnego zestawu urządzeń pracujących z zamkniętym obiegiem kąpeli alkalicznej - umożliwiającym odzyskanie alkaliów. Pozwala jednak na osiągnięcie dodatkowych korzystnych cech takich jak poprawa wytrzymałości i stabilności oraz charakterystycznego połysku wyrobów bawełnianych.

3. Możliwość ponownego wykorzystania wody z procesu barwienia

Ponad 3600 indywidualnych syntetycznych barwników jest wytwarzanych w skali przemysłowej. Przemysł włókienniczy używa ponad 8000 środków chemicznych w różnych procesach mokrych stosowanych w uszlachetnianiu wyrobu. Dzielne zużycie czystej wody przez średniej wielkości zakład wykończalniczy o produkcji ok. 8000 kg wyrobu włókienniczego na dobę wynosi ok. 1,6 mil. litrów. 16 % tej wody jest stosowane w procesie barwienia ok. 8 % w procesie drukowania, a więc w takiej ilości powstają zabarwione różnymi substancjami barwnymi ścieki. Szacuje się, że do zabarwienia 1 kg wyrobu włókienniczego, średnio koniecznym jest 30 – 50 litrów czystej wody w zależności od rodzaju włókna. Barwienie przędzy wymaga ok. 60 litrów/kg wody [23].

W Instytucie Włókiennictwa [25] wykonano eksperyment sprawdzenia wyczerpania barwnika reaktywnego z kąpeli barwiąc dzianinę bawełnianą zgodnie z zaleceniami producenta. Pozostała po barwieniu kąpiel, wykorzystując pomiar kolorymetryczny uzupełniano barwnikiem i barwiono kolejną próbkę dzianiny. Stosowane w pracy barwniki reaktywne, wymienione w tabeli 2, charakteryzują się zróżnicowanym, ale relatywnie wysokim stopniem wyczerpania barwnika z kąpeli. Wartości te zawierają się w granicach od ok. 75 % dla barwnika Remazol Brilliant Red 3BS posiadającego w cząsteczce dwie różne grupy reaktywne monochlorotrójazynową i winylosulfonową, do ok. 95 % dla Granatu helaktynowego DE-R i tylko niewiele niższe wartości dla Czerwieni helaktynowej DE-BN oba mają takie same układy reaktywne monochlorotrójazynowe.

Kąpiel po pierwszym barwieniu uzupełniono niezbędną ilością świeżego barwnika reaktywnego. Barwienie dzianiny wykonano w kąpeli, w której inaczej jak w pierwszym barwieniu, od początku procesu znajduje się elektrolit i środki zasadowe oraz pozostała ilość barwnika (w formie aktywnej lub zhydrolizowanej) po pierwszym barwieniu. Pozwoliło to uzyskać również trwałe zabarwienie włókna. Wybarwienia charakteryzowały się nieznaczną, ale widoczną nierównomiernością wynikającą z obecności elektrolitu i środka zasadowego w kąpeli już w początkowym etapie barwienia.

Najwyższą wartość wyczerpania barwnika z kąpeli w tym przypadku (z II-giej kąpeli) stwierdzono dla Oranżu helaktynowego E-RF (ok. 90 %), na poziomie porównywalnym z wyczerpaniem tego barwnika z I-szej kąpeli. Drugim barwnikiem charakteryzującym się zbliżonym poziomem wyczerpania z obu kąpeli jest Czerwień helaktynowa E-BF. Należy zauważyć, że oba te barwniki w cząsteczce zawierają dwa różne układy reaktywne. Trzeci barwnik, zawierający dwa takie same układy reaktywne, Remazol Brilliant Red 3BS odbiega pod tym względem od poprzednich, ale różnica w stopniu wyczerpania z I-szej i II-giej kąpeli jest i tak znacznie mniej-

sza niż w przypadku pozostałych badanych barwników. W tabeli 2. podano względną intensywność uzyskanych wybarwień

Tabela 2. Wyczerpanie, wybranych barwników reaktywnych, z kąpeli barwiących oraz względną intensywność uzyskanych wybarwień.

Barwnik	Wyczerpanie barwnika, %		Zmiana intensywności (K/S) po praniu, %	
	4,0%		Nie prane 100%	
	z I-szej kąpeli	z II-giej kąpeli	I-sze b-nie	II-ie b-nie
C.I. Reactive Red 239	75,04	56,36	86,42	40,87
Remazol Brillantrot 3BS	79,63			
C.I. Reactive Blue 171	95,36	46,04	88,17	59,47
Granat helaktynowy DER	95,86			
C.I. Reactive Red 240	79,23	78,26	73,86	74,15
Czerwień helaktynowa E-BF	84,88			
C.I. Reactive Red 122	91,99	90,94	66,67	58,86
Oranż helaktynowy E-RF	88,74			
C.I. Reactive Black 5	85,61	49,00	92,02	45,17
Czerń helaktynowa B	85,05			
C.I. Reactive Red 120	94,29	54,20	99,37	71,72
Czerwień helaktynowa DE-BN	93,33			

W każdym przypadku próbki wybarwień mierzono na spektrofotometrze po uprzednim wysuszeniu. Uzyskane wartości, w przybliżeniu, wskazują na ilość barwnika znajdującego się na włóknie po procesie barwienia, który z tym włóknem przereagował. Należy zauważyć, że najmniejsze różnice w ilości barwnika wypieranego z włókna po barwieniu zarówno w I-szej i II-giej kąpeli obserwuje się również dla wymiennych poprzednio dwóch barwników zawierających dwa różne układy reaktywne, a mianowicie C. I. Reactive Red 240 i C. I. Reactive Red 122. W przypadku każdego innego barwnika różnica ta jest znacznie większa. Uzyskano również porównywalne odporności wybarwień na pranie wg PN EN ISO 105 C06, tarcie suche i mokre.

Oczywiście ponowne wykorzystanie kąpeli po barwieniu do powtórnego procesu jest bardzo trudne w praktyce, szczególnie dla barwników reaktywnych, ale uzyskane wyniki mogą sugerować że w kąpeli po barwieniu nie konieczne pozostaje tylko zhydrolizowana forma barwnika. Szczególnie kiedy są to barwniki z dwoma różnymi układami reaktywnymi. Ciągły wzrost ceny wody i jednocześnie dążenie do optymalizacji kosztów procesu, zachowując coraz większe wymagania ekologiczne, coraz częściej stosuje się rozdzielanie strumieni wody po różnych etapach procesu barwienia i ponowne jej wykorzystanie [27].

Generalnie oczyszczanie ścieków może być realizowane metodami fizycznymi, chemicznymi lub biologicznymi. Ścieki z wykończalni nie pozwalają na zastosowanie tylko jednej z tych metod do pełnego ich oczyszczenia, tak aby można było ponownie użyć wodę do produkcji. Przemysł może zmniejszyć 20 do 50 % kosztów oszczędzając zużycie wody stosując między innymi ponowne jej wykorzystanie.

4. Podsumowanie

Barwienie barwnikami reaktywnymi, mimo już ponad sześćdziesięcioletniego ich stosowania w barwieniu włókien celulozowych ciągle wymaga optymalizacji. Dotyczy to zarówno budowy chemicznej i właściwości samych barwników jak również warunków ich stosowania. Znajomość i zrozumienie mechanizmu barwienia włókna celulozowego i roli stosowanych środków alkalicznych i elektrolitu może pozwolić na taką optymalizację parametrów procesu, aby maksymalnie zmniejszyć ilość pozostającego w kąpieli barwnika. W sposób bezpośredni jest to związane z uzyskaniem wybarwień „right first time” minimalizując koszty poprawek, oszczędzając wodę i w mniejszy sposób zanieczyszczając ścieki.

Niestety zainteresowanie młodzieży zdobywaniem wiedzy z zakresu wykończalnictwa włókienniczego jest bardzo niewielkie i niebawem istnienie zasady przekazywania wiedzy mistrza na kolejne pokolenie ucznia nie będzie możliwe z powodu braku nowych adeptów tego bardzo ciekawego zawodu.

5. Literatura

1. Wódka T., Gajdzicki B., XVIII Seminarium Polskich Kolorystów „*Racjonalna gospodarka materiałowa w procesach chemicznej obróbki włókna*”, Szczyrk 2002.
2. Wódka T., Gajdzicki B., XVI Seminarium Polskich Kolorystów „*Ekonomiczny przebieg procesów chemicznej obróbki włókna*”, Zakopane 2000.
3. Vaidya A., Datye K., V., *Environmental pollution during chemical processing of synthetic fibres*, Colourage **14**, 1982; 3-10.
4. Firmino P., Silva M.,
5. Janak Mehta; President of the Dyestuffs Manufacturers Association of India, prezentacja; XXIV Kongres IFATCC, Pardubice 2016.
6. Nemec M., XXIV Kongres IFATCC, Pardubice 2016.
7. Prezentacja PIOT „*Konkurencyjność Polskiego Sektora Odzieżowo – Tekstylnego*” 2016.
8. Christe R., M., *Environmental aspect of textile dyeing*, Woodhead Publishing Ltd. 2007.
9. Cervantes F., Santos A., *Colour removal of dyes from synthetic and Real textile wastewater In one- and two- stage anaerobic systems*, Bioresource Technology **101(20)** 2010; 7773-7779.
10. Schramm W., Jantschgi J., *Comparative assessment of textile dyeing Technologies from a preventive environment al protection point of view*, Color. Technology **115**(4) 130-135.
11. Khatri A., Peerzada M., H., Mohsin M., White M., *A review on developments in dyeing cotton fabrics with reactive dyes for reducing effluent pollution*, Journal of Cleaner Production **87**(2015) 50-57.
12. Taylor J., A., *Resent developments in reactive dyes*, Rev. Prog. Color. **30** 93-107.
13. Pogoda M., *AVITERA SE i ERIOPON LT – rewolucja w barwieniu włókien celulozowych barwnikami reaktywnymi*, XXVII Seminarium Polskich Kolorystów, Ustroń- Jaszowiec, 2011.
14. Duńska E., *Przyspieszony proces barwienia barwnikami reaktywnymi w kąpielach o niskich krotnościach*, XXVII Seminarium Polskich Kolorystów, Ustroń- Jaszowiec, 2011.

15. Liu L., J., Yao J., B., *Application of betaine In low salt dyeing of cotton fabric with reactive dyes*. J. Tianjin Polytech. Univ. **28** (4) (2009) 53-57.
16. Hinks D., Burkinshaw S., M., Lewis D., M., Renfrew A., H., M., *Cationic fiber reactive dyes for cel- lulosic fibres*, AATCC Rev. **1**(5) (2001) 43-46.
17. Monica R., Myvizhirajeswari G., Kumar M., S., *Right first time dyeing*, Colorage; December 2009.
18. Kant R., *Textile dyeing industry an environment hazard*, Natural Science **4** (2012) 22-26.
19. Sivasankar M., Katyayani T., *Liposomes – the future of formations*, International Journal of Research In Pharmacy and Chemicals 2011, **1**(2) 259-267.
20. Barani H., Mantazer M., *A review on applications of liposomes in textile processing*, Journal of Lipo- some Research 2008, **18**(3) 249-262.
21. Xie K., Cheng F., Zhao W., Xu L., *Micelle dyeing with low liquor ratio for reactive dyes using dial- kyl maleic acid ester surfactants*, Journal of Cleaner production **19** (2011) 332 – 336.
22. Gomes J., R., *Development on dyeing and printing with dyes in nanoparticles*, XXIV Kongres IFATCC, Pardubice 2016.
23. Phillips D., *Environmentally friendly, productive and reliable: priorities for cotton dyes and dyeing processes*, JSDC **112**, (1996) 183-186.
24. Pruś S. *Druk kationizowanej bawełny*, XXX Seminarium Polskich Kolorystów „Osiągnięcia wykoń- czalnictwa i jego przyszłość”, Zakopane 2014.
25. Niepublikowana praca statutowa IW.
26. Blus K., *Barwniki reaktywne do włókien celulozowych*, XXX Seminarium Polskich Kolorystów „Osiągnięcia wykończalnictwa i jego przyszłość”, Zakopane 2014.
27. Biliński K., Bilińska L., Ledakowicz S., *System oczyszczania ścieków włókienniczych oparty na idei zamykania obiegów wody w Zakładzie Włókienniczym Biliński Sp. j.* XXXI Seminarium Polskich Ko- lorystów „Technologie wykończalnicze bezpieczne dla zdrowia i środowiska”, Ustroń – Jaszowiec 2015.

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:

Szara skala do oceny zmian barwy PN EN ISO 105 A02;
Szara skala do oceny stopnia zabrudzenia bieli, PN EN ISO 105 A03;
ECE detergent w opakowaniach po 2 kg, PN EN ISO 105 C06;
Mydło do prania w opakowaniach po 2 kg, PN EN ISO 105 C01-C05;
Tkanina towarzysząca wiskozowa (w metrach), PN EN ISO 105 F02;
Tkanina towarzysząca poliamidowa (w metrach), PN EN ISO 105 F03;
Tkanina towarzysząca poliestrowa (w metrach), PN EN ISO 105 F04;
Tkanina towarzysząca poliakrylonitrylowa (w metrach), PN EN ISO 105 F05;
Tkanina towarzysząca wieloskładnikowa (pocięta w paczkach), PN EN ISO 105 F10;
Tkanina towarzysząca bawełniana (pocięta w paczkach), PN EN ISO 105 F02;
Tkanina towarzysząca wełniana (pocięta w paczkach), PN EN ISO 105 F01;
Tkanina towarzysząca bawełniana do badania odporności wybarwień na tarcie (pocięta w paczkach), PN EN ISO 105 F09;
Błękitna skala do badania odporności barwy na światło, PN EN ISO 105 B01 do B06;
Tkanina do oceny rzeczywistej wilgotności podczas badania odporności na światło, ISO 105 seria B;
Skala do wizualnej oceny głębokości wybarwienia;
Tkanina towarzysząca bawełniana (m) BSEN ISO 105 F2;
Tkanina towarzysząca bawełniana (m) BSEN ISO 105 F09;
Tkanina towarzysząca wełniana (m) BSEN ISO 105 F01.



Certificate of Conformity	
SDC ECE Non-Phosphate Detergent A	
Product Code: 2408, 2420	
Unit Size	2kg Tub, 15Kg Box
Batch:	B16
Year of Manufacture:	2009
Statement of Conformity	
This is to certify that the SDC ECE Non-Phosphate Detergent A has been produced and independently tested to conform to the specifications of ISO 105 C08:2001 and ISO 6330:2000	
Independent Testing	
Where applicable, to ensure that all results are accurate, unbiased and impartial, testing is carried out in Independent Test Laboratories and sampling is conducted using ISO guidelines as a minimum requirement.	
Internal Master Standards	
Conformity of SDC ECE Non-Phosphate Detergent A over time, between and within batches, is vital to give consistent test results, and enable accurate comparison of test specimens to performance requirements. SDC ECE Non-Phosphate Detergent A is compared during every test to a Historic Internal Master Standard, which guarantees no drift in performance over time.	
Packaging	
Please ensure that the product is retained in its original SDC packaging, which contains the correct batch details. All product packaging is tested to ensure there are no contaminants that could cause product degradation to occur. Pack sizes are measured and approved using UK weights and measures act.	
Signed:	
M Yare - Managing Director	

SDC Enterprises Limited, Unit 29 Piccadilly Way, Bradford BD5 7SG. Registration number 4309966. Registered in England
SDC Certificate Reference: 0784

Przykładowy wzór certyfikatu

Artykuły te są do nabycia w siedzibie Fundacji Rozwoju Polskiej Kolorystyki Pl. Komuny Paryskiej 5a, pok. 403
tel.: 42 - 632 89 67 w każdą środę w godzinach 9.00 - 12.00 i 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.

Na życzenie odbiorców, dla oferowanych produktów dostarczamy razem z produktem specjalny certyfikat zgodności, którego przykładowy wzór prezentujemy obok.

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

ISBN 978-83-927176-8-3