

STOWARZYSZENIE POLSKICH CHEMIKÓW KOLORYSTÓW
FUNDACJA ROZWOJU POLSKIEJ KOLORYSTYKI

XXIV SEMINARIUM
POLSKICH KOLORYSTÓW

**ZAAWANSOWANE
TECHNOLOGIE
WYKOŃCZALNICZE**

Ostrowiec Świętokrzyski
17.09.-20.09.2008 r.

Za treść i formę publikowanych referatów oraz prezentacji
odpowiedzialność ponoszą autorzy

Copyright© 2008 by Fundacja Rozwoju Polskiej Kolorystyki
Wszystkie prawa zastrzeżone
Wydawca: Fundacja Rozwoju Polskiej Kolorystyki
pl. Komuny Paryskiej 5a, 90-007 Łódź

Skład, łamanie i druk:

90-361 Łódź, ul. Piotrkowska 276
tel./fax (0 42) 6842038
e-mail: biuro@fingerprint.pl
www.fingerprint.pl



ISBN 978-83-927176-0-7

KOMITET ORGANIZACYJNY XXIV SEMINARIUM

Teresa Basińska

Włodzimierz Dominikowski

Bogumił Gajdzicki

Alicja Kawiorska

Stanisław Prus

Jerzy Szczeciński

Rada Stowarzyszenia Polskich Chemików Kolorystów

Bogumił Gajdzicki - Prezes Stowarzyszenia Polskich Chemików Kolorystów

Józef Mielicki - Honorowy Prezes SPChK

Jerzy Szadowski - Honorowy Prezes SPChK

Stefan Brzeziński - Honorowy Członek SPChK

Teresa Basińska - członek Rady SPChK

Krystyna Chrzanowska - członek Rady SPChK

Wojciech Czajkowski - wiceprezes SPChK

Włodzimierz Dominikowski - członek Rady SPChK

prezes Fundacji Rozwoju Polskiej Kolorystyki

Alicja Kawiorska - sekretarz SPChK

Eugeniusz Klimek - skarbnik SPChK

Edyta Matyjas-Zgondek - członek Rady SPChK

Stanisław Pruś - wiceprezes SPChK

Jadwiga Sójka-Ledakowicz - wiceprezes SPChK

Jerzy Szczeciński - członek Rady SPChK

Włodzimierz Szczepaniak - członek Rady SPChK

Lucjan Szuster - członek Rady SPChK

Komisja Rewizyjna SPChK

Bogdan Młynarski - przewodniczący Komisji

Joanna Lewartowska - członek Komisji

Joanna Szkiela - członek Komisji

Spis treści

Z dziejów włókiennictwa. Czy Leonardo da Vinci przewidywał istnienie fabryk włókienniczych? <i>dr inż. Jerzy Szczeciński</i>	7
Polski przemysł tekstylno-odzieżowy oraz kierunki jego rozwoju w kraju i Unii Europejskiej <i>dr inż. Elżbieta Mielicka</i>	31
Ocena wpływu „dotacji” na działania rozwojowe firm sektora MŚP w okresie programowania 2007-2013 <i>dr Bogdan Mazurek</i>	41
Znaczenie procesów bielenia i podbielenia optycznego dla jakości wykończenia wyrobów włókienniczych <i>mgr inż. Tadeusz Laskowski</i>	58
Nowa generacja stabilizatorów nieorganicznych do bielenia wyrobów z włókien celulozowych nadtlutlenkiem wodoru <i>inż. dypl. Ton Kaarsgaren, mgr inż. Andrzej Zawadzki</i>	75
Metody ograniczenia emisji zanieczyszczeń w ściekach w przemyśle włókienniczym <i>dr inż. Renata Żyłła, dr inż. Jadwiga Sójka-Ledakowicz</i>	81

Wpływ nanocząstek srebra na funkcjonowanie organizmu człowieka.

*mgr inż. Anna Bacciarelli, dr n. med. Marek Kołodziejczyk, prof. dr hab. Edward Rybicki*_____98

Weryfikacja jakości wybranych wyrobów rynkowych w świetle wymagań dyrektyw UE

*mgr inż. Agnieszka Pietrzak*_____112

Wykończenia inteligentne - cyklodekstryna propozycją na indywidualne potrzeby klienta

*mgr inż. Henryka Gernand*_____121

Wpływ niejonowych związków powierzchniowo-czynnych na proces barwienia włókien celulozowych barwnikiem C.I. Reactive Blue 217

*dr inż. Jadwiga Bemska, dr inż. Kazimierz Blus*_____131

Barwienie włókien poliestrowych

*dr inż. Kazimierz Blus*_____141

Innowacyjne rozwiązania z Cellusoftem Combi

*mgr inż. Stanisław Wrzalski*_____158

Z dziejów włókiennictwa.

Czy Leonardo da Vinci przewidywał istnienie fabryk włókienniczych?

1. Co to jest fabryka?

„Fabryka jest logiczną konsekwencją faktu stworzenia maszyn. Zbudowanie narzędzi składających się z poszczególnych części i połączenie ich z centralną siłą mechaniczną wymaga lokalu, w którym możliwe jest ich funkcjonowanie pod nadzorem przeszkolonego personelu. Ten lokal jest właśnie fabryką i nie istnieje dla niej żadna inna definicja” – pisał francuski historyk ekonomii Paul Mantoux.

Cechą charakterystyczną fabryki jest użycie maszyn i sił mechanicznych do ich napędu oraz zatrudnienie robotników na stałych stanowiskach zgodnie z zasadą podziału pracy. Wymienione wyżej elementy składowe pracy zorganizowanej, to jest: maszyna, siła mechaniczna, podział pracy – nie powstały dopiero w XVIII wieku. Maszyny proste takie jak na przykład: młyny ręczne, koła garncarskie, wiertarki, tokarki i krosna, znane były już wcześniej. W czasach Cesarstwa Rzymskiego używano wody do napędu młynów zbożowych. Jeszcze bardziej intensywnie wykorzystywano wodną siłę napędową w późnym Średniowieczu. Werner Sombart wymienia kilkanaście różnych rodzajów młynów (np.: młyny do proszków, papieru, farb, olejów i młyny stanowiące napęd pasowy dla foluszarek) pochodzące z okresu wczesnego kapitalizmu.

Historyk ekonomii i socjolog Max Weber nie widzi istoty fabryki ani w maszynie ani w wykorzystaniu siły mechanicznej. Decydującą cechą nie była dla niego również obecność podziału pracy, którą znajdował on także w dużych państwach, a także należących do kapłanów, zakładach w Starym Egipcie i Grecji. Max Weber twierdzi, że fabryka powstała i rozwijała się obok istniejącego jeszcze rzemiosła i nakładczego systemu produkcji. Zdaniem Webera fabryka to: „kapitalistyczna organizacja procesu produkcji z wyspecjalizowaną i złożoną pracą ludzi wewnątrz warsztatów przy wykorzystaniu trwałego kapitału”. W Niemczech i w Szwajcarii bardzo długo nie rozróżniano chałupnictwa i manufaktury od fabryki.

Dawniej, pod nazwą „fabryka”, rozumiano miejsce budowy wraz z zapleczem ludzkim i materiałowym na przykład: *fabrica ecclesiae* - fabryka (budowa) kościoła; *fabrica palatii* - fabryka (budowa) pałacu. Określenie „fabrykant” oznaczało wytwórcę towaru, rzemieślnika a przede wszystkim kowala i cieślę.

Współcześnie powiemy, że fabryka to zakład produkcyjny, w którym zorganizowany na dużą skalę cykl wytwarzania produkcji masowej oparto o pracę maszyn i ludzi.

2. Powstanie fabryk w przemyśle włókienniczym.

W ujęciu historycznym, pierwsze przejście od wytwarzania produktów w warsztatach rzemieślniczych i manufakturach do ich produkcji w fabrykach, które nastąpiło w Anglii w XVIII wieku w przemyśle bawełnianym, oznaczało początek kapitalizmu. Ten historyczny proces o ogromnym znaczeniu i zasięgu, został nazwany rewolucją przemysłową. Dzisiaj historycy ekonomii jednakże uważają, że sformułowane przez Artura Younga w 1788 roku dla przemysłu bawełnianego określenie „rewolucja” było źle dobrane. W istocie nie chodzi tutaj o jednorazowe i nagle powstałe wydarzenie, lecz o początkowo nader powolny, ale stale narastający i coraz szybciej przebiegający proces, którego korzenie tkwią głęboko w poprzednich wiekach.

Główną przyczyną rewolucji przemysłowej była eksplozja demograficzna. W wyniku ciągle rosnącej liczby mieszkańców rosły również potrzeby rynków. Nie mogły ich zaspokoić manufaktury, które od produkcji rzemieślniczej różniły się tylko organizacją procesu produkcji. Drugą, pod względem ważności, przyczyną rewolucji przemysłowej była rewolucja agrarna, która doprowadziła do przemiany tradycyjnego feudalnego rolnictwa w rolnictwo nowoczesne.

Rewolucja przemysłowa zaczęła się w Anglii, najlepiej rozwiniętym i najbogatszym wówczas kraju świata, który miał także wydajne rolnictwo i bogactwa naturalne zapewniające energię (węgiel kamienny). W Anglii, kolebce przemysłu, na przykład XIII-wieczne chałupnictwo wełniane nie zaspokajało potrzeb rynku. Stało się to powodem do poszukiwania nowych rozwiązań technologicznych, które najwcześniej pojawiały się w dziedzinie techniki włókienniczej. W innych gałęziach przemysłu również powstawały fabryki, ale jednakże nie doskonaliły się one tak szybko w produkcji masowej jak pierwsze fabryki włókiennicze i dlatego też nie miały większego wpływu na dalekoidące transformacje społeczne i powstanie klasy robotniczej.

Brak jest wyczerpującej informacji o zakładach podobnych do fabryki istniejących przed rokiem 1760, to jest przed powstaniem fabryk bawełnianych w Anglii, i dlatego też bardzo cenną pozycją jest Wielka Encyklopedia Francuska Diderota i d’Alemberta z 1751 roku. Stanowi ona ogólny przegląd stanu wiedzy i możliwości technicznych każdej epoki. W szesnastu tomach zebrano setki rycin przedstawiających wszystkie zawody wraz z przynależnymi im narzędziami, aparatami i maszynami. Do najbardziej rozwiniętych gałęzi, to jest zbliżonych

swoim poziomem rozwoju do fabryki, należały przede wszystkim przemysł jedwabniczy, lniarski, wełniany, bawełniany, dziewiarstwo, pasmanteria, powroźnictwo i przemysł papierniczy.

Jak widać, przemysł włókienniczy zajmuje w tym zbiorze szczególnie dużo miejsca i to nie tylko z powodu stopnia skomplikowania swoich metod produkcji, lecz także z powodu swoich odwiecznych, tradycyjnych i bardzo już wówczas rozwiniętych technologii. W żadnym innym przemyśle nie pojawia się tak wcześnie w historii wytwarzanie produktu masowego, jakim we włókiennictwie były przędza i tkaniny i to przy zachowaniu ich niezwyklej różnorodności. Do tego dochodziła jeszcze wspaniała jakość i wygląd produktów przemysłu włókienniczego. Wypada tutaj wymienić niespotykane cienkie tkaniny lniane ze Starego Egiptu, indyjski muślin, chińskie tkaniny jedwabne, brokaty pochodzące ze średniowiecznych miast północnych Włoch i flamandzkie sukno. Ich metody wytwarzania wymuszały właściwą organizację pracy i dążyły do zmniejszania wysiłku ludzi zatrudnionych przy ich produkcji. Już ręczne krosno wymagało uporządkowanego przygotowania dużej ilości przędzy w kształt osnowy. Na jednym krośnie jedwabiu we Florencji było rozpiętych aż 35000 nitek osnowy. Jeszcze większy nakład pracy wymagany był przy skręcaniu przędz metalizowanych złotem, przygotowywanych dla wzorzystych tkanin brokatowych.

Jest zrozumiałe, że to właśnie włókiennictwo miało decydujący udział w pojawieniu się nowej organizacji produkcji w postaci fabryki i było pierwszym przemysłem najlepiej przygotowanym do tego z pośród innych gałęzi produkcji. Charakterystyczne dla włókiennictwa było istnienie już od dawna warsztatów rzemieślniczych i chałupniczych wyspecjalizowanych w zakresie jednego procesu technologicznego. Kooperacja powodowała jednak, że warsztaty te funkcjonowały w ścisłym związku ze sobą i tworzyły jądro większej struktury stanowiąc centrum ekonomiczne większego przedsiębiorstwa, które dopiero „zarabiał” sobie na miano fabryki w opisanym wyżej znaczeniu.

Przykładem takiego wyspecjalizowanego zakładu były skręcalnie jedwabiu (tzw. „młyny jedwabiu”) istniejące już w XIII wieku w miejscowości Lucca w Toskanii. To właśnie stąd technologia skręcania jedwabiu przeniknęła – mimo ustanowienia drakońskich kar za zdradę tajemnicy konstrukcji skręcarek - najpierw do Górnej Italii a następnie do Szwajcarii, Austrii, Niemiec, Francji, Holandii i Anglii. Te pierwsze szwajcarskie „młyny jedwabiu” były początkowo napędzane siłą ludzi, podczas gdy w północnych Włoszech wykorzystywano napęd wodny. W 1568 roku pewien uciekinier z Locarno skonstruował taką skręcarkę w Zurichu a w 1591 w Szwajcarii zastosowano także napęd wodny w dużej skręcalni liczącej ponad 7000 wrzecion.

W Anglii skręcalnie jedwabiu przyjęły szczególnie duży wymiar. Sir Thomas Lombe w roku 1717 w Derby na wyspie Derwent, założył skręcalnię jedwabiu wyposażoną w 19000 wrzecion. Skręcarke były konstrukcji włoskiej (z Lucca) i posiadały napęd wodny. Do lat sześćdziesiątych XVIII wieku, a więc przed pojawieniem się pierwszej fabryki bawełnianej, otworzono w Anglii jeszcze

siedem takich zakładów. Były to zakłady duże, o czym świadczą następujące dane: pięciopiętrowy budynek zakładów w Derby posiadał 420 okien, w Stockport – 380 a liczby robotników szły w setki; Thomas Lombe zatrudniał 300 osób, najczęściej kobiety i dzieci. Koszty inwestycyjne urządzenia takich zakładów były znaczne i wynosiły np. dla „młynu” w Derby 30000 funtów a w Stockport 10000 funtów. Dochodziły do tego jeszcze duże koszty magazynowania bardzo cennego jedwabiu surowego. Uwzględniając łącznie duże zaangażowane koszty, pokryte w całości przez kapitał kupiecki, można śmiało powiedzieć, że mamy już tutaj do czynienia z pierwszym przedsiębiorstwem kapitalistycznym, z fabryką, w dzisiejszym znaczeniu.

W przemyśle wełnianym, przerabiającym również drogi surowiec, pojawiły się bardzo wcześnie – najpierw we Francji i Anglii – wyspecjalizowane zakłady „fabrykopodobne” np. foluszarnie z napędem wodnym, których założenie wymagało także dużych inwestycji. Oszczędność wysiłku pracy i wydajność uzyskiwana dzięki tym „młynom foluszarskim” były tak bardzo znaczące, że liczba zainstalowanych tych maszyn szybko rosła mimo surowych regulaminów cechowych ograniczających stosowanie foluszarek. Także wyspecjalizowane zgrzeblarnie, tkalnie, bielniki i farbiarnie wymagały odpowiednio dużego wyposażenia maszynowego, jak zgrzeblarki, snowadła, magłownice, pralnie itp., i rozrastały się do wielkości zakładu przemysłowego.

Nie każda jednostkowa operacja technologiczna we wczesnym przemyśle włókienniczym była wykonywana przez chałupników czy rzemieślników w rozproszonych warsztatach. Wszędzie tam, gdzie chodziło o drogi surowiec lub wysoką jakość wyrobu a praca wymagała szczególnej staranności i troskliwości, kupiec albo fabrykant osobiście nadzorował produkcję w swoim zakładzie i strzegł tajemnicy technologii jak oka w głowie.

Złożone są okoliczności powstania i rozwoju fabryk w przemyśle włókienniczym i żadna teoria dotycząca przyczyn rewolucji przemysłowej nie została przez historyków jednoznacznie udowodniona. Dotyczy to również odwiecznego poglądu na temat różnej wydajności technologii stosowanych w przędzalni i tkalni. Zastosowanie tzw. „latającego czółenka” przez Johna Kaya w roku 1733, przyspieszyło proces tkania o sto procent i spowodowało nagły wzrost zapotrzebowania na przędzę oraz dało impuls do wynalezienia przędzarki. Gustaw Schmoller twierdził, że: „bez wynalazku czółenka nie byłyby wynalezione i skonstruowane przędzarki Hargreavesa i Arkwrighta. Bez maszyny parowej Watta nie możnaby uruchomić mechanicznych przędzalń”. Kay wyposażył czółenko tkackie w kółka, wstawił do niego nawój z wątkiem. Ruch „tam i z powrotem” czółenka z wątkiem przez przesmyk na krośnie, wymuszany był ręcznie za pomocą dźwigni i sznurków. Nawój z przędzą był już od stuleci znany w przemyśle jedwabniczym. Kółka do czółenka były już także wcześniej w użyciu, jak to twierdzili w sądzie tkacze oskarżeni przez Kaya za nie honorowanie jego praw patentowych. Te dwa elementy wynalazku Kaya znalazły szczególne uznanie, podczas gdy właściwy mechanizm napędowy czółenka był

jeszcze za słaby i wymagał ulepszenia. Po wyjeździe Kaya do Francji, w 1747 roku, spadło w Anglii zainteresowanie jego członkiem. Natomiast rząd francuski bardzo popierał ten wynalazek i dążył do powszechnego jego stosowania, ale bez większych sukcesów, ponieważ dążenia te bardzo często kończyły się całkowitym niepowodzeniem. W Niemczech na przykład członko znalazło powszechne zastosowanie dopiero po 1820 roku..

Rewolucji w przędzalnictwie dokonała „przędząca Joasia” (z ang. „spinning Jenny”) - maszyna przędzalnicza wynaleziona w roku 1764 przez Thomasa Highsa, ulepszona przez Jamesa Hargreavesa w 1767 roku. Można było na niej wytwarzać jednocześnie 16 nici. Początkowo „przędząca Joasia” była napędzana siłą ludzkich mięśni, lecz już w 1779 roku Samuel Crompton udoskonalił ją tak, aby wykorzystywała jako napęd mechaniczny koło wodne. Stosowanie koła wodnego nie było jednak wszędzie możliwe, więc wynalazcy szukali innych rozwiązań.

W roku 1763 James Watt zmodernizował silnik parowy Thomasa Newcomena z 1712 roku. Watt zbudował też mechanizm, z pomocą którego ruch posuwisty tłoków był zamieniany na ruch obrotowy. Do angielskich przędzalń bawełny maszynę parową Watta wprowadzili kolejno: Peel (1787), Drinkwater (1789) i Arkwright (1790). Wynalezienie maszyny parowej, która jest niezależna od siły wodnej, przyczyniło się istotnie do rozprzestrzeniania się fabryk. W 1800 roku istniało w całej Anglii 289 maszyn parowych o łącznej mocy 4543 KM, z czego 32 w Manchester, 11 w Birmingham i 20 w Leeds. Jeszcze w 1833 roku połowa angielskich przędzalń napędzana była wodą W Szwajcarii w roku 1827 ze 106 przędzalń bawełny tylko 14 miało napęd parowy. Bardzo wolno wprowadzano też maszynę parową do przemysłu bawełnianego w Saksonii i Austrii a we Francji jeszcze w 1856 roku siedem przędzalń bawełny napędzanych było siłą wiatru.

Godne uwagi jest także to, że bardzo długo stosowano w fabrykach zwierzęcą siłę napędową, np. w St.Gallen w 1819 roku w jednej przędzalni kierat napędzały woły a zakład w Arbon jeszcze w roku 1864 korzystał z kieratu konnego. Szczególną osobliwością było także wykorzystywanie od napędu maszyn siły ludzkiej. W Zurichu, w co najmniej sześćdziesięciu skręcalniach jedwabiu ludzie chodzili wokół kieratu. Jeszcze w latach dziewięćdziesiątych XVIII wieku istniała tam jedna skręcalnia, w której jeden człowiek korbą obracał koło zamachowe i napędzał w ten sposób wszystkie maszyny.

Pierwszym, który słusznie wskazał na potrzebę przemysłowego przerobu bawełny, był prawdopodobnie pewien nieznany angielski autor pochodzącego z 1701 roku opracowania zatytułowanego: „Rozważania o handlu wschodnioindyjskim” pisząc: „ Wschodnioindyjski handel dostarcza towar tani i o małym nakładzie pracy. Byłoby konieczne wytwarzać go także w Anglii, co byłoby prawdopodobnie również przyczynkiem do wynalazków w sztuce, w zakładach i w maszynach, aby oszczędzić pracę ludzi zatrudnionych w manufakturach oraz pozwoliło obniżyć cenę towarów bez zmniejszenia płac robotników”.

Już w XVII wieku zalał Europę strumień towarów bawełnianych z Indii tak, że Daniel Defoe w roku 1708 w jednej ze swoich broszur polemicznych mógł

napisać: „Widzimy nasze osoby piastujące wysokie godności ubrane w indyjskie tkaniny, które kilka lat wcześniej miały ich pokojówki. Cyc awansował z leżenia na podłodze do leżenia na ich plecach, od deptanego nogami dywanu do halki i nawet samej królowej podoba się to, co ukazało się aktualnie w Chinach i Indii a mam na myśli jedwab chiński i kaliko indyjskie. Ale to jeszcze nie wszystko. W każdym naszym domu, w naszych miejscach pracy i w sypialniach, zasłony, poduszki, krzesła, łóżka i pościel nie były z kaliko albo z indyjskiego materiału, który szybko stał się tak dobry, jak wszystko to, co z wełny względnie jedwabiu troskliwie zrobiono do tej pory, a teraz, dla ubrania kobiet i wyposażenia naszych domów, dostarcza to indyjski handel. Co zatem pozostaje naszemu ludowi czynić, być cicho i przyglądać się jak mu ucieka chleb z jego ust a handel wschodnioindyjski lekceważy całe jego zatrudnienie?”.

Tłumaczący te słowa na język polski nie śmiał przerywać wypowiedzi znakomitemu pisarzowi i dlatego chce teraz Szanownemu Czytelnikowi wyjaśnić, jaki to „cyc” miał na myśli autor „Przygód Robinsona Cruzoe”? Otóż „cyc” to znana w XVII wieku i pochodząca ze Wschodu cienka tkanina bawełniana drukowana w barwne wzory; używana także w Polsce w XVII-XVIII wieku. Po tym wyjaśnieniu powróćmy do głównego wątku naszej opowieści.

Lud angielski jednak nie był cicho i nie przyglądał się beczynnie, lecz stworzył nowy system organizacji produkcji zwany fabryką. Angielskie fabryki bawełniane uruchomiły produkcję na taką skalę, że tkaniny wędrujące do Indii skutecznie zablokowały strumień indyjskich towarów i utrudniły egzystencję indyjskim tkaczom-chałupnikom a jednocześnie fabryki uzyskały wejście w świat Dalekiego Wschodu.

Kolejną przyczyną powstania fabryki, była niewątpliwie ogólna tendencja do koncentracji środków produkcji w większym zakładzie, którą zaobserwowano w Anglii już na początku XVIII wieku tak, że - zdaniem Chapmana - fabryka uzyskiwała już wówczas ekonomiczne znaczenie i to bez znanych epokowych wynalazków. Pojawiały się i rozwijały specjalne warsztaty snujące osnowy, zgrzeblarnie i skręcalnie a towarzyszący temu zjawisku podział pracy, zyskiwał powszechne uznanie i był przyczyną wynalazków we włókiennictwie. Skręcalnie jedwabiu pochodziły z Górnej Italii, formowanie taśmy włókienniczej z Holandii, ale jednakże przejście do systemu fabryki dokonało się w Anglii. „Ponieważ maszyna – jak pisał Clark – realizująca zorganizowane operacje, zawdzięcza swój wynalazek wcześniejszej organizacji pracy stojącej w zgodności z logicznym podziałem całego procesu produkcji. Duże wynalazki wystąpiły w Anglii, ponieważ tam zdefiniowane były już poszczególne etapy każdego procesu wytwórczego i istniała praca, wyspecjalizowana jako wynik rutyny i doświadczenia, realizująca poszczególne operacje jednostkowe, którą następnie mogły wykonać wynalezione maszyny”.

Istniał jeszcze jeden ważny powód, który nakazywał kupcom rezygnować z usług rzemieślników i budować fabryki. Powodem tym było wzrastające sprzeniewierzenie ciągle jeszcze bardzo kosztownego surowca. Zjawisko to istniało wprawdzie od dawien dawna i było powszechne a przepisy cechowe, już od XIII wieku napełnione surowymi karami, były nieskuteczne. Kary wymierzane oszukującym rzemieślnikom nie wiele pomagały i prowadziły bardzo często do buntów i rozruchów, ponieważ uznawali oni zatrzymaną część powierzonego surowca i półfabrykatów za dodatek do swojego małego wynagrodzenia.

3. Ekonomiczne, technologiczne i społeczne następstwa pierwszych fabryk włókienniczych.

Powstanie na szeroką skalę fabryk zaowocowało całym szeregiem gospodarczych i socjalnych przemian. Fryderyk List, niemiecki krytyk ekonomii klasycznej, w roku 1843 w rozprawie: „Rewolucja przemysłowa”, przedstawił dynamiczny wzrost mocy produkcyjnej angielskiego przemysłu włókienniczego. Według jego danych w roku 1770 w Wielkiej Brytanii w manufakturach zatrudnionych było 2 miliony osób. Pięć szóstych wyrobów przemysłowych szło na zaspokojenie rynku angielskiego, 300000 robotników pracowało na eksport, przy czym połowa towarów trafiała do brytyjskich kolonii. Dzięki wprowadzeniu maszyn wytworzono w Anglii w roku 1792 tyle samo towarów, co wyprodukowałoby 10 milionów osób zatrudnionych w 1770, w roku 1827 tyle samo, co 200 milionów a w 1843 roku tyle samo, co 1000 milionów. List pisał: „ Przyjmując, że tylko jedna piąta z tego pracuje na eksport to tak jakby 200 milionów zatrudnionych konkurowało z rzemieślnikami w krajach eksportu, czyli prawie 700 razy więcej niż w roku 1770. ... Państwo wyspiarskie ukazuje się nam jako potwór, który pożera przemysł powstały już częściowo w innych narodach i czyni niemożliwą w przyszłości ich przemysłową egzystencję”. List przewidywał zatem, że wszystkie inne kraje będą trudnić się tylko rzemiosłem i to wyłącznie na potrzeby rynku lokalnego jak np. piekarz, murarz, kominiarz, podczas gdy wszystkie artykuły odzieżowe i narzędzia będą dostarczane z wysp brytyjskich. To prorocze spojrzenie Lista w chwili zakończenia rewolucji przemysłowej w Anglii jest z dwóch względów bardzo interesujące. Pokazuje ono, jakie poglądy panowały przed dwoma wiekami na temat fabryk angielskich i jak bardzo mylił się Pan List na temat możliwości powstania i ekspansji fabryk w innych krajach.

Skutki powstania fabryk były dalekosiężne; w Anglii pracował nowoczesny przemysł maszynowy, który bez ograniczeń dostarczał maszyny włókiennicze, co stało się także powodem powstania tzw. „czarnych wsi” („black country”), czyli regionów, w których szybko rozwijało się górnictwo i hutnictwo. W następstwie tego ukształtował się nowoczesny system handlu oraz transportu. Uruchomienie kolei żelaznej zwiększyło ruch osobowy i towarowy, co przyczyniło się także do wzrostu ludności i to szczególnie w okręgach przemysłowych. Ze wszystkich gospodarczych następstw istnienia fabryk, największe znaczenie miało przejście

do produkcji masowej i to prawie we wszystkich gałęziach przemysłu, przy czym umasowieniu podlegały już nie tylko dobra materialne, lecz także usługi takie jak rekreacja i wykształcenie pracujących ludzi.

Wzrost produkcji, niezbędny dla masowego wytwarzania towarów, realizowany był w różny sposób i stosownie do tego różne było znaczenie ekonomiczne poszczególnych wynalazków technicznych w przemyśle włókienniczym. Wykorzystanie ruchu obrotowego w konstrukcji maszyn pozwalało na ciągłą, nieprzerwaną ich pracę i w rezultacie skrócenie cyklu produkcji i przez to wzrost wydajności. Już Leonardo da Vinci w projektach konstrukcji swoich maszyn przewidywał ruch rotacyjny i uświadamiał swoim współczesnym zalety jego stosowania. Niejednokrotnie było możliwe połączenie dwóch oddzielnych dotąd operacji w jeden cykl technologiczny, jak na przykład przy skręciarkach „Lucca”, na których skręcano jedwab z jednoczesnym odbiorem na motak.

Kolejny sposób wzrostu produkcji polegał na przyspieszeniu cyklu wytwarzania poprzez zwiększenie szybkości maszyn, np. szybkości wrzecion przy przędzeniu. Jak wiemy opory tarcia rosną proporcjonalnie do kwadratu prędkości i odpowiednio do tego wzrasta zapotrzebowanie na moc i dlatego też ten sposób wzrostu wydajności napotykał naturalne, fizyczne ograniczenia. Jednakże wzrost szybkości obrotowej wrzecion w miarę upływu czasu stał się bardzo znaczny. Wrzeciona Arkwrighta z napędem wodnym miały obroty 3000 – 4000 na minutę a wrzeciona z lat sześćdziesiątych ubiegłego wieku osadzone na łożyskach rolkowych, miały 20000 obr./min. Wzrost szybkości wrzecion wymagał innego sposobu prowadzenia przędzy. Musiano zrezygnować z ciężkich skrzydełek, co stało się pierwszy raz możliwe po wynalezieniu, przez Franza Girardoni, wrzeciona kapturkowego. Było to w roku 1822 w miejscowości Unterwaltersdorf koło Wiednia.

Najbardziej skutecznym sposobem wzrostu wydajności była jednak koordynacja procesów produkcji, w której operacje jednostkowe przebiegały obok siebie równocześnie, ale pod nadzorem wyszkolonego pracownika. Nie łatwo było zrealizować takie współistnienie w czasie procesów technologicznych. Leonardo da Vinci również uwzględniał takie rozwiązania, o czym świadczą jego liczne rysunki. Równoczesne przędzenie dwóch i więcej nici pozostawało jednak długi czas nieosiągalnym ideałem. Wyczynu tego dokonała dopiero „przędzaca Joasia” w 1764 roku. Im wyższy był wzrost wydajności uzyskany dzięki nowemu wynalazkowi tym szybciej i szerzej wkraczał on do technologii. Czółenko Kaya umożliwiło dwukrotny wzrost produkcji, krosno taśmowe do jedwabiu 20-krotny a skręciarka jedwabiu 300-krotny. W 1785 roku Edmund Cartwright opracował krosno mechaniczne, które zwiększyło wydajność w tkactwie aż 40-krotnie.

Udoskonalona maszyna nie tylko zwiększała wydajność produkcji, ale także przyspieszała tworzenie dużych fabryk włókienniczych, ponieważ dopiero w dużym przedsiębiorstwie można było lepiej wykorzystać jej walory. Pierwsze fabryki miały często jeszcze umiarkowany, skromny rozmiar. W latach 1840 – 1860 mechaniczna przędzalnia bawełny w pełni rozwinięta, była w naszym

pojęciu, jeszcze bardzo małym zakładem. Jak podaje statystyk Ernest Engel; na przykład średnia liczba wrzecion w saksońskich przędzalniach bawełny w roku 1839 wynosiła 4200. W tych latach również we Francji i w Austrii istniały średniej wielkości fabryki a część z nich napędzana była jeszcze kieratami konnymi i wiatrakami. Jednakże już od początku istniały znaczące wyjątki. Przędzalnia bawełny w Puttendorf koło Wiednia, założona w 1820 roku i licząca 28000 wrzecion, była wówczas największa na świecie. Arkwright także posiadał kilka dużych już wówczas zakładów. Richard Lenoir zarządzał w roku 1808 we Francji 39-cioma fabrykami bawełny zatrudniając w nich 14000 pracowników. Zdumiewające jest jak duże były skręcalnie jedwabiu jeszcze przed pojawieniem się pierwszych fabryk bawełnianych. Zakłady jedwabnicze Von der Leyena w Krefeld zatrudniały w połowie XVIII wieku już 2000 robotników.

Następstwem istnienia fabryk i wzrostu wydajności było tak niezwykle potanie wyrobów przemysłowych, że doprowadziło ono do masowej konsumpcji na skalę niespotykaną wcześniej w historii. Wielu „lordów bawełnianych” stało się niezwykle bogatymi, a część ich zysków szła na dalsze powiększanie fabryk i ich rozszerzanie się na kontynencie europejskim i w USA.

Położenie socjalne robotników, zmieniające się wraz z rozwojem fabryk, generalnie ulegało poprawie. Jednakże jest osobliwym zjawiskiem to, że ekonomiczne skutki nowego systemu organizacji pracy nie prowadziły w oczekiwanym zakresie do poprawy warunków życia robotnikom a więc tym, którzy byli wykonawcami i reprezentantami tego systemu. Różnie były oceniane stosunki społeczne ukształtowane przez powstałe fabryki. Można to wyjaśnić w ten sposób, że skąpe są źródła statystyczne z tamtych lat a ówczesne doniesienia i informacje są często celowo zniekształcone przez ich autorów tzn. są przesadne w obukierunkach. Dotyczy to także dokumentów urzędowych, które niejednokrotnie uogólniały pojedyncze jaskrawe przypadki. Na przykład świadomie idealizowano sytuację robotników rolnych, ponieważ właściciele ziemscy zainteresowani byli wykazywaniem niskich wynagrodzeń. Wyższe zarobki w fabrykach powodowały ucieczkę ludności wiejskiej do miejsc, w których powstały fabryki. Miejsca te w wyniku nadmiernego nagromadzenia ludności przekształcały się w bardzo szybko rosnące skupiska zła o niewyobrażalnej dla nas dzisiaj skali. Jednakże sytuacja ekonomiczna ludności wiejskiej przed nastaniem ery fabryk była znacząco gorsza. W Szkocji mieszkał pewien robotnik rolny w chacie bez okien wykonanej z bloków torfowych, w której jedyne umeblowanie stanowił żelazny kocioł do gotowania zawieszony nad otwartym ogniskiem.

Podobnie niedostateczne, jak warunki mieszkaniowe ludności w angielskich miastach przemysłowych, były także warunki sanitarne w pierwszych fabrykach. Nie uważano na czystość i nie zmniejszano wydzielania pyłu w miejscu pracy. Aby utrzymać temperaturę powietrza właściwą dla procesu przędzenia, okna przędzalni pozostawały cały czas zamknięte a wietrzenie było zabronione pod groźbą kary. Raport lekarski z roku 1784 powstały w związku z epidemią gorączki panującej wśród robotników w przędzalni bawełny w Lancashire donosił: „Fabryki

bawełniane są dużymi budynkami, ale tak skonstruowanymi, że pozwalają one zatrudnić bardzo dużą liczbę osób. Aby nie tracić przestrzeni, poszczególne piętra są budowane tak nisko, jak tylko to jest możliwe. Pomieszczenia często przepełnione są maszynami, które wymagają znacznych ilości oleju, aby ułatwić ich funkcjonowanie. Do tego stale wydziela się ogromna ilość kurzu bawełnianego, który gromadzi się na oleju, ogrzewa w wyniku tarcia i wydziela ostry, odurzający smród”. Wietrzenie fabryk stało się powszechne dopiero po 1842 roku.

Niedostateczne, złe warunki życia i pracy robotników nie wszędzie były koniecznie związane z istnieniem fabryk. Świadczyły o tym pierwsze przędzalnie bawełny w Stanach Zjednoczonych, gdzie dzięki dążeniom pionierów przemysłowych, szczególnie Samuela Slatera, to zło, w takich samych warunkach technicznych, nigdy nie miało miejsca. Świadcstwo temu daje Karol Dickens, który po swojej podróży do Ameryki w roku 1842, tak pisał: „Wszystkie te dziewczęta (przędki) są dobrze, schludnie i nadzwyczaj czysto ubrane. Mogę zapewnić, że wśród dużej liczby robotników, których widziałem w różnych fabrykach, nie spotkałem żadnej twarzy, której widok zrobiłby na mnie przykre wrażenie. Żadna młoda dziewczyna wiedząc, że musi żyć z pracy swoich rąk, nie wyrażała życzenia, aby być zatrudnioną w inny sposób.... Wiele z tych warunków, które w naszych fabrykach od wielu lat negatywnie skutkują, są tutaj zupełnie nieobecne”.

Wśród tego co złe, zatrudnienie dzieci w fabrykach, według dzisiejszego poglądu, była sprawą najbardziej przykrą. Jednakże praca dzieci nie była po raz pierwszy wykorzystana w fabrykach włókienniczych, lecz występowała tutaj w szczególnie frapującym kształcie. Jeszcze zanim pojawiły się fabryki, wykorzystywano powszechnie siłę roboczą dzieci. Panował pogląd, że dzieci są do pracy i muszą zarobić na swój chleb i to często już od trzeciego a najpóźniej od piątego czy szóstego roku życia. Wprowadzenie maszyn uczyniło tylko dodatkową możliwość zatrudniania dzieci. Obawiano się, że bez pracy w fabrykach dzieci byłyby źle ukształtowane pod względem fizycznym i zdeprawowane moralnie.

Szwajcarski pedagog i pisarz Johann Heinrich Pestalozzi wyznawał zasadę, że biedne dzieci: „dla ubóstwa muszą być wychowane”. Uważał, że dzieci byłyby niezadowolone i nieszczęśliwe, jeżeli zaoferowanoby im w zakładach wychowawczych inne warunki jak te, w których one jako dorośli żyć będą. W roku 1775 Pestalozzi urządził w Brugg (kanton Arrau) zakład wychowawczy, „Neuhof”, w którym wraz z dziećmi prowadził przy wsparciu rządu w Bernie gospodarstwo rolne zatrudniając sześciolatek dzieci przy zgrzebleniu, przędzeniu i tkaniu.

Tak mało argumentów znajdowało ówczesne społeczeństwo przeciwko pracy dzieci, że fabrykanci z Manchesteru w 1788 roku dla ochrony swojego przemysłu przed towarami Towarzystwa Wschodnioindyjskiego, zatrudniali dużą liczbę dzieci, które we wczesnym okresie życia same musiały się utrzymać. W Anglii i w Szwajcarii uregulowano na początku XIX wieku sprawę zatrudniania dzieci, ale nie ze względów zdrowotnych, lecz z powodu niemożliwości pogodzenia pracy w fabryce z ich obowiązkiem edukacji szkolnej. W 1833 roku rząd angielski zakazał

pracy dzieciom w wieku poniżej lat dziewięciu oraz wprowadził obowiązek nauki szkolnej w wymiarze dwóch godzin dziennie.

Maszyna nie zawsze ułatwiała pracę dzieciom i dorosłym, ale często także czyniła pracę bardziej uciążliwą jak miało to miejsce w przypadku krosien taśmowych i maszyn do nawlekania w hafciarstwie. Wynalazca nawlekarki podobno opowiadał, że często był świadkiem, jak „dzieci w wieku 6 – 10 lat siedziały pod warsztatem, przy złym oświetleniu, w zgarbionej pozycji i godzinami wykonywały otępiającą, szkodliwą dla ciała i duszy pracę, nawlekając igły do haftowania dla swojego ojca albo starszych braci”. Obserwacje te zaowocowały w roku 1890 konstrukcją nawlekarki i w dziesięć lat później już 6500 egzemplarzy tych maszyn pracowało w przemyśle hafciarskim.

Przeciwnicy fabryk twierdzili, że to maszyna była odpowiedzialna za zatrudnienie kobiet a ponadto czyniła pracę bardziej monotonna i nudną. W rzeczywistości było trochę inaczej, bo to właśnie maszyna pozwoliła mężczyznom włamać się do ukształtowanego przez tysiąclecia rezerwatu zawodów włókienniczych, w którym wyłącznie kobiety były zatrudnione jako prządki i tkaczki. Takie maszyny jak: zgrzeblarki, przędzarki wózkowe (selfaktory), krosna żakardowe, były obsługiwane bez wyjątku tylko przez mężczyzn. Nie można natomiast poważnie twierdzić, że obsługa np. przędzarki obrączkowej była dla kobiety bardziej monotonna niż praca z wrzecionem ręcznym, że praca na krośnie mechanicznym była nudniejsza jak praca na krośnie ręcznym. Przecież przed wynalezieniem przędzarki i krosna z napędem, ciągła praca kobiet przy przędzeniu i tkaniu również była wyczerpująca. Kosz z wełną i wrzeciono wkładano do grobu greckiej pani domu jako jej symbol.

Wraz z fabryką pojawiła się troska pracodawcy o pomyślność jego pracowników i to w szczególności w okresie ich choroby. W czasach wspólnot cechowych byli mistrz i czeladnik, których zmienne koleje życia pozostawały bez żadnej ochrony. Nowy kształt gospodarki i stosunków społecznych, które ukształtowały się wraz z istnieniem fabryk i skupienie ludzi wokół przedsiębiorstwa, nie przewidywał w tym względzie na początku jeszcze żadnych zmian. Realizacja różnorodnych wymagań socjalnych społeczeństwa, pozostawała ciągle jeszcze sprawą pokoleniową. Jest zatem zdumiewające, co już w roku 1781 Jeremias Guellich autor książki zatytułowanej „Kompletny podręcznik barwienia i bielenia” pisał w tym temacie. Jako konieczny warunek założenia każdej nowej fabryki wymienia on utworzenie kasy chorych i kasy oszczędnościowej. Uważał on, że pracownikowi należy z każdej dniówki potrącić jednego grajcara i wpłacić go do kasy. Jeden z najstarszych robotników zapisuje to w specjalnej księdze. Na koniec roku pracodawca odkłada do kasy tyle samo, co robotnik albo wypłaca za wszystkie miesiące robotnikowi całą dniówkę albo jej połowę za każdy przepracowany dzień. To uregulowanie było jednakże bardzo rzadko w fabrykach stosowane, ponieważ – jak twierdzi Guellich – zarówno fabrykant jak i robotnik widzieli w tym zaledwie datek ofiarny.

4. Społeczny opór przeciwko maszynom i istnieniu fabryk.

Fabryka i maszyna są całkiem odrębnymi kategoriami a maszyny istniały już dużo wcześniej przed pojawieniem się fabryk. Jednakże istnieje między fabryką i maszyną ściślejsza zależność. To maszyna przyniosła pierwszej fabryce sukces gospodarczy i stała się jej symbolem. To przeciwko maszynie skierowane były agresywne zachowania „burzycieli maszyn”, przy czym nie każda maszyna natrafiała na jednakowy sprzeciw. Dlaczego ludzie niszczyli przędzarki a nie maszyny do szycia? Dlaczego przeciwni byli krosnom mechanicznym a nie krosnom ręcznym? Ludzie po prostu uważali pewne maszyny za szkodliwe a inne za pożyteczne. „Koło wodne uznawano za pożyteczne a maszynę parową za złą, chociaż oba urządzenia wyświadczały ludziom przysługę” – pisał w roku 1827 mieszkający w Bazylei przyrodnik i technolog Christoph Bernoulli. I dalej: „powinno się burzyć mosty, żeby każdy potrzebował żeglarza i zburzyć drogi, żeby wszystkie towary nosić musieli ludzie”. Jego dowcipne wywody przemawiające na korzyść fabryki kierowały się zasadniczo przeciwko gwałtownym polemikom Simonda de Sismondi - wspaniałego ekonomisty mieszkającego w Genewie.

Kwestia sporna, które skutki postępu technicznego były dla robotników i całej gospodarki pożyteczne a które bardziej szkodliwe, nie została rozstrzygnięta. Nie był również rozstrzygającym widoczny już wówczas statystyczny dowód, z którego wynikało, że to dzięki fabryce żyło o wiele więcej ludzi i to żyło o wiele lepiej niż ich przodkowie. Wynikało to z faktu, że skutki postępu technicznego należało rozpatrywać kompleksowo a nie w oderwaniu od takich ważnych czynników jak na przykład zwiększenie liczby ludności, przyrost handlu, rozwój komunikacji itp. Wszędzie tam, gdzie maszyna przyczyniała się tylko do wzrostu wydajności albo nie zmniejszała wysiłku pracy, natrafiała ona na gwałtowny nieraz opór. Akceptowane były na przykład maszyny do mielenia zboża, ale już nie zyskała uznania pierwsza wersja przędzarki wózkowej, która stale uderzała w kolana robotnika doprowadzając do deformacji kości zwanej „kolanem przędzalnika”. Nawet urzędowo zakazane były niektóre czysto rzemieślnicze metody zwiększające wydajność i to na długo przed pojawieniem się fabryk, na przykład w drugiej połowie XIII wieku zakazano w skręcalniach jedwabiu w Paryżu pracować jednocześnie dwoma ręcznymi wrzecionami. Najbardziej znanym wśród wczesnych urzędowych zakazów był zakaz magistratu gdańskiego z roku 1580 dotyczący krosna do taśm. Wynalazca tego krosna podobno powinien zostać utopiony albo spalony razem ze swoim krosnem. Wiadomość na ten temat, która została opublikowana w Wenecji w roku 1636 nie potwierdza tego jednoznacznie.

Pierwsze pewne doniesienia o krośnie tasiemkarskim pochodzą z Holandii. Wynalazcą tzw. „krosna holenderskiego”, (ang. „Dutch Loom”) albo „krosna z napędem” (ang. „Engine Loom”) był William Dircxz van Sonnevelt, który w roku

1604 w Lejdzie skonstruował takie krosno na 12 taśm. Zstępowało ono pracę dzieci przy wąskim krośnie, ale musiało być obsługiwane przez dorosłego mężczyznę, ponieważ przekładnia wymagała dużej siły. Trzy krosna Dircxza zakupiła już w roku 1604 pewna firma w Lejdzie za 550 guldenów i wypożyczyła trzy kolejne egzemplarze tej maszyny. W ośmiu innych zakładach w Holandii, które posiadały krosna wąskie, maszyna nie znalazła uznania i na przykład w Brugii spalono publicznie takie krosno, podczas gdy w Lejdzie w roku 1610 pracowało już 40 tych krosien.

W roku 1674 maszyna ta trafiła do Anglii gdzie tkacze silnie, ale bezskutecznie, protestowali przed jej wprowadzeniem. W roku następnym doszło do rewolucji tkaczy, którzy spalili takie krosna na ulicach Londynu. Urzędowy dokument pochodzący z tego okresu stwierdzał: „Krosna z napędem dają z siebie równie dobrą pracę jak krosna pojedyncze ... i kiedy one będą wykorzystane, mogą zatrudnić więcej biednych mężczyzn, kobiet i dzieci niż krosno pojedyncze. Ponadto wytwarza w Holandii i we Francji jeden mężczyzna w dwa dni 12 taśm o długości 432 yardy każda, tak dobrych, jak trzech lub czterech mężczyzn w dwa dni na krosnach wąskich.... Że z tych samych powodów, dla których tkacz krosna wąskiego narzeka na krosno z napędem, wielu egoistycznych i zawistnych ludzi narzeka na maszyny takie jak: młyny i tartaki wodne, maszyny do obróbki żelaza, pługi, prasy i dźwigi i na wiele innych potrzebnych dochodowych wynalazków, które teraz w Anglii będą używane”. Dopiero wynalazek Kaya opatentowany w 1745 roku umożliwił wykorzystanie w krośnie tasiemkarskim napędu wodnego i znacznie ułatwił obsługę tej maszyny.

Podobnie przychylne nastawienie do maszyn wykazywały już w wieku XIV w północnych Włoszech urzędy miejskie, które z otwartymi ramionami przyjmowały uciekinierów z Lucca i obdarowywały ich licznymi przywilejami ze względu na ich umiejętność skręcania jedwabiu. Natomiast rada miejska w Aachen w roku 1412 zakazała Walterowi Kessingerowi wytwarzanie kołowrotek do przędzenia i skręcania..., „ponieważ przez to wielu ludzi musiałoby zostać bez chleba”. Dopiero w roku 1599 urzędy zrozumiały, że spadającemu poziomowi handlu jedwabiem mogłoby skutecznie zapobiec... „budowanie i urządzenie skręcalni kołowrotowych”.

W Anglii uruchomienie skręcalni jedwabiu skutkowało w roku 1737 buntem chałupniczek, które wytwarzały lamówki do obszywania guzików w Macklesfield koło Derby. Rewolta doprowadziła najpierw do aresztowania a potem do siłowego uwolnienia zbuntowanych kobiet. W Bazylei w dniu 21 lipca 1751 roku opublikowano, że „pewien biedny tkacz pończoch z kilkoma kobietami z fabryki Hieronima Marti, wybił szybę i zabrał ze sobą wszystkie maszyny”. Christoph Bernuolli w roku 1827 zauważył, że bazylejski związek tkaczy przed 200 laty skierował petycję przeciwko wprowadzeniu krosna z napędem wodnym. „Wynalazek uczyni wszystkich tkaczy biednymi, zrujnuje tę grupę zawodową i pozbawi fiskusa dotychczasowych dochodów: jest to bezduszne i niechrześcijańskie a zarobek wyraźnie się zmniejszy”. Warto w tym miejscu

zauważyć, że wówczas z krosien żyło może dwadzieścia rodzin, podczas gdy w roku 1827 w następstwie wprowadzenia krosna pasmanteryjnego już 2000 rodzin utrzymywało się z tego przemysłu.

W Anglii bunt robotników skierowany był głównie przeciw krosnu mechanicznemu i w mniejszym stopniu przeciw przędzarce. Według protokołów asesora sądowego z Lancaster, jesienią roku 1773 miały miejsce mniejsze i większe powstania, w czasie których zniszczono: 60 przędzarek, 31 zgrzeblarek i 23 skręcarki. Do tego doszły jeszcze liczne w tym czasie podpalenia przędzalń w Preston, Oldham i Bolton. Za złą sytuację życiową tkaczy winne były panujące wówczas powszechnie stosunki społeczne a nie nowopowstałe fabryki. Liczne zniszczenia maszyn i fabryk wystąpiły w Anglii w latach 1811-1813 przez luddystów. Były to zorganizowane i zamaskowane bandy nazwane tak od ich herszta Neda Ludda. Większość społeczeństwa sympatyzowała z luddystami a także lord George Byron w swojej słynnej mowie w Izbie Lordów stanął po stronie buntowników. Liczne procesy sądowe zakończone wykonaniem kary śmierci albo nakazem deportacji, zakończyły w roku 1813 te bunty. Jednakże już w 1816 roku powtórzyły się kolejne powstania, które tym razem, pomimo drakońskich środków karnych, doprowadziły do poprawy sytuacji ekonomicznej robotników.

W Szwajcarii w dniu 22 listopada 1832 roku podpalono w Uster przędzalnię bawełny, przy czym ten przypadek miał również w tle podłoże polityczne. Opinia publiczna zmanifestowała się tutaj już wcześniej w postaci petycji przeciw wprowadzeniu krosien mechanicznych. Sprzeciw ten był dla ludzi ważniejszy niż wolność rzemiosła ustanowiona w konstytucji szwajcarskiej z roku 1830. Ludzie wówczas sądzili, że: „wolność dla rzemieślnika jest wolnością do tkania, którą straci, jeżeli nikt mu nie da pracy”. Do największych powstań włókienników należały: powstania tkaczy w Lionie (1831), drukarzy perkalu w Pradze (1844) oraz tkaczy lnu na Śląsku w roku 1844.

Na początku XIX wieku panował jeszcze powszechny lęk przed krosnem mechanicznym. Nawet konstruktor maszyn i przędzalnik bawełny Hans Caspar Escher z Zurychu, który w roku 1805 założył słynną firmę maszynową Escher Wyss & Corp., tak informował po odwiedzeniu w roku 1814 fabryk w Anglii i Szkocji: „Pewna liczba mechanicznych tkalni przeraziła mnie i pozwoliła obawiać się, że my także musimy takie maszyny uruchomić jeżeli chcemy skutecznie konkurować z Anglikami. Na szczęście krosno to jest przydatne tylko dla zwykłych tkanin. ... Każde krosno dostarcza dziennie 10 – 14 jardów tkaniny, przy czym dwa krosna pilnowane są przez dziecko za jednego guldena”. W związku z tą wypowiedzią Eschera należy stwierdzić, że w Anglii krosna mechaniczne przez długi czas nie wyparły krosien ręcznych, lecz rozpowszechniały się obok nich. W roku 1830 było tam jeszcze tyle samo krosien ręcznych, co przed dziesięcioma laty, przy czym liczba krosien mechanicznych wzrosła w tym okresie z 14000 do 55000.

W Niemczech bieda tkaczy w żadnym wypadku nie była związana z istnieniem krosna mechanicznego, których liczba w całym Niemieckim Związku Celnym

w 1861 roku wynosiła zaledwie 350 sztuk, podczas gdy liczba krosien ręcznych była imponująca tj. 120278 sztuk. Także w przemyśle wełnianym krosno mechaniczne nie zrujnowało producentów sukna a w Szwajcarii krosna ręczne istniały nadzwyczaj długo w przemyśle jedwabniczym. Całkowita zmiana poglądu na system fabryki i maszynę nastąpiła w klasie robotniczej dopiero w drugiej połowie XIX wieku.

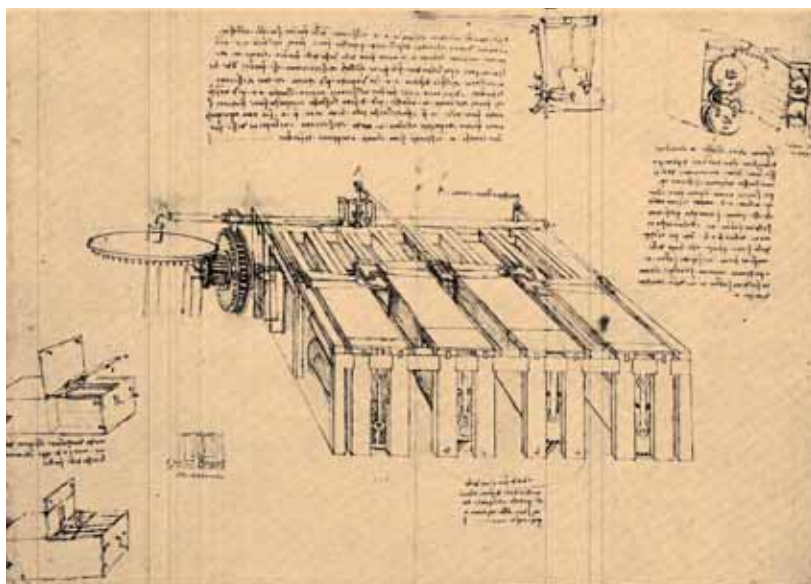
5. Leonardo da Vinci – pionier mechanizacji.

Leonardo da Vinci, (ur. 15 kwietnia 1452 r. w Vinci we Włoszech, zm. 2 maja 1519 r. w Clos Lucé we Francji) – włoski, renesansowy malarz, architekt, filozof, muzyk, poeta, odkrywca, matematyk, mechanik, anatom, geolog. Jako inżynier, Leonardo tworzył projekty wyprzedzające jego czas, opracowując koncepcję helikoptera, czołgu, wykorzystania podstaw tektoniki płyt, podwójnego kadłuba łodzi i wiele innych innowacji. Względnie mała liczba jego pomysłów została wcielona w życie za jego czasów. Niektóre z jego pomysłów, takie jak automatyczna nawijarka do szpul, czy maszyna do sprawdzania wytrzymałości drutu na rozciąganie, weszły do świata techniki bez większego rozgłosu. Leonardo da Vinci wykonał znacznie więcej projektów technicznych, aniżeli prac artystycznych, co wskazuje na to, iż inżynieria była niezmiernie ważną dziedziną jego zainteresowań. Projektował młyny, maszyny dla włókiennictwa oraz silniki napędzane energią wody. Tworzył także plany jak drążyć tunele przez góry, demonstrował jak podnosić wielkie ciężary używając dźwigni i wyciągów.

Leonardo da Vinci w pracy twórczej kierował się praktycznym wykorzystaniem swoich wynalazków i dlatego też niezliczone techniczne rysunki, które zawarł on w „Kodeksie Atlantyckim”, nie są wyłącznie rezultatem jego bogatej fantazji i proroczej wyobraźni. Świadczy o tym najlepiej zapis uczyniony przez niego przy projekcie igłowarki: „Stukrotnie w godzinę każde 400 igieł czyni 40000 na godzinę a w 12 godzin 480000. Ale powiedzmy 4000 igieł, co odpowiada 10 aparatom, po 5 soldów za każde 1000 igieł, przynosi 20000 soldów to jest w sumie 1000 lirów na dzień i jeżeli pracuje się 20 dni w miesiącu, czyni to w roku 60000 dukatów”. To, że realizacja tego wynalazku była dla niego możliwa, wynika z dalszej uwagi: „Jutro rano 2 stycznia 1496 roku, będę czynił próby z szerokim rzemieniem”.

Także inne jego projekty maszyn włókienniczych miały konkretnie wyznaczony cel. Oszczędność czasu pracy była dla niego pierwszoplanowa i dlatego świadomie w projektach wykorzystywał ruch obrotowy elementów maszyn, który pozwalał wyspecjalizować, zwielokrotnić i przyśpieszyć działanie całej maszyny. Tak skonstruowane, wyspecjalizowane i mechanicznie poruszane narzędzia, mogły skutecznie zastąpić pracę rąk rzemieślnika. Przykładem na to są projekty postrzygarki do sukna, w których wyraźnie można zaobserwować jak kolejne rysunki Leonarda coraz bardziej oddalają się od narzędzi ręcznych.

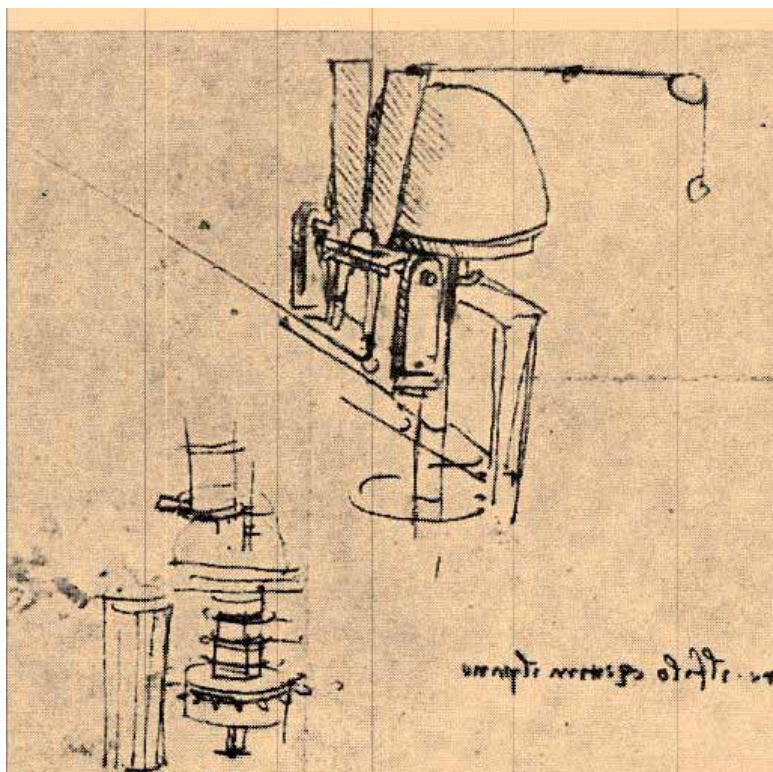
W pierwszych rysunkach jako element tnący zachowane były, powszechnie wówczas stosowane, nożyce sprężynowe, ale uruchamiane nie ręką, lecz sznurkiem



Rys. 1. Postrzygarka do sukna

z sukna. Leonardo pisał przy tym: „Czapki obniżają się a nożyczki są nieruchome tylko obracają się wokół poprzecznych czopów. Nożyczki działają stycznie do sukna z rosnącym stale nachyleniem, przy czym czapka powoli obrotowo zmienia swoje położenie”. Także to urządzenie projektował on jako wielostanowiskowe (Rys.2.).

Najwyraźniej widać dążenia Leonarda da Vinci do oszczędności czasu, poprzez zwielokrotnienie pracujących elementów, w szczególnie troskliwie opracowanych projektach dla powroźnictwa. Koło linowe z trzema poruszonymi równocześnie



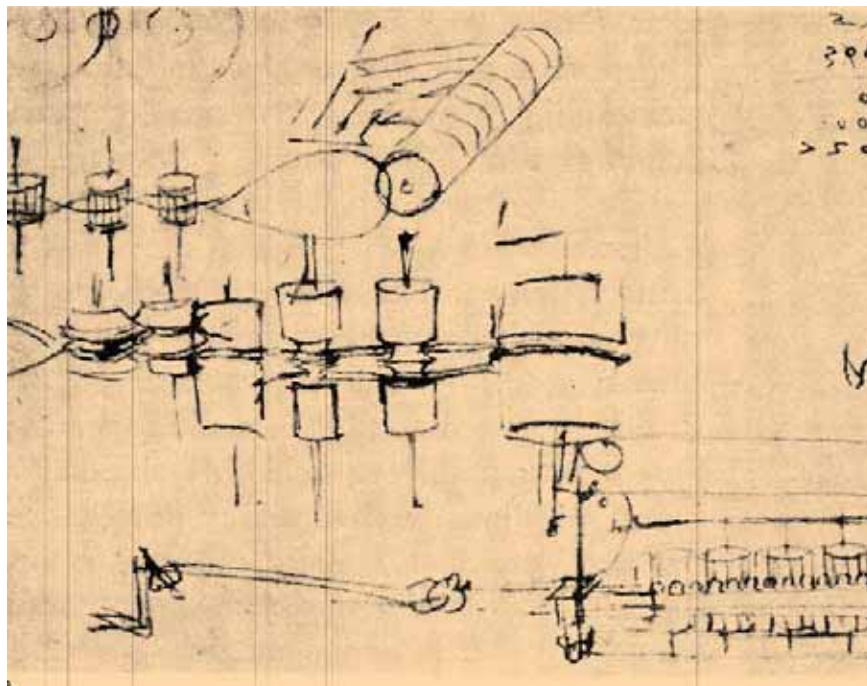
Rys. 2. Postrzygarka do czapek

i dźwignią, podczas gdy sukno przesuwano się samoczynnie. W następnych rysunkach Leonardo przewidywał postrzyganie jednocześnie kilku (od 4 do 6) tkanin oraz zastąpił nożyczki dwoma płaskownikami uruchamianymi jednym kołem napędowym (Rys.1.). Interesujące są też projekty strzyżenia półkuliście uformowanych czapek wykonanych

haczykami skręcarki było wówczas nowością, ponieważ koło z jednym haczykiem było już znane. W innym projekcie Leonardo poszedł jeszcze dalej i opracował urządzenie do jednoczesnego skręcania co najmniej 15 lin. Wiele rysunków Leonarda dotyczących skręcarek świadczy o dokładnej znajomości skręcarek jedwabiu budowanych w Lucca. Napęd wrzecion w tych maszynach stanowiły obciążone skórą drewniane segmenty o przekroju kwadratowym. Leonardo da Vinci starał się ulepszyć ten napęd i wykorzystał w tym

celu rzemień albo sznur przenoszący napęd z bębna na poszczególne wrzeciona (Rys.3.).

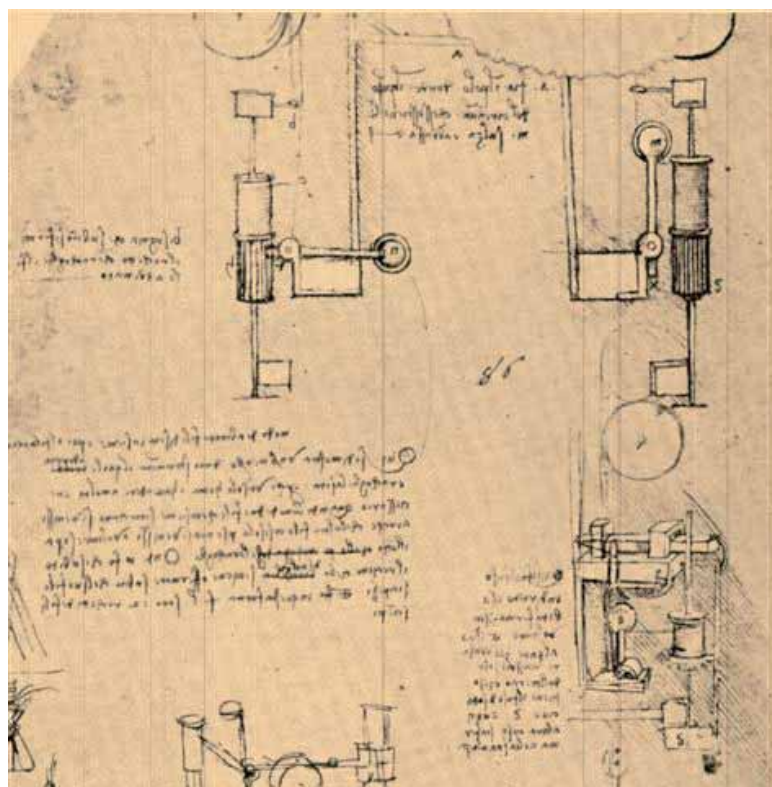
Leonardo zaprojektował także czujniki nitek, które przewidywał przy zdwajarkach dla skręcalni jedwabiu. Rysunki te są bardzo różnorodne i często dość skomplikowane. Obie zdwajane nici poprowadzone są przez rolki albo oczka,



Rys. 3. Napęd wrzecion

które znajdują się na uchylniej dźwigni z odpowiednio dobranymi ciężarkami. Zrywa się nitka, opada dźwignia a jej ramię zatrzymuje napęd wrzeciona. Leonardo przy tym rysunku (Rys.4.) zanotował co następuje: „Tutaj przedstawiłem człon maszyny, która jedwab zdwaja i nawija. Ponieważ człowiek ma do obsługi wiele takich członów, konieczne jest, kiedy jedna z dwóch nici, które mają być razem skręcone, zerwie się, aby ta druga, która teraz jest sama, nie odwijiała się. Dlatego sprawiłem, że kiedy nieć się zerwie, aby napęd, który ją z pierwszej szpuli odwija, natychmiast wyłączyć”. Tą nowością uzyskiwał Leonardo oszczędność czasu przez skrócenie przerw w pracy maszyny i poprawę jakości produkcji. Możliwa stałaby się także obsługa większej liczby wrzecion przez jednego robotnika.

Leonardo da Vinci dążył do tworzenia rzeczy doskonałych i prowadził bardzo szczegółowe notatki, zapisując nie tylko spostrzeżenia naukowe i artystyczne, ale także osobiste przemyslenia,



Rys. 4. Czujnik zrywu nitek

obliczenia i listy. Po śmierci Leonarda da Vinci pod koniec XVI wieku notatki te usystematyzowano w formie dziewięciu kodeksów, dwunastu manuskryptów i dwóch traktatów. Do dziś przetrwało 7000 stron jego notatników z rysunkami, szkicami naukowymi i notatkami. Większość znajduje się w publicznych zbiorach, część zajmuje miejsce w prywatnych kolekcjach. Najbardziej znaną pozycją jest „Kodeks Leicester”, którego nazwę w 1980 roku zmieniono na „Kodeks Hammera”, kupiony w 1994 r. przez Billa Gatesa za sumę 30,8 miliona dolarów. Kodeks został najdroższą książką w historii.

Dla włókiennictwa doniosłe znaczenie ma „Kodeks Atlantycki” – największy zbiór notatek mistrza, który powstał w latach 1478-1518. Kodeks znajduje się w Bibliotece Ambrosiana w Mediolanie. Zbiór został zestawiony pod koniec XVI wieku przez rzeźbiarza i bibliofila, Pompea Leoni. Kodeks na 1119 stronach zawiera 1750 rysunków Leonarda i informacje z różnych dziedzin nauki, m.in.: matematyki, geometrii, astronomii, botaniki, zoologii.

Wynalazki Leonarda da Vinci są sprzed ery patentów, dlatego nie można z całą pewnością stwierdzić jak wiele z jego wynalazków weszło do użytku wywierając wpływ na życie wielu ludzi. Głównie wynikało to z ograniczeń technicznych epoki, w której on żył. Leonardo prezentował nowoczesne podejście naukowe do metalurgii i inżynierii, które w czasach renesansu były dziedzinami młodymi. Notatki Leonarda zawierały liczne opisy eksperymentów i wynikających z nich odkryć. Za życia Leonarda były znane tylko małej grupie artystów i kolekcjonerów sztuki, z których żaden nie miał pojęcia o nauce. Nikt nie znał koncepcji Leonarda aż do czasu, gdy w XVII wieku Isaak Newton, Gottfried Wilhelm Leibniz, Pierre de Fermat i Christiaan Huygens odkryli je na nowo a konstruktorzy maszyn włókienniczych wykorzystali je w swoich projektach. Na przykład sposób przeniesienia napędu z bębna na poszczególne wrzeciona znajdujemy w wieku XVIII w skrzecarkach Diderota i przędzarkach Arkwrighta. Był to znaczący krok w procesie mechanizacji przemysłu włókienniczego. Maszyny te zainstalowane później i ulepszone w nowopowstałych fabrykach włókienniczych, przyczyniły się istotnie do sukcesu ekonomicznego tych fabryk.

6. Kalendarium lat 1700 – 1900.

1712 – Thomas Newcomen patentuje atmosferyczny silnik parowy.

1717 – Thomas Lombe zakłada w Derby skrzecalnię jedwabiu.

1733 – John Kay patentuje „latające czółenko”.

1738 – Lewis Paul i John Wyatt odbierają patent na wałki rozciągowe i układ: „skrzydełko-cewka” niedoprzędzarki.

1743 – Paul i Wyatt otwierają przędzalnię w Northampton. Posiadała 5 maszyn i łącznie 50 wrzecion. Działała do 1764 roku.

1745 – John Kay uzyskuje patent na napęd wodny do krosna taśmowego.

1748 – Lewis Paul i Daniel Bourn patentują zgrzeblarkę.

- 1754 – John Kay ulepsza zgrzeblarkę czyniąc kolejny krok w mechanizacji przemysłu bawełnianego.
- 1760 – Robert Kay (starszy syn Johna) montuje przy krośnie wyrzutnie na trzy czółenka zawierające wątek w różnym kolorze.
- 1763 – James Watt modernizuje silnik Newcomena.
- 1764 – Thomas Highs buduje „przędzącą Joasię” .
- 1767 – James Hargreaves udoskonala „przędzącą Joasię” a Thomas Highs buduje przędzarkę i wyposaża ją w wałki rozciągowe. Richard Arkwright kradnie ten pomysł.
- 1769 – Richard Arkwright patentuje przędzarkę z napędem wodnym („water frame”).
- 1771 - Arkwright, Needs i Strutt otwierają fabrykę bawełnianą napędzaną wodą nad rzeką Drewent (Derbyshire) i zatrudniają 300 pracowników. Jest to pierwsza na świecie przędzalnia mechaniczna.
- 1773 – Manchester liczy 22500 mieszkańców.
- 1774 – Matthew Boulton i James Watt otwierają fabrykę silników parowych w Soho (Birmingham). Robert i Thomas Barber z Bilborough (Nottinghamshire), odbierają patent na napęd krosna.
- 1778 – Joseph Bramah wynajduje ubikację wodną. Popularne dzisiaj WC („water closet“).
- 1779 – Samuel Crompton buduje przędzarkę własnego pomysłu, ale wyposażoną w wałki rozciągowe Arkwrighta. Robotnik mógł teraz obsługiwać więcej wrzecion i wytwarzać cieńszą przędzę. Jedediah Strutt otwiera przędzalnię bawełny w Millbrook (Belper).
- 1780 – Liczba mieszkańców Anglii i Walii wynosi 7,5 miliona.
- 1783 – Samuel Slater rozpoczyna naukę zawodu w zakładach Strutta w Belper. Później wyjedzie do Ameryki gdzie wykorzysta swoje doświadczenie w przędzalnictwie bawełny.
- 1785 – Pierwszy raz zastosowano silnik parowy Jamesa Watta do napędu maszyn w zakładzie bawełnianym. Pastor Edmund Cartwright patentuje krosno mechaniczne. Francuski chemik Claude Louis Berthollet rozpoczyna bielenie bawełny przy pomocy chloru.
- 1786 – Arkwright próbuje uruchomić (bez sukcesu) silnik parowy Newcomena w swoim zakładzie w Miller Street (Manchester). Cartwright patentuje ulepszona wersję krosna mechanicznego.
- 1787 – Cartwright otwiera tkalnię w Doncaster. Przez pierwsze dwa lat tkalnia ma dosłownie „byczy napęd” (kierat obracany przez byka) a następnie otrzymuje napęd parowy. Osiemnaście krosien wytwarza tutaj tkaniny bawełniane.
- 1788 – Szacuje się, że w fabrykach bawełnianych w Manchester zatrudnionych jest łącznie 159000 mężczyzn, 90000 kobiet i tylko 101 dzieci.
- 1789 – Drinkwater instaluje silnik parowy w swojej przędzalni w Manchester. Chrystian Fletcher prowadzi bunt na Bounty.

- 1790 – W Ameryce rozpoczyna się produkcja bawełny a Samuel Slater uruchamia w Pawtucket swój pierwszy zakład. Nazywany jest on ojcem amerykańskiej rewolucji przemysłowej.
- 1793 – Amerykanin Eli Whitney buduje maszynę do oddzielania nasion bawełny od włókna i dzięki temu możliwy staje się wzrost eksportu bawełny z USA do Anglii.
- 1797 – Henry Maudslay konstruuje tokarkę śrubową.
- 1799 – William Pitt Młodszy (brytyjski premier w latach 1783 – 1801) wprowadza podatek dochodowy. W Manchester kuchni zaczynają wydawać zupę dla biednych. Zamieszkuje w nim już 75000 mieszkańców.
- 1800 – Aleksander Volta prezentuj swoje ogniwo - pierwszą baterię elektryczną.
- 1801 – W Manchester mieszka już 85000 ludzi. Przerób surowej bawełny wzrasta do 54 milionów funtów, to jest 10 razy więcej niż w roku 1780.
- 1802 – Richard Trevithick buduje pierwszą wysokociśnieniową maszynę parową.
- 1803 – Wełna i bawełna mają największy udział w całkowitym eksporcie Wielkiej Brytanii.
- 1805 - Joseph Marie Jacquard doskonali krosno przez skonstruowanie nowego urządzenia przesmykowego, znanego dziś jako maszyna Jacquarda, do wielowzorzystego i wielobarwnego tkania.
- 1807 – W Anglii zniesiono niewolnictwo. William Cockerill otwiera w Leeds fabrykę maszyn przędzalniczych.
- 1811 – Konsumpcja surowej bawełny wynosi teraz 90 milionów funtów. Podwoiła się w ciągu 10 lat. Uruchomiono pierwszą kolej parową w Middleton Colliery (Leeds). Wykorzystano lokomotywę parową Johna Blenkinsopa „Salamanca” wyposażoną w koło zębate.
- 1812 – Zamieszki wywołane przez luddystów. Atakowane są krosna napędzane silnikiem parowym. Pożar zakładów bawełnianych w Westhoughton, w którym giną cztery osoby a wśród nich dwunastoletni chłopiec. We Francji pracuje około 11000 maszyn Jacquarda.
- 1814 – Samuel Clegg z Chartered Gas Co, pomyślnie oświetla jedną dzielnicę Londynu gazem uzyskanym z węgla kamiennego.
- 1815 – Sir Humphry Davy wynajduje górniczą lampę bezpieczeństwa. John Macadam buduje pierwszą drogę utwardzoną kruszonym kamieniem.
- 1819 – Gorge Stephenson rozpoczyna budowę linii kolejowej między Hetton i Rzeką Wear w Sunderland. Jacquard zostaje odznaczony Legią Honorową.
- 1820 – krosna Jacquard podbijają Anglię, potem zaś praktycznie cały świat.
- 1821 – Ludność Manchesteru wynosi 187000.
- 1822 – Amerykanin William Church patentuje pierwszą maszynę do pisania. Franz Girardoni wynajduje wrzeciono kapturkowe.
- 1824 - Gorge Stephenson zakłada spółkę kolejową Manchester – Liverpool.
- 1825 – W Manchester istnieją teraz 104 przędzalnie bawełny oraz działa 110 silników parowych.

- 1828 – Ludwik Geyer uruchamia w Łodzi zakład bawełniany, który posiada 12 warsztatów tkackich i kilka maszyn drukarskich. Philippe Henri de Girard zostaje pierwszym dyrektorem technicznym w fabryce wyrobów lnianych we wsi Wola Guzowska (późniejsze miasto Żyrardów). Był on m.in. wynalazcą maszyny do mechanicznego przędzenia lnu, którą po raz pierwszy zastosowano właśnie w żyrardowskiej fabryce. Urządzenie to zrewolucjonizowało proces produkcji tkanin lnianych.
- 1829 – Zamieszki w Manchester, Blackburn i Rochdale wywołane przez tkaczy domagających się poprawy warunków życia.
- 1830 – 15 września lokomotywa „Rocket” Stephensona otwiera linię kolejową na trasie Liverpool - Manchester i przewozi pierwszych pasażerów. Przemysł bawełniany w Anglii zatrudnia 800000 osób. Richard Roberts udoskonala przędzarkę Cromptona z 1779 roku i buduje przędzarkę wózkową tzw. „selfaktor”. Tkaniny bawełniane stanowią połowę eksportu Wielkiej Brytanii.
- 1831 – Liczbę mieszkańców Anglii i Walii szacuje się na 14 milionów.
- 1832 – 15 maja zanotowano pierwszy przypadek cholery w Manchester. Hipolit Pixi zaczyna mechanicznie wytwarzać energię elektryczną.
- 1833 – Fabryka Geyera liczy 33 warsztaty tkackie, 11 stołów do drukowania perkali oraz zatrudnia 100 chałupników tkackich z Pabianic i 60 z Łodzi.
- 1835 – Geyer przystępuje do budowy nowej wielkiej przędzalni i tkalni mechanicznej.
- 1839 – George Bradshaw publikuje swój pierwszy przewodnik kolejowy. Ludwik Geyer uruchamia w Łodzi (w „Białej Fabryce”) pierwszą w Królestwie Polskim maszynę parową o mocy 60 KM.
- 1840 – Rolland Hill wprowadza w Anglii system znaczków pocztowych. Inauguracja linii transatlantyckiej. Samuel Cunard na parowcu „Britannia” przepływa Atlantyk w czasie 14 dni i 8 godzin.
- 1843 – Rząd angielski wprowadza ograniczenia w wywozie maszyn włókienniczych. Dziesięć lat później Indie posiadają jednak własny przemysł budowy tych maszyn.
- 1844 – Uruchomienie pierwszego telegrafu między Paddington (Londyn) i Slough.
- 1845 – Fabryka Geyera posiada 20380 wrzecion, silniki parowe o łącznej mocy 120 KM i zatrudnia 700 osób.
- 1847 – Skrócenie w Anglii tygodniowego czasu pracy z 70 do 55,5 godzin. Pracownicy mają więcej czasu na rozrywki i rekreację. Piłka nożna i krykiet zyskują na popularności.
- 1851 – Manchester liczy 455000 mieszkańców. Crampton przeprowadza podwodny kabel telegraficzny pomiędzy Dover i Calais.
- 1853 – Pożar w fabryce Geyera.

- 1855 – Henry Bessemer wprowadza tani sposób wytwarzania stali z surówki. Karol Wilhelm Scheibler otwiera w Łodzi pierwszą w pełni zmechanizowaną przędzalnię napędzaną maszyną parową o mocy 40 KM.
- 1858 – Położono kabel telegraficzny pod Atlantykiem. Statki HMS „Aggamennon” i USNS „Niagara” kładąc kabel spotkały się na środku Atlantyku.
- 1859 – Rozpoczęcie komercyjnej eksploatacji ropy naftowej w Pensylwanii.
- 1860 – Ogłoszenie ustawy o ograniczeniu prędkości pojazdów na drogach do 5 mil na godzinę. Początek budowy londyńskiego metra.
- 1861 – Początek wojny secesyjnej. Przerwanie dostaw bawełny z południowych stanów USA doprowadza o trzyletniego głodu wśród robotników zatrudnionych w przemyśle bawełnianym w Lancashire. Niedobór bawełny staje się początkiem upadku fabryki Geyera.
- 1863 – utworzenie angielskiego związku piłki nożnej.
- 1864 – bankructwo Geyera i zamknięcie fabryki.
- 1869 – Otwarcie kanału Sueskiego.
- 1871 – Izrael Kalmanowicz Poznański rozpoczyna, trwające do 1892 roku, skupywanie działek w Łodzi, na których ma powstać kompleks przemysłowy.
- 1872 – Poznański kończy budowę pierwszego obiektu fabrycznego, w którym uruchamia tkalnię mechaniczną i zatrudnia 70 robotników.
- 1873 – Scheibler wznosi największy w Łodzi budynek przędzalni
- 1874/1875 – W zakładach Poznańskiego powiększono tkalnię, uruchomiono bielnik i wykończalnię.
- 1876 – Aleksander Graham Bell uzyskuje w USA patent na telefon. Nicholas August Otto buduje silnik gazowy, który staje się prototypem dla nowoczesnych silników spalinowych.
- 1877 – Poznański buduje olbrzymi gmach przędzalni.
- 1879 – Thomas Alva Edison wynajduje elektryczną żarówkę. W zakładach Poznańskiego pracuje już 426 robotników.
- 1880 – Poznański buduje szpital fabryczny.
- 1884 – Charles Parsons uzyskuje patent na turbinę parową.
- 1885 – Karl Benz produkuje swój pierwszy napędzany paliwem benzynowym silnik do samochodu.
- 1887 – W fabryce Poznańskiego ukończono budowę farbiarni, centralnej kotłowni i powiększono wykończalnię.
- 1888 – John Dunlop wynajduje oponę pneumatyczną.
- 1889 – W fabryce Scheiblera powstaje tkalnia wyposażona blisko w 2000 krosien i maszynę parową o mocy 1200 KM. Stan zatrudnienia w fabryce wynosi 5000 osób.
- 1890 – Amerykański mechanik, James H. Northrop buduje pierwsze krosno automatyczne, w którym wątek jest w czasie tkania uzupełniany samoczynnie. Poznański uruchamia kolejną tkalnię.
- 1892 – Rudolf Diesel uzyskuje patent na silnik wysokoprężny.

- 1895 do 1897 – Powstają w fabryce Poznańskiego wielkie magazyny bawełny przy Starym Cmentarzu oraz jeszcze jedna tkalnia.
- 1896 – Henry Ford uruchamia produkcję samochodów.
- 1897 – Guglielmo Marconi buduje telegraf bezprzewodowy.
- 1900 – Ferdinand von Zeppelin buduje pierwszy sterowiec szkieletowy. Fabryka Poznańskiego zatrudnia około 6000 osób.

Powyższe kalendarium, prezentujące najważniejsze wydarzenia związane z postępem technicznym jaki dokonał się w ciągu tych dwustu lat, ma Czytelnikowi uświadomić, że rewolucja przemysłowa nie przebiegała w próżni. Na omawiany temat dotyczący fabryk włókienniczych, ich powstania i skutków ich istnienia, można teraz spojrzeć w szerszym kontekście wydarzeń, jakie miały miejsce w ówczesnym świecie. Kontekst ten, chociaż świadomie zawężony do zdarzeń tylko technicznych - kalendarium pomija wydarzenia polityczne, gospodarcze i społeczne, daje jednak pogląd na dynamikę i zakres dokonanych przemian, których głównym bohaterem był przemysł włókienniczy.

7. **Literatura.**

1. *Baines E.: History of the Cotton Manufacture in Great Britain. London, 1835.*
2. *Bernoulli Ch.: Rationelle oder technisch-praktische Darstellung der gesamten mechanischen Baumwollspinnerei. Basel, 1829.*
3. *Bortolon L., The Life and Times of Leonardo, Paul Hamlyn, 1967*
4. *Chapman S.J.: The Lancashire Cotton Industry. Manchester, 1904.*
5. *CIBA-Rundschau. 1968, Nr.1.*
6. *Clark V.S.: History of Manufactures in the United States 1607-1860. Washington, 1916.*
7. *Dickens Ch.: American Notes for General Circulation, 1842*
8. *List F.: Die politisch-ökonomische Nationaleinheit der Deutschen. Die Gewerberewolution. Neu herausgegeben im Auftrage der Friedrich List Gesellschaft, 1931.*
9. *Mantoux P.: La Revolution Industrielle au XVIII Siecle en Angleterre. Paris, 1905.*
10. *Nicholl Ch.: Leonardo da Vinci, Lot wyobraźni, Warszawa 2006*
11. *Schmoller G.: Die Entwicklung und die Krisis der deutschen Weberei im 19. Jahrhundert, 1872.*
12. *Sombart W.: Die Technik im Zeitalter des Frühkapitalismus. Band 34, Tuebingen, 1912.*
13. *Sombart W.: Die Arbeitsverhältnisse im Zeitalter des Frühkapitalismus. Band 44, Tuebingen, 1917/18.*
14. *Treue W.: Quellen zur Geschichte der industriellen Revolution. Goettingen, 1966.*
15. *Unwin G.: Samuel Oldknow and the Arkwrights. Manchester, 1924.*
16. *Weber M.: Wirtschaftsgeschichte. Muenchen, 1923.*
17. *Weisz L.: Studien zur Handels- und Industrie-Geschichte der Schweiz. Band I i II, Zuerich, 1938.*

Polski przemysł tekstylno-odzieżowy oraz kierunki jego rozwoju w kraju i Unii Europejskiej

XXIV SEMINARIUM Stowarzyszenia Polskich Chemików Kolorystów i Fundacji Rozwoju Polskiej Kolorystyki



Opracowano na podstawie:

1. Strategic Research Agenda of the European Technology Platform for the future of textiles and clothing, EURATEX, June 2006
2. Wyników projektu LORIS TEX:
 - Anna Rogut - Barwy włókiennictwa. Potencjał przemysłu włókienniczo-odzieżowego w województwie łódzkim, EEDRI, 2007
 - Anna Rogut, Bogdan Piasecki - Innowacyjność firm włókienniczo-odzieżowych. Poznawanie potrzeb. Przełamywanie barier, EEDRI, 2007
 - Izabella Krucińska - Diagnoza potencjału jednostek badawczo-rozwojowych i procesu komercjalizacji badań, EEDRI, 2007

Struktura nakładów na działalność innowacyjną firm włókienniczo-odzieżowych w województwie łódzkim (dotyczy firm o liczbie zatrudnienia powyżej 49 osób)



Źródło: Baza danych US w Łodzi w ramach projektu Transformacja przemysłu tekstylnego-odzieżowego z pracochłonnego w nauko-chłonnny (Z/2.10/II/2.6/372/2004/U/2/2005)

Obserwuje się brak komunikacji pomiędzy nauką a praktyką.



Jedynie około 8% badanych firm przemysłu włókienniczo-odzieżowego w regionie łódzkim konsultowało się w ostatnich dwóch latach z uczelniami wyższymi, a 20% z jednostkami naukowo-badawczymi.

Firmy włókienniczo-odzieżowe mają niewielką wiedzę na temat europejskich programów badawczych, a także programów krajowych. Jedynie 12% uznało, że posiada wystarczające informacje na temat programów europejskich, a 8% - na temat krajowych programów badawczo-rozwojowych.



Współpraca z zapleczem naukowo-badawczym, którego przedmiotem działania jest:

- prowadzenie prac badawczych, rozwojowych, doświadczalnych i wdrożeniowych, związanych z wytwarzaniem materiałów, półproduktów i wyrobów włókienniczych,
- badania i certyfikacje wyrobów,
- świadczenie usług w zakresie ekspertyz technicznych i technologicznych,
- organizacja szkoleń i konferencji naukowych,
- prowadzenie działalności normalizacyjnej.

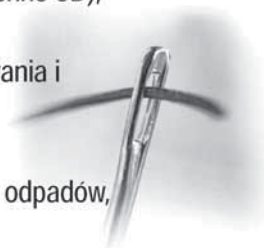


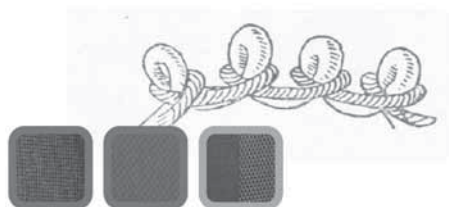
W latach 2005-2006 opracowano strategiczny Program Badań Naukowych do roku 2020.

Program zainicjowała organizacja EURATEX, która zaprosiła ekspertów europejskich ze środowiska Wyższych Uczelni, Jednostek Naukowo-Badawczych oraz przemysłu.

Zdefiniowano oczekiwania wobec wyrobów włókienniczych:

- bezpieczeństwo i komfort użytkowania,
- ochrona zdrowia,
- zastąpienie obecnie stosowanych tradycyjnych surowców materiałami tekstyliami (zbiorniki do transportu, lekkie materiały konstrukcyjne, materiały przestrzenne 3D),
- rozwój bezodpadowych technologii,
- rozwój technologii o niskim zużyciu wody w procesach barwienia, drukowania i wykończania,
- zastąpienia procesów chemicznych przez procesy biotechnologiczne,
- modyfikacja systemów produkcji zmierzających do ograniczenia produkcji odpadów,
- zwiększenia produkcji wyrobów biodegradowalnych.



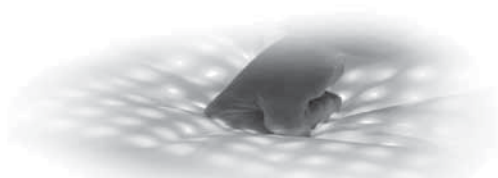


Nowe, specjalistyczne włókna i kompozyty na bazie włókien

- Nowe włókna umożliwiające wytwarzanie produktów o lepszych właściwościach higienicznych, zdrowotnych, zapewniające dobry komfort,



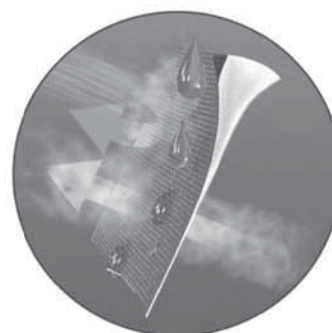
- Poprawa zdolności otrzymywania włókien, a także ograniczenie oddziaływania ich produkcji na środowisko.

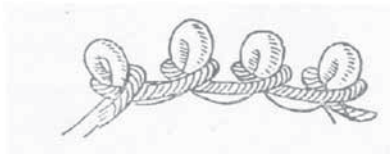


Funkcjonalizacja materiałów włókienniczych i powiązanych procesów

Nadawanie nowych właściwości wyrobom włókienniczym poprzez powierzchniowe modyfikowanie przędz i wyrobów włókienniczych:

- Nowe włókna do wytwarzania innowacyjnych produktów chroniących człowieka i poprawiających jego bezpieczeństwo;
- Nowe technologie wykończalnicze modyfikujące własności użytkowe wyrobu włókienniczego (nanotechnologie, plazma, obróbki laserowej)





Biomateriały, biotechnologia i obróbka ekologiczna



- Wprowadzenie biotechnologii w procesach obróbki wykończalniczej, redukującej negatywny wpływ na środowisko naturalne i człowieka. (woda, energia)

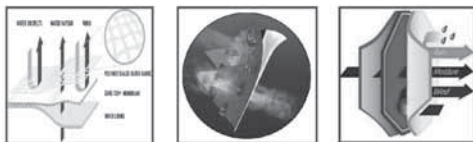


Nowe produkty włókiennicze dla lepszego ludzkiego funkcjonowania

Produkty tekstylne, które polepszają zdrowie, sprawność i funkcjonowanie człowieka. Jest to grupa wyrobów włókienniczych mająca bezpośredni kontakt z ludzką skórą.

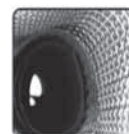
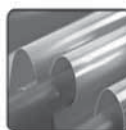
Znajdują się tutaj wyroby sportowe, wyroby na formy aktywnego wypoczynku, na odzież ochronną oraz materiały używane w medycynie włącznie z implantami medycznymi.





Wymagania stawiane wyrobom:

- ☐ niska masa
- ☐ odporność na zmiany klimatyczne (wilgoć, promieniowanie UV, niska temperatura, itd.)
- ☐ wielofunkcyjność (produkty powinny być:
 - hydrofobowe/hydrofilowe,
 - antybakteryjne, antystatyczne,
 - paroprzepuszczalne,
 - trudnopalne, itd.)



Nowe produkty włókiennicze stosowane w technice

Grupa wyrobów tekstylnych zaprojektowanych odpowiednio dla takich zastosowań jak:

- rynek, rolnictwo, ogrodnictwo, leśnictwo,
- budynki i konstrukcje,
- geotekstylia w budownictwie lądowym, rolnictwie i inżynierii,
- samochody, statki, kolej, lotnictwo,
- opakowania,
- filtracja i inne zastosowania przemysłowe,
- techniczne składniki obić meblarskich, tekstylia wnętrzarskie, pokrycia podłogowe.





Inteligentne tekstylia i odzież

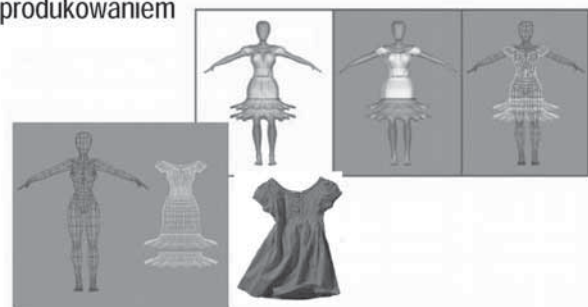


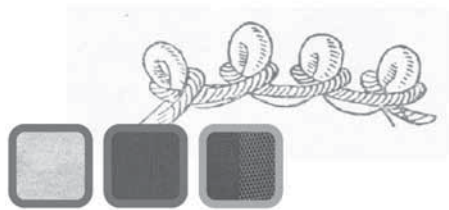
- Spełniają funkcje elektroniczne
- Zmieniają swoje właściwości pod wpływem działania bodźców zewnętrznych (za pomocą urządzeń elektronicznych lub bez ich stosowania)
- Mają zdolność do wykonania pomiaru



Indywidualizacja produkcji dla masowej rzeszy klientów

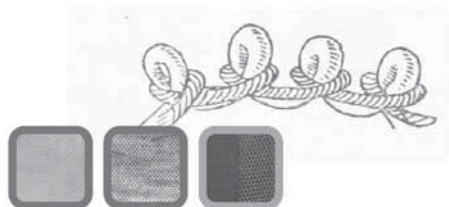
- zastosowanie programów wizualizacyjnych
- zastosowanie pomiarów w systemie 3D
- możliwość sprzedaży produktu przed jego wyprodukowaniem





Nowe koncepcje projektowania i technologii

- Poszukiwanie nowych obszarów dla zastosowań wyrobów włókienniczych,
- Nowoczesne metody procesu projektowania produktu,
- Projektowanie symulacyjne z wizualizacją.



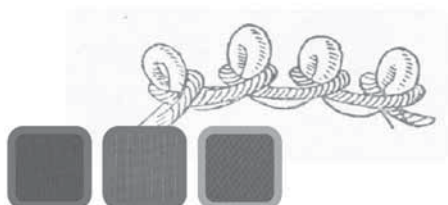
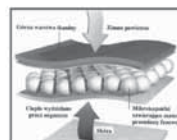
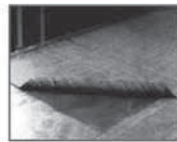
Zintegrowane systemy zarządzania jakością i cyklem życia produktu

- Cykl życia produktu związanego z projektowaniem, sprzedażą, konserwacją oraz utylizacją lub wtórnym wykorzystaniem produktu.
- Wytwarzanie produktu o wysokim poziomie jakości (certyfikaty) i odpowiedniej cenie.



W Łodzi powstało Centrum Zaawansowanych Technologii „Pro Humano Tex”, które przekształciło się w platformę technologiczną. Grupuje zaplecze naukowo-badawcze zaangażowane w prace badawcze nad nowymi technologiami oraz przedsiębiorców definiujących obszary działań, które powinny być podejmowane

W najbliższych latach powinny rozwijać się tekstylia stosowane w środkach komunikacji, agrotekstylia, geotekstylia, materiały filtracyjne, wyroby higieniczne, medyczne, a także dla budownictwa i wyposażenia wnętrz.



W zakresie nowych technologii najważniejsze znaczenie ukierunkowane będzie na:

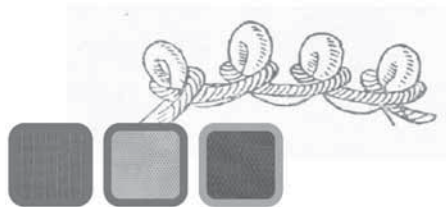
- tworzeniu ekskluzywnych kolekcji, uwzględniających potrzeby indywidualnych użytkowników,
- produkcji odzieży do zastosowań specjalnych (medycznych, militarnych, technicznych itp.),
- rentownej produkcji przemysłowej odzieży i tekstyliów przeznaczonych dla dzieci,
- rentownej produkcji przemysłowej odzieży korporacyjnej i ochronnej.





Dostęp do środków i możliwość wykorzystania ich na cele proinnowacyjne:

- projekty strukturalne,
- projekty celowe,
- programy ramowe,
- projekty międzynarodowe.



- udział w Platformach Technologicznych,
- udział w sieciach badawczych,
- konferencje,
- udział w stowarzyszeniach np. PIOT, związki pracodawców,
- targi,
- współpraca z ośrodkami naukowo-badawczymi,
- urzędy marszałkowskie,
- Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego,
- Ministerstwo Gospodarki.

Ocena wpływu „dotacji” na działania rozwojowe firm sektora MŚP w okresie programowania 2007-2013

Assessment of the influence of the subsidy on developmental action of companies of the SME sector in the period of programming 2007-2013.

In the article in large simplification are introduced possibilities of getting by the company which is based in the country financial support from Operational Programme Innovative Economy for years 2008-2013. Moreover the review of Regional Operational Programme of Lodz Voivodeship capacity was made to execute the Regional Innovation Strategy implementation. In summary, possibilities of co-financing by funds development activities of micro and small companies were defined.

Według słownika wyrazów obcych i zwrotów obcojęzycznych Władysława Opalińskiego słowo dotacja należy rozumieć jako zaopatrzenie, wyposażenie w środki finansowe; forma finansowania jednostek pozabudżetowych; przedsiębiorstw, instytucji, organizacji; subsydium; darowizna; bezzwrotna pomoc finansowa w celu popierania jakiejś działalności; subwencja z poziomu przedsiębiorstwa wiąże się z współfinansowaniem działalności rozwojowej środkami pochodzącymi z Unii Europejskiej. W ujęciu statystycznym przedsiębiorca wie, że są dotacje. Nie zna poszczególnych programów wsparcia ich celów ani warunków otrzymania. Powszechnym zjawiskiem jest również brak wiedzy na temat warunków przyznanej dotacji. Tylko nieliczna grupa przedsiębiorców, która skorzystała z tego wsparcia i rozliczyła dotację posiada ogólną wiedzę dotyczącą procedur aplikacyjnych i rozliczeniowych.

Na najbliższe pięć lat (praktycznie trzy lata), będziemy mieli do czynienia z dwoma programami: krajowym i regionalnym. Krajowy jest ujęty w Programie Operacyjnym Innowacyjna Gospodarka a regionalne w 16. różnych programach województw w większości przypadków wdrażanych przez urzędy marszałkowskie. Podstawowe pytanie jakie zadają przedsiębiorcy w związku z nowym okresem programowania dotyczy warunków jakie musi spełnić aby otrzymać dotację i ile jej może otrzymać. Jednak odpowiedź na pytanie - na co mogą liczyć? - nie jest tak oczywista. Po pierwsze przedsiębiorca, aby uzyskać na nie odpowiedź musi co najmniej określić ogólne ramy swojego przedsięwzięcia, tj.: przedmiot działania

i jego wartość jeżeli dotyczy ono projektu inwestycyjnego. W praktyce szansę na uzyskanie dotacji mają firmy, których działania są związane z:

- wdrożeniem, przy współpracy z jednostkami sfery B+R, nowych technologii oraz podejmowaniem produkcji nowych lub zasadniczo zmienionych produktów – działanie 4.4 POIG, 3.2 RPO WŁ.
- podjęciem badań nad nowym produktem lub technologią jego wytwarzania oraz wdrożeniem uzyskanych wyników - prototypu wyrobu, technologii wytwarzania – działanie 1.4 i 4.1 POIG, dz. 3.3 RPO WŁ.
- wdrożeniem procesu wytwarzania produktu, którego rozwiązanie objęte jest wzorem użytkowym lub w procesie jego identyfikacji wykorzystano wzór przemysłowy lub przekształcenia zaplecza badawczego firmy w jednostkę badawczą – działanie 4.2 POIG.
- z informatyzowaniem procesu kooperacji obejmującym minimum trzy firmy – działanie 8.2 POIG.
- uczestnictwem w imprezach targowo-wystawienniczych – działanie 6.1 POIG i 3.29876432 RPO WŁ i dodatkowo w ramach programu regionalnego promocją marki produktu.

Zakres merytoryczny Regionalnego Programu Operacyjnego Województwa Łódzkiego na lata 2007-2013 w istotnym stopniu pokrywa się z Programem Operacyjnym Innowacyjna Gospodarka. Zasadnicze różnica pomiędzy programem krajowym i regionalnym dotyczy wartości projektu; w przypadku programów dotyczących współfinansowania bezpośrednich inwestycji przedsiębiorstw, za wyjątkiem kredytu technologicznego (dz.4.3 POIG), jest to kwota 2 mln EUR. Projekty, których budżet przekracza tę kwotę mogą jedynie aplikować o wsparcie z POIG działanie 4.4, te o mniejszej wartości z RPO lub kredytu technologicznego z możliwością jego umorzenia.

Różnice dotyczą też preferencji donatorów dotacji wyrażonych kryteriami oceny merytorycznej projektu będącej podstawą do jej otrzymania. Poprzez punkty przypisane przez donatora programu do preferowanych przez niego rezultatów oddziałuje on na konstrukcje projektów aplikujących o wsparcie. Na przykład przypisanie w działaniu 4.4 POIG 10 punktów za podjęcie przez przedsiębiorcę w ramach projektu stałej współpracy z jednostką badawczo-rozwojową lub stworzenie własnego zespołu badawczego kreuje nowe zachowania firm; podejmują one współpracę z jednostkami sfery B+R lub decydują się same prowadzić prace badawczo-rozwojowe. W zasadzie kryteria oceny merytorycznej projektów w ramach danego działania są dla wnioskodawcy najważniejszym dokumentem decydującym o kształcie projektu inwestycyjnego i strategii jego rozwoju.

31 lipca zakończyła się tegoroczna edycja działania 4.4 POIG, ponad miesiąc wcześniej do 4.2, którego celem jest poprawa pozycji konkurencyjnej przedsiębiorstw poprzez wspieranie przedsięwzięć prowadzących do wdrożenia nowych rozwiązań technologicznych i organizacyjnych. W połowie sierpnia

rozpoczyna się nabór wniosków do działania 1.4 i 4.1 POIG. Działanie ma na celu poprawę innowacyjności przedsiębiorstw poprzez dofinansowanie wdrożeń wyników prac B+R powstałych w ramach projektów realizowanych w działaniu 1.4 POIG.

Uogólniając można przyjąć, że celem programów krajowych jest wsparcie działań rozwojowych przedsiębiorstw o dużym potencjale innowacji poprzez:

- wdrożenia technologii, znanych na świecie poniżej jednego roku, pozwalających uzyskać nowy lub zasadniczo zmieniony produkt,
- stały rozwój produktu oparty na pracach własnych lub współpracy zewnętrznej z jednostkami sfery B+R.

Założone cele zostały przetworzone na czytelne zapisy kryteriów oceny merytorycznej, które w połączeniu z dysponowanymi środkami, w łącznej wysokości 2 795,00 tys. EUR wydają się gwarantować osiągnięcie założonych produktów i rezultatów programu.

Ocena III osi priorytetowej Regionalnego Programu Operacyjnego Województwa Łódzkiego jako narzędzia realizacji Regionalnej Strategii Innowacji

O ile POIG dysponuje znaczącym budżetem wsparcia oraz czytelnie skonstruowanymi narzędziami oddziaływania na proinnowacyjne zachowanie firm aplikujących o współfinansowania ich działań rozwojowych, to wydaje się, że tych cech został pozbawiony Regionalny Program Operacyjny Województwa Łódzkiego na lata 2007-2013. Jego podstawowym celem jest wdrażanie Regionalnej Strategii Innowacji. Realizacja zadań wynikających z Regionalnej Strategii Innowacji przez RPO WŁ (wspierać działania proinnowacyjne przedsiębiorstw regionu łódzkiego) jest możliwa po spełnieniu dwóch warunków:

- musi precyzyjnie określać obszary wsparcia mające istotny wpływ na wzrost innowacyjności firm,
- powinien dysponować na tyle dużym budżetem priorytetowych obszarów wsparcia, aby jego oddziaływanie na poziom innowacyjności firm było zauważalne na poziomie gospodarki regionu.

Poniżej, zostaną omówione cele i priorytety Regionalnej Strategii Innowacji odpowiedzialne za wzrost poziomu innowacyjności gospodarki regionu oraz obszary tematyczne budżetu III osi priorytetowej RPO WŁ, umożliwiające ich finansowanie. Do podstawowych priorytetów Regionalnej Strategii Innowacji zalicza się rozwój zaawansowanych powiązań kooperacyjnych pomiędzy firmami regionu łódzkiego (klastrow) oraz współpracy przedsiębiorstw z jednostkami sfery B+R.

Klastry

Przedsiębiorcy w Polsce są rozproszeni, nie wzmacniają się wzajemnie, nie można więc mówić o efekcie synergii. Jak twierdzi Henryka Bochniarz, prezydent polskiej Konfederacji Pracodawców Prywatnych Lewiatan, „Nasze firmy, zwłaszcza małe i średnie, nie są przygotowane do współpracy. Obecnie są na etapie konkutowania ze sobą i to głównie ceną”. Rozproszony potencjał przedsiębiorstw sektora MŚP uniemożliwia uzyskanie efektu synergii wobec oferty konkurencji czy dystrybutorów, którzy jako klienci firmy mają możliwość negocjacji warunków dostaw tym większe, im większe jest ich znaczenie w kanale dystrybucji; pozycja dystrybutorów jest tym silniejsza im większe organizacyjne i finansowe zdecentralizowanie sektora MŚP. Stopień autonomii lub zależności przedsiębiorstwa wobec pośredników w procesie komercjalizacji swoich produktów i usług jest w istotnym stopniu skorelowany z poziomem centralizacji/decentralizacji gospodarki regionu.

Teraz potrzebna jest integracja.

Bez niej będzie trudno przetrwać na globalnym rynku. Jednak nie uda się to bez wsparcia rodzimych firm, w procesie tworzenie nowych form współpracy.”¹

Uszczegółowiona, w oparciu o wyniki prac realizowanych w ramach programu LORIS PLUS, Strategia Innowacji Województwa Łódzkiego stawia na rozwój związków kooperacyjnych firm w formule klastra. Jego podstawową zaletą jest zdolność do podejmowania współpracy z jednostkami sfery B+R, absorpcji innowacji procesowo-produktowych, organizacji rynku oraz wykreowania marki produktów wytwarzanych przez firmy wchodzące w struktury klastra (firmy produkcyjne sektora MŚP nie posiadają zdolności finansowej do wykreowania marki wytwarzanych produktów).

Z badań przeprowadzonych, w ramach programu LORIS PLUS wynika, iż zainteresowanie przemysłu regionu działaniem w formule klastra jest duże. Z podjętych inicjatyw „klastrowych” wynika, iż w regionie mogą zostać utworzone między innymi, klastry:

- owocowo-warzywny,
- budowlany,
- mechatroniczny,
- tekstylny,
- turystyczny,
- meblarski.

¹ Internet: www.klastry-efs.pl

Utworzenie tych klastrów, stworzy warunki do konsolidacji gospodarki regionu i wykreowania marek produktowych. Zwiększy też jej konkurencyjność oraz efektywność gospodarowania firm sektora MŚP. Jednocześnie uruchomienie mechanizmu klastrów jest zgodne ze strategią dystrybucji i promocji firm produkcyjnych wytwarzających produkty adresowane do odbiorcy końcowego.

Niezależnie od specyfiki każdego z modelu klastra, szczególnie istotnym jest zagadnienie, czy jego utworzenie ma być programowane odgórnie, według określonego projektu, czy też strukturą tworzoną oddolnie przez firmy działające na zasadach konkurencji, którym władze regionalne bądź centralne udzielają pewnego wsparcia organizacyjnego i finansowego. Z obserwacji doświadczeń zagranicznych wynika, że ta druga droga być może jest bardziej efektywna.² Jednak w polskich warunkach może ona nie odnieść sukcesu, gdyż krajowe firmy nie wykazują tendencji do wchodzenia w kooperacyjne układy lokalne, mogące prowadzić do utworzenia klastra. Nie należy więc czekać na inicjatywy oddolne, gdyż takowe mogą po prostu szybko nie nastąpić.

Przyjęte przez Zarząd Województwa kryteria oceny merytorycznej projektów związanych z utworzeniem klastra są w niewielkim stopniu dostosowane do inicjatyw regionalnych. Z przyjętych kryteriów wynika, że wnioskodawca powinien posiadać akredytowany certyfikat jakości zgodny z wymaganiami normy ISO 9001 lub akredytowany certyfikat a projekt zakładać zaangażowanie partnerów (np. społecznych, jednostek naukowo – badawczych, zarówno krajowych, jak i zagranicznych). Nie wiadomo natomiast czy program zakłada wsparcie inicjatyw klastrowych czy tylko struktur już istniejących. Nie definiuje on wymagań stawianych koordynatorowi klastra. Pierwotnie to działanie miało być finansowane z budżetu obszaru tematycznego oznaczonego numerem 05 - usługi w zakresie zaawansowanego wsparcia dla przedsiębiorstw i grupy przedsiębiorstw, w wysokości: 19 564 045. Kwota ta miała być ponadto przeznaczona na dokapitalizowanie Funduszu Pożyczkowego ŁARR S.A. w wysokości 45 mln. zł Biorąc pod uwagę **potencjalną liczbę wniosków o wsparcie inicjatyw klastrowych, budżet tego obszaru tematycznego, mieszczący się w ramach działania III.4 RPO WŁ, należy szacować na poziomie nie mniejszym niż 32 000,00 tys. EURO; w stosunku do wielkości ujętych w trzeciej osi priorytetowej jest on niedoszacowany.**

Zdolność RPO WŁ do stymulowania współpracy firm sektora MŚP z jednostkami sfery B+R

Za podstawę oceny dźwigni finansowych stymulujących współpracę sfery B+R z przemysłem w oparciu o środki Regionalnego Programu Operacyjnego 2007-2013, przyjęto wyniki oceny Sektorowego Programu Operacyjnego Wzrost Konkurencyjności Przedsiębiorstw, programu celowego NOT oraz programu „Inicjatywy Technologicznej” MNiSZW. O celowości wykorzystania wyników

² Internet: www.klastry-efs.pl

monitoringu i ewaluacji wyżej wymienionych programów do stworzenia mechanizmu stymulowania współpracy sektora MSP z jednostkami sfery B+R, świadczy:

- liczba wniosków złożonych przez małe i średnie przedsiębiorstwa oraz jednostki zaplecza naukowo-badawczego do programu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego „Inicjatywa Technologiczna”. Warunkiem złożenia przez jednostki sfery B+R wniosku do programu „Inicjatywy Technologicznej” było wskazanie przez wnioskodawcę przedsiębiorstwa, które odkupi wyniki prac badawczych, będących efektem badań współfinansowanych środkami tego programu. W pierwszym terminie złożono 491 wniosków. Do Modułu I /projekty badawcze i przygotowanie do wdrożenia wyników badań/ złożono 72,1 proc. wniosków, do Modułu II /działalność jednostek wspierających/ - 27,9 proc. W ramach Modułu I 63,6 proc. wniosków złożyły jednostki naukowe, zaś 36,4 proc. – przedsiębiorstwa. Zostały one wstępnie zakwalifikowane do następujących obszarów nauki: nowe materiały i technologie – 33,6 proc., zdrowie – 22 proc., technologie informacyjne – 18,1 proc., rolnictwo i żywność oraz energia i jej zasoby – po 7,9 proc., infrastruktura transportowa – 5,1 proc., środowisko – 4,5 proc., bezpieczeństwo – 0,8 proc. Są to dane według klasyfikacji Krajowego Programu Ramowego. Z tych danych wprost wynika, że sfera B+R w niewielkim stopniu jest zainteresowana współpracą z przemysłem; krajowa sfera B+R zgłosiła do programu Inicjatywy Technologicznej zaledwie 225 tematów prac badawczych adresowanych bezpośrednio do krajowych podmiotów gospodarowania. Największe w regionie łódzkim centrum badań technik i technologii, jakim jest Politechnika Łódzka, nie złożyło żadnego wniosku. Również przemysł w niewielkim stopniu jest zainteresowany podejmowaniem prac badawczych. Mimo możliwości ich współfinansowania z pomocy deminimis do kwoty 200 tys. EURO, zaledwie 129 przedsiębiorstw wnioskowało o wsparcie ich badań środkami pomocy publicznej;
- wyniki zakończonego Programu FSNT-NOT projektów celowych dla MSP, którego celem było współfinansowanie badań nad nowymi technologiami czy też pracami związanymi z opracowaniem prototypu produktu. W okresie od 06.11.2001 do 31.12.2005 roku zostało, w skali kraju, zarejestrowanych zostało zaledwie 702 wniosków, z których 420 objęto umowami wsparcia na łączną kwotę dofinansowania w kwocie 66 341 tys. zł. Do końca kwietnia 2007 r. podpisano 533 umowy z przedsiębiorcami o dofinansowanie projektów celowych, a rozliczono i zakończono 435 umowy; to znaczy, że w skali kraju zaledwie 68,7 wniosków w ciągu roku było zakończonych i rozliczonych;

W łódzkim Oddziale NOT w analogicznym okresie zostało zakończonych i rozliczonych zaledwie 26 wniosków;

- wysoka efektywność nakładów na badania. Nakłady na B+R, współfinansowane środkami programu celowego NOT wyniosły 147 103 tys. zł. Roczny przyrost przychodów ze sprzedaży zakończonych i rozliczonych 402 projektów celowych, to 321 600 tys. zł, roczny przyrost zysku brutto wyniósł 36 180 tys. zł a wzrost zatrudnienia 804 osoby; jedna złotówka dotacji przypadająca na projekt współfinansowany z programu celowego NOT wygenerowała 0,57 zł zysku brutto przypadający na dany rok rozliczeniowy i aż ponad pięciokrotny wzrost wartości przychodów ze sprzedaży;
- system finansowania nauki oraz oceny pracowników naukowych uczelni; warunkiem formalnym dopuszczenia pracownika do procedury habilitacyjnej jest uzyskanie przez niego 120 punktów za osiągnięcia naukowe, do których zaliczane są przede wszystkim publikacje;
- praktyka Sektorowego Programu Operacyjnego Wzrost Konkurencyjności Przedsiębiorstw poddziałanie 2.2.1 oraz Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka. Wyniki tego pierwszego programu zaskoczyły donatorów programu liczbą złożonych przez sektor MŚP wniosków aplikacyjnych oraz poziomem innowacyjności zaprezentowanych w nich projektów. To nastawienie firm na współpracę z jednostkami sfery B+R pod warunkiem, że wynik tej współpracy objęty współfinansowaniem potwierdza wyniki działania 4.4 POIG. W następstwie procesu aplikacji do wspomnianych programów wynika, że firmy sektora MSP są zainteresowane podejmowaniem badań nad nowymi technologiami, jeżeli posiadają możliwość uzyskania dotacji na ich wdrożenie do praktyki przemysłowej.

Jednocześnie wyniki programu Inicjatywa Technologiczna czy programu celowego NOT wskazują na bardzo niski poziom zainteresowania firm wsparciem badań związanych z nowymi technologiami i technikami wytwarzania produktów oraz jednocześnie wysokimi efektami zakończonych i rozliczonych projektów celowych. To potwierdza powszechne przekonanie o wysokiej efektywności nakładów na badania i niskim poziomie współpracy przemysłu z przedstawicielami nauki. Ten wniosek wskazuje na konieczność opracowania dźwigni finansowej stymulującej sektor MSP do podejmowania współpracy z jednostkami sfery B+R.

O potencjalnym zakresie tej współpracy wskazują wyniki sondażu telefonicznego przeprowadzonego przez ŁARR S.A. wśród właścicieli firm lub pracowników odpowiedzialnych za ich rozwój. Z dwudziestu przeprowadzonych rozmów telefonicznych aż w 17 przypadkach ankietowani opowiedzieli się za koniecznością współdziałania z jednostkami sfery B+R w procesie wdrażania projektów inwestycyjnych planowanych do podjęcia. Wyniki w.w programów

potwierdzają konieczność rekonstrukcji programów wsparcia; aby stały się one skuteczne powinny objąć obszarem wsparcia badania nad nowym produktem/technologią wytwarzania produktu czy też jego prototypu **oraz proces wdrażania wyników tych badań.**

Słuszność tego wniosku potwierdza konstrukcja Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka (POIG). W oparciu o działanie 1.4 I osi priorytetowej POIG firma może uzyskać dotacje na prowadzenie badań stosowanych i prac rozwojowych prowadzonych samodzielnie, przez grupę firm lub we współpracy z jednostkami naukowymi, a także na zlecenie przedsiębiorców przez jednostki naukowe. Natomiast w IV osi priorytetowej, działanie 4.1 przedsiębiorstwo może aplikować o dofinansowanie projektów polegających na wdrożeniu wyników prac B+R realizowanych w ramach działania 1.4 (etap I), obejmujących:

- prace przygotowawcze do wdrożenia wyników prac B+R powstałych wyłącznie w ramach projektów realizowanych w ramach działania 1.4 w tym: opracowania procedur (np. w zakresie kontroli jakości), norm, dokumentacji technicznej (specyfikacji), łącznie z testami końcowymi, badaniami rynku, testami rynkowymi, opracowania, rozwoju i wdrożenia produkcji pilotażowej, małoseryjnej (w tym przygotowanie do uzyskania certyfikacji);
- wdrożenia wyników prac B+R powstałych wyłącznie w wyniku projektów realizowanych w ramach działania 1.4.

Wzrost konkurencyjności gospodarki regionu poprzez zwiększenie nakładów na innowacje procesowo-produktowe będzie możliwe jedynie w przypadku gdy Regionalny Program Operacyjny Województwa Łódzkiego będzie dysponował finansowymi instrumentami wsparcia działań związanych z podjęciem, na zlecenie przedsiębiorstwa, badań przez jednostki sfery B+R nad nowym produktem, nową technologią wytwarzania czy też skonstruowaniem prototypu wyrobu oraz wdrożeniem u beneficjenta wyników prac B+R.

Wyniki programu „Inicjatywa Technologiczna” wskazują na brak zdolności nauki do inicjowania i wdrażania wyników prac badawczych w przedsiębiorstwach; w ostatnim terminie wyniki uzyskanych badań nie były, na etapie aplikacji, związane z możliwością uzyskania dofinansowania na ich wdrożenie z innych programów wsparcia (POIG działanie 4.1).

W III osi priorytetowej obszarami tematycznymi, które mogą pełnić zadania instrumentów finansowego wsparcia działań proinnowacyjnych firm sektora MSP są:

- wsparcie na rzecz rozwoju B+RT, w szczególności w MŚP oznaczony kodem interwencji 04 z pierwotną wartością budżetu na poziomie 10 053 745 EUR,
- inwestycje w przedsiębiorstwa bezpośrednio związane z dziedziną badań i innowacji oznaczony kodem interwencji 07 z pierwotną wartością budżetu na poziomie 19 020 599 EURO.

Aby obszary te mogły stymulować rozwój badań firm sektora MŚP nad nowymi technologiami produktów (w III osi priorytetowej zostały połączone w ramach działania III.3 „Rozwój B+R w przedsiębiorstwach”) musi ulec zwiększeniu budżet obszaru tematycznego oznaczonego kodem interwencji 07 - inne działania mające na celu pobudzanie badań, innowacji i przedsiębiorczości w MŚP (to zadanie w ramach działania III.3 zostało zapisane pod tytułem: infrastruktura B+R – projekty realizowane przez MŚP). Możliwość współfinansowania przez podmioty sektora MSP, wdrożeń wyników prac B+RT stworzy warunki do powstania dźwigni finansowej stymulującej proces podejmowania przez firmy prac badawczo-rozwojowych realizowanych za pośrednictwem jednostek sfery B+RT.

Objęcie współfinansowaniem projektu inwestycyjnego będącego efektem wdrożenia wyników prac badawczych środkami budżetu działania III.3 z trzeciej osi priorytetowej RPO WŁ 2007-2013, stworzy:

- mechanizm finansowego oddziaływania na firmy sektora MŚP o potencjale proinnowacyjnym do podejmowania współpracy ze sferą B+R w zakresie nowych technologii i technik wytwarzania produktów,
- silną presję na firmy, które podjęły współpracę z jednostkami naukowo-badawczymi i uzyskały wsparcie na prowadzenie tych badań do osiągnięcia zaplanowanych rezultatów działania; uzyskanie przez beneficjenta dotacji na podjęcie badań nad nową technologią, produktem, opracowaniem prototypu, umożliwi firmie uzyskać dotację na przemysłowe wdrożenie uzyskanych wyników prac naukowo-badawczych.

Pozytywne przykłady współpracy przedsiębiorstw z jednostkami sfery B+R, umożliwią „przełamanie” istniejących barier współpracy. Aby budżet działania III.3 RPO WŁ mógł uruchomić dźwignię finansową stymulującą zwiększenie nakładów na badania w sferze B+R – współpracę z jednostkami sfery B+R musi umożliwić wdrożenie pozytywnych wyników badań. Oznacza to, że jego wartość powinna ulec co najmniej **pięciokrotnemu zwiększeniu**.

Zwiększenie budżetu tego obszaru tematycznego, będzie oznaczać wzrost nakładów na wdrożenie wyników prac badawczo-rozwojowych, zwiększenie zakresu i liczby prac badawczych firm sektora MSP realizowanych za pośrednictwem jednostek sfery B+R. Tym samym podstawowy cel Regionalnej Strategii Innowacji LORIS może zostać osiągnięty za pośrednictwem dźwigni finansowej stworzonej w wyniku rekonstrukcji budżetów obszarów tematycznych III osi priorytetowej RPO. Jednocześnie to działanie jest zgodne ze strategiami rozwoju produktu oraz finansowania działań proinnowacyjnych firm sektora MŚP o potencjale innowacyjnym.

Elementami tej dźwigni są środki finansowe współfinansujące działania związane z podjęciem prac naukowo-badawczych, wdrożenia wyników tych prac oraz kryteria wyboru projektów kwalifikowanych do objęcia wsparciem.

Propozycje zmian budżetów obszarów tematycznych III osi priorytetowej, warunkujące spójność celów Strategii Rozwoju Województwa Łódzkiego z Regionalną Strategią Innowacji

Na podstawie analizy dokumentów programowych Regionalnego Programu Operacyjnego Województwa Łódzkiego – „Gospodarka, innowacyjność, przedsiębiorczość” za słuszną można uznać tezę, że działania inwestycyjne firm sektora MŚP współfinansowane środkami III osi priorytetowej będą spójne z jego polityką gospodarczą zapisaną na poziomie celów operacyjnych. W rzeczywistości wynik tej analizy będzie zależny od konstrukcji kryteriów oceny merytorycznej projektów inwestycyjnych przedsiębiorstw, które będą wnioskować o ich współfinansowanie z funduszy strukturalnych oraz wielkości środków wsparcia. Właściwie zaprojektowane mogą w istotnym stopniu wpłynąć na zainteresowanie firm współpracą z jednostkami sfery B+R. Pokazała to praktyka Sektorowego Programu Operacyjnego „Wzrost Konkurencyjności Przedsiębiorstw”, poddziałanie 2.2.1.

Jeżeli takie kryteria zostałyby skonstruowane, to problemem byłby sposób podziału środków. O skali tego problemu świadczy fakt, iż wartość wnioskowanego wsparcia projektów przedsiębiorstw złożonych w województwie łódzkim w ramach SPO WKP, poddziałanie 2.2.1 wyniosła 498 935 tys. zł, natomiast wartość planowanego wsparcia na inwestycje bezpośrednie przedsiębiorstw w okresie 2007-2013 w ramach III osi priorytetowej RPO WL stanowi kwotę 81 516 854,0 tys. euro. Jednocześnie zaledwie 18 z 200 wniosków złożonych do SPO WKP w poddziałanie 2.2.1 zostało objętych wsparciem. To znaczy, że minimum 100 projektów jest już gotowych do złożenia, w momencie ogłoszenia naboru wniosków na wsparcie bezpośrednich inwestycji przedsiębiorstw z Regionalnego Programu Operacyjnego. W ujęciu statystycznym około 80% całego budżetu tej kategorii interwencji mogłaby zostać zaabsorbowana przez bardzo dobrze przygotowane projekty z poddziałania 2.2.1. To zestawienie pokazuje jak bardzo są ograniczone środki tej osi i jak istotne jest pytanie czy możliwe są przesunięcia środków między budżetami poszczególnych osi priorytetowych oraz czy zwiększeniu może ulec budżet działania III.2 w ramach trzeciej osi priorytetowej.

Zakładając, że przy opracowywaniu kryteriów oceny merytorycznej projektów aplikujących o wsparcie z działania III.2 (Podnoszenie innowacyjności i konkurencyjności przedsiębiorstw) zostaną wykorzystane doświadczenia SPO WKP, poddziałanie 2.2.1, to środki tego budżetu będą mogły pełnić funkcje dźwigni finansowej stymulującej podejmowanie przez sektor MSP prac badawczych oraz wdrożeń wyników uzyskanych badań. Większość projektów inwestycyjnych MSP, bazując na doświadczeniach z SPO WKP - poddziałanie 2.2.1 - będzie oparta, w procesie wdrożenia technologii wytwarzania wyrobów będących przedmiotem inwestycji, o współpracę ze sferą B+R. Instytucjami inicjującymi proces opracowywania i wdrażania innowacyjnych technologii będą sami przedsiębiorcy.

Jednocześnie, uwzględniając wyniki analizy obszarów tematycznych III osi priorytetowej RPO, odpowiedzialnych za zgodność celów Regionalnej Strategii Innowacji z celami Strategii Rozwoju Województwa Łódzkiego na lata 2007-2013, koniecznym staje się, dla uzyskania spójności tych celów, skorygowanie budżetów poniższych działań:

- **działanie III.1** (kod interwencji 02) - infrastruktura B+RT oraz specjalistyczne ośrodki kompetencji technologicznych – przewidywany budżet na tę kategorię wynosi **19 020 600,0 EUR**. Z przeprowadzonej analizy zadań tej kategorii interwencji wynika, że budżet tego działania, ze względu na stawiane mu cele, został oszacowany względnie prawidłowo i nie powinien być na tym etapie weryfikowany.
- **działanie III.2** (kod interwencji 08, 06, 26 i 48) – podnoszenie innowacyjności i konkurencyjności przedsiębiorstw – przewidywany budżet na to działanie wynosi 112 764 980 EURO. Zadaniem tego działania ma być wsparcie bezpośrednich inwestycji przedsiębiorstw, eko inwestycji, inwestycji związanych z rozwojem transportu multimodalnego, marketingu i promocji produktów i marek regionalnych oraz działań ograniczających wpływ procesów produkcyjnych na środowiska naturalne. Budżet związany z bezpośrednim wsparciem inwestycji przedsiębiorstw jest, ze względu na zdolność firm sektora MŚP do absorpcji innowacji procesowo-produktowych, w dużym stopniu niedoszacowany. Z przeprowadzonej analizy zadań w zakresie wsparcia MŚP w obszarach związanych z promocją produktów oraz wdrożeniem efektywnych systemów zarządzania środowiskiem, wdrożeniem i stosowaniem do działalności produkcyjnej przedsiębiorstw czystych technologii, zapobieganiem zanieczyszczeniom, wynika, że pierwotnie przewidywany budżet na te działania w wysokości 19 mln EURO można, w układzie względnym środków będących w dyspozycji RPO uznać za przewidywany na zadowalającym poziomie; koszty związane z ochroną środowiska są bowiem ważnym elementem realizacji strategii firm w polu zrównoważonego rozwoju a działania promocyjne istotnym elementem wzrostu konkurencyjności sektora MŚP. Budżet tego działania, w stosunku do zakresu przypisanych im zadań, jest w znaczącym stopniu niedoszacowany!
- **działanie III.3** (kod interwencji 07 i 04) – rozwój B+R w przedsiębiorstwach – planowany w pierwszej wersji RPO WŁ budżet obu kodów interwencji wynosił 29 074 344 EUR.

Przewidywany budżet wsparcia finansowego na rzecz rozwoju B+RT, w szczególności MŚP (w tym dostęp do usług związanych z B+RT w ośrodkach badawczych – kod interwencji 04) wynosił 10 053 745. Z przeprowadzonej analizy zadań tej kategorii interwencji wynika, że kwota budżetu tego obszaru tematycznego, ze względu na stawiane mu cele, został oszacowany prawidłowo. Natomiast wsparcie finansowe, na poziomie 19 020 599 EURO, działań firm związanych z prowadzeniem badań przemysłowych

i eksperymentalnych prac rozwojowych, realizowanych przez przedsiębiorców, grupy przedsiębiorców samodzielnie lub we współpracy z jednostkami naukowymi oraz na zlecenie przedsiębiorstw przez jednostki naukowe, jest nieporozumieniem. Z przeprowadzonej analizy zadań tej kategorii interwencji wynika, że budżet tego obszaru tematycznego, ze względu na stawiane mu cele, został **niedoszacowany**. Ten obszar tematyczny może stać się stymulatorem inwestycji przedsiębiorstw związanych z wdrożeniem wyników badań współfinansowanych w ramach kategorii interwencji 04, ale powinien dysponować budżetem na poziomie zdecydowanie przekraczającym 50 mln. EURO.

- działanie III.4 (kod interwencji 02, 05 i 09) – rozwój instytucji otoczenia biznesu -przewidywany budżet na to działanie wynosi 66 843 820 EUR. W ramach tego działania wsparciem zostaną objęte projekty mające na celu stworzenie platformy transferu wiedzy, regionalnych instrumentów finansowych (funduszy pożyczkowych lub poręczeniowych), rozwój instytucji otoczenia biznesu, inicjowanie i animację powiązań kooperacyjnych czy też tworzenie lub rozwój parków przemysłowych, technologicznych, inkubatorów i nowych ośrodków proinnowacyjnych.

Planowany w pierwszej wersji RPO WŁ budżet działań związanych z rozwojem instytucji otoczenia biznesu, transferem technologii i udoskonaleniem sieci współpracy między MŚP a władzami regionalnymi oraz biegunami technologicznymi (parkami naukowymi i technologicznymi) wynosił: **24 726 779 EUR**. W przypadku braku zdefiniowanych zadań instytucji biznesu w procesie realizacji Regionalnej Strategii Innowacji, wdrażania RPO WŁ oraz braku modelu transferu wiedzy ze sfery B+R do przemysłu, przewidywanie wsparcia finansowego tych instytucji w powyższej kwocie jest działaniem sprzecznym z podstawowymi zasadami prakseologii (dziedziną badań naukowych dotyczących wszelkiego celowego działania ludzkiego). Z kolei biorąc pod uwagę fakt, iż na stworzenie platformy transferu technologii i jej administrowanie w okresie programowania 2007-2013 w zupełności wystarczy kwota 4 mln EURO, to można stwierdzić, że budżet tego działania jest w istotnym stopniu przeszacowany.

Racjonalne w jego ramach jest natomiast dokapitalizowanie Funduszu Pożyczkowego ŁARR S.A. kwotą 45 mln zł (na podstawie wniosku złożonego do programu indykatywnego). Zmiana regulaminu Funduszu Pożyczkowego ŁARR S.A. usprawni proces finansowania działalności rozwojowej i operacyjnej firm sektora MSP. Tworzenie dodatkowych funduszy mikropożyczkowych, o wyższej, w stosunku do Funduszu Pożyczkowego ŁARR S.A, stopie oprocentowania nie wydaje się uzasadnione. Szczególnie istotnym celem tej kategorii interwencji jest współfinansowanie działań związanych z tworzeniem i rozwojem zaawansowanych form kooperacji firm, przede wszystkim w formule klastra. Z przeprowadzonej analizy zadań tej kategorii interwencji wynika, że budżet tego obszaru tematycznego, ze względu na stawiane mu cele, został nieoszacowany;

na sfinansowanie przewidywanych do wsparcia projektów klastrów konieczne jest przeznaczenie minimum 32 mln EURO.

Podjęcie działań związanych z rekonstrukcją powyższego budżetu, ze względów na kryteria merytoryczne, wymaga spełnienia dwóch podstawowych warunków.

Pierwszym warunkiem jest opracowanie kryteriów oceny merytorycznej projektów inwestycyjnych przedsiębiorstw współfinansowanych z III osi priorytetowej, które będą stymulowały wnioskodawców do nawiązywania współpracy z jednostkami sfery B+R, w celu realizacji wspólnych prac wdrożeniowych. Jednocześnie należy zaznaczyć, że stworzenie takich kryteriów oceny merytorycznej działań inwestycyjnych firm, które stymulowałyby je do podejmowania współpracy z jednostkami sfery B+R nie jest rzeczą niemożliwą. Świadczy o tym praktyka SPO WKP poddziałanie 2.2.1; z 200 wniosków złożonych w RIF w Łodzi, co najmniej 30 miało zawarte wstępne umowy o współpracy z jednostkami naukowo-badawczymi na wdrożenie technologii będącej przedmiotem wniosku aplikacyjnego.

Drugim warunkiem jest stworzenie modelu współpracy sektora MSP ze sferą B+R. W jego ramach należy zmienić przeświadczenie przemysłu, że koszt realizacji prac badawczych jest wysoki, a czas ich realizacji – długi. W rzeczywistości marża uczelni jest wielkością umowną i może podlegać negocjacjom. Problemem jest niskie zainteresowanie uczelni współpracą z przemysłem. W istotnym stopniu jest ono wynikiem systemu finansowania nauki z budżetu państwa oraz systemu rozliczania nauczycieli akademickich z wyników ich pracy.

Ze strony państwa do dyspozycji przedsiębiorców są programy, które umożliwiają im refundację części kosztów prac badawczych, jak chociażby z programu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego „Inicjatywa Technologiczna”, czy sfery B+R w ramach programów badawczych KBN. Inicjatywa przemysłu, będąca efektem wdrożenia programów wsparcia wykorzystujących finansowe mechanizmy oddziaływania na firmy, do podejmowania współpracy ze sferą B+R mogłaby być dla Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego poważnym sygnałem do zreformowania systemu finansowania nauki i rozliczania efektów pracy nauczycieli akademickich.

Wniosek z tej pobieżnej analizy jest prosty: konieczne jest skorygowanie budżetów III osi priorytetowej oraz dokapitalizowanie części działań. Warunkiem podstawowym dla tego rozwiązania jest, aby kryteria oceny merytorycznej projektów współfinansowanych z RPO stymulowały przedsiębiorców do podjęcia współpracy ze sferą B+R w procesie wdrażania innowacji procesowo-produktowych oraz transferu wiedzy. Wydaje się, że efektem tego rozwiązania byłoby powstanie systemu stymulacji współpracy sektora MSP z zapleczem naukowo-badawczym. Że jest to możliwe, wskazują wyniki oddziaływania kryteriów oceny merytorycznej SPO WKP poddziałanie 2.2.1. W ramach okresu przygotowawczego do składania wniosków co najmniej 15% przedsiębiorców wyraziło zainteresowanie współpracą

z jednostkami sfery B+R w procesie wdrażania przedmiotowych projektów aplikujących o wsparcie.

To rozwiązanie nie oznacza, że jednostki sfery B+R będą pozbawione wsparcia dla ich inwestycji w aparaturę naukowo-badawczą. Taką możliwość zapewnia im priorytet II Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka w ramach działania 2.1. Ze środków przeznaczonych na II oś priorytetową, przewiduje się skoncentrowanie znaczącej kwoty na inwestycje infrastrukturalne oraz wyposażenie laboratoriów w aparaturę naukowo-badawczą.

Kryteria oceny merytorycznej projektów inwestycyjnych współfinansowanych z III osi priorytetowej

Ważnym zadaniem Regionalnej Strategii Innowacji Województwa Łódzkiego jest określenie i rozwijanie branż uznanych za priorytetowe. Z badań prowadzonych w ramach regionalnego foresightu wynika, że przy strukturze gospodarki regionu w 80% opartej na dwóch przemysłach tradycyjnych tj.: włókienniczym oraz rolno-spożywczym nie jest możliwe, przekształcenie jej, w okresie najbliższego piętnastolecia, w przemysł oparty na zaawansowanych technologiach teleinformatycznych czy biotechnologii. Można natomiast rozwijać przemysły tradycyjne regionu przez transfer wiedzy. Oparcie procesu budowy strategii rozwoju gospodarki regionu o takie założenie oznacza, że do jej priorytetowych działań należy zaliczyć te, które związane są z transformacją przemysłów tradycyjnych z pracochłonnych w wiedzochłonne.

Główny nacisk, zgodnie z Regionalną Strategią Innowacji Województwa Łódzkiego powinien zostać położony na wspieranie nowych inwestycji zwiększających innowacyjność przedsiębiorstw z sektora MŚP oraz zapewniających stały transfer wiedzy. Stąd przy budowie kryteriów wyboru projektów należałoby przyjąć wytyczne zapisane w 7. Programie Ramowym Badań i Rozwoju Technologicznego Unii Europejskiej.

Kryteria oceny merytorycznej projektów inwestycyjnych ubiegających się o wsparcie z działania III.2 RPO WL 2007-2013., w zasadniczym stopniu różnią się od metodologii oceny zastosowanej w SPO WKP poddziałanie 2.2.1., która spełniła oczekiwania donatora programu. Podstawowe różnice dotyczą procesu kooperacji. W SPO WKP ten element procesu gospodarczego nie miał żadnego odzwierciedlenia w kryteriach oceny projektów. W propozycji Urzędu Marszałkowskiego staje się on zasadniczym kryterium oceny projektów aplikujących o wsparcie z działania III.2; wdrażany projekt inwestycyjny w oparciu o środki działania III.2., ma przyczyniać się do rozwoju powiązań kooperacyjnych oraz popierać powiązania kooperacyjne i przyczyniać się do wzmocnienia konkurencyjności innych przedsiębiorców w regionie. Założenie, że inwestycje sektora MŚP będą stymulować powiązania kooperacyjne jest sprzeczne ze strategią ich rozwoju; dążą one, ze względu na możliwość konkurencyjności ceną, do zamknięcia procesu produkcyjnego w ramach prowadzonej działalności produkcyjnej – poszerzania

zakresu realizowanych operacji i faz procesu produkcji wyrobów. Producent dzianin dysponujący „własną” wykończalnią posiada wyższą zdolność do konkurencyjności ceną od producenta dzianin surowych. Statystycznie większość firm sektora MŚP produkuje detale lub podzespoły na zlecenie „dużych” firm wytwarzających wyroby gotowe umożliwiające im akumulowanie wartości dodanej. System rozliczeń usług świadczonych przez kooperantów na rzecz koncernów lub światowych dystrybutorów wyrobów gotowych w większości przypadków oparty jest o koszt/cenę maszynogodziny. Przy stale rosnącej wartości złotego do EURO i dolara oraz rosnących kosztach pracy, racjonalnym działaniem krajowych kooperantów jest dążenie do minimalizacji kosztów produkcji. Rozwój procesów kooperacji na poziomie sektora MŚP będzie te koszty zwiększał. Rozwój powiązań kooperacyjnych jest elementem strategii dużych firm zdolnych do podjęcia produkcji wyrobów gotowych opartych o nowe procesy produkcyjne. Ich sprzedaż gwarantuje im akumulowanie ponadprzeciętnej wartości dodanej będącej wynikiem transferu wiedzy. W większości przypadków podmioty te dysponują rozbudowanymi – własnymi – kanałami dystrybucji produktów. Krajowy sektor MŚP, poza nielicznymi wyjątkami, nie posiada zdolności finansowych i organizacyjnych i dystrybucyjnych do podjęcia produkcji wyrobów gotowych opartych o wysoką wartość dodaną. Nie ma więc uzasadnienia, w praktyce gospodarczej MSP, do stymulowania firm tego sektora do podejmowania związków kooperacyjnych.

Drugim „negatywnym” kryterium, ze względu na przypisaną im wagę, jest lokalizacja inwestycji. Proponowany system oceny w ramach działania III.2 promuje lokalizację inwestycji w zintegrowanych obszarach biznesowych, do których autorzy zaliczają specjalne strefy ekonomiczne, parki przemysłowe, parki technologiczne, inkubatory przedsiębiorczości. W województwie łódzkim zostały stworzone dwa parki technologiczne: Łódzki Park Naukowo-Technologiczny oraz Bełchatowsko-Kleszczowski Park Przemysłowo-Technologiczny.

Oba parki nie dysponują infrastrukturą techniczną umożliwiającą zainstalowanie ciągu technologicznego, maszyn produkcyjnych lub urządzeń produkcyjnych nie mówiąc już o uruchomieniu procesów produkcyjnych związanych z emisją środków chemicznych czy ścieków. Z kolei przyznawanie wnioskodawcom dodatkowych punktów za lokalizację inwestycji w Specjalnej Strefie Ekonomicznej (SSE) jest w pewnym sensie „podwójnym promowaniem”. Przedsiębiorca bowiem, z tytułu lokalizacji inwestycji w SSE otrzymuje pomoc publiczną, poprzez umorzenie 50% podatku dochodowego łącznie do wartości inwestycji zrealizowanej w obszarze strefy.

Kolejnym problemem jest czytelność dla wnioskodawcy, a tym samym również dla członków Komisji Oceny Projektów, takich kryteriów jak:

- projekt opiera się na przeprowadzonej analizie ryzyka,
- zasadność zaproponowanych w projekcie rozwiązań technicznych,
- badanie alternatywnych wariantów realizacji inwestycji, brak zagrożeń wykonalności technicznej projektu oraz trwałość techniczna projektu,
- zasadność i odpowiednia wysokość zaplanowanych kosztów kwalifikowanych,

- powiązanie projektu z projektami realizowanymi przez beneficjenta (partnerów, inne podmioty) na tym samym terenie, rozwiązującymi ten sam problem finansowanymi z innych środków, w szczególności ze środków Unii Europejskiej oraz własnych,
- zgodność z innymi projektami realizowanymi w ramach strategicznych dokumentów rządowych, w ramach innych programów operacyjnych,
- kompleksowość projektu w osiągnięciu celu – czy projekt zapewnia likwidację problemu danego obszaru (ewentualnie wraz z realizacją projektów komplementarnych),
- czy projekt został optymalnie zdefiniowany - czy stanowi ostatni etap szerszego przedsięwzięcia lub jego zakres na dzień
- realizacja projektu poprzez powiązania kooperacyjne, przyczynia się do wzmocnienia konkurencyjności innych przedsiębiorców w regionie,
- realizacja projektu prowadzi do zwiększenia konkurencyjności przedsiębiorstwa w skali regionalnej, krajowej lub międzynarodowej.

Niewiadomo bowiem jak interpretować pojęcie „analiza ryzyka” oraz czym je mierzyć. Część przytoczonych kryteriów jest zupełnie nie zrozumiałych. Niezrozumiałe jest również sformułowanie: „wzmocnienie konkurencyjności”. Co prawda czytelna jest intencja autorów kryteriów, którzy mają tu na myśli wzrost konkurencyjności innych firm w wyniku oddziaływania projektu inwestycyjnego wnioskodawcy na jego interesariuszy. Niezrozumiałe natomiast jest samo pojęcie „wzmocnienie konkurencyjności”. Oprócz problemów związanych z analizą semantyczną użytego sformułowania, podstawowym problemem jest możliwa do zastosowania forma i miara tego wzmocnienia. W warunkach współczesnych syntetyczny wyznacznik konkurencyjności przedsiębiorstw to innowacyjność rozumiana jako zdolność do generowania i wprowadzania na rynek globalny nowych rozwiązań technicznych, organizacyjnych, a także społecznych. To „literaturowe” ujęcie konkurencyjności wskazuje na nieścisłość zaprezentowanych przez Urząd Marszałkowski kryteriów oceny projektów inwestycyjnych aplikujących o wsparcie z działania III.2. Jeżeli bowiem innowacyjność przedmiotowego projektu jest mierzona kryteriami:

- projekt zakłada wdrożenie technologii znanej i stosowanej w Polsce poniżej jednego roku, poniżej trzech, poniżej pięciu,
- elementem projektu inwestycyjnego jest wdrażanie zaawansowanych technologii lub usług wiedzochłonnych,

to, tym samym pośrednio określają one poziom konkurencyjności przedsięwzięcia. Jeżeli tak, to potwierdzenie jej poziomu kolejnym kryterium jest niezrozumiałe, tym bardziej, że trudno będzie wskazać na kolejne logiczne miary tego pojęcia. Jednocześnie użycie do pomiaru konkurencyjności aż czterech kryteriów posługujących się różnymi miarami o dużej rozpiętości wiarygodności uzyskanych wyników uniemożliwią

zobiektywizowanie przeprowadzonej oceny. Kolejnym błędem jest zastosowanie kilku etapów oceny jak na przykład podwójne punktowanie za kryteria ogólne programu i każdego działania z osobna. Ten wieloetapowy system oceny jest absolutnie niezrozumiały dla specjalistów posiadających doświadczenie we wdrażaniu programów przedakcesyjnych i Sektorowego Programu Operacyjnego - Wzrost Konkurencyjności Przedsiębiorstw, a cóż dopiero dla przedsiębiorców. Oby wdrażanie tego programu nie okazało się porażką na miarę Zintegrowanego Programu Operacyjnego - działanie 3.4.

Podsumowanie

W okresie programowania 2008-2013 na wsparcie finansowe działań proinnowacyjnych może liczyć firma dysponująca potencjałem innowacyjnym i kapitałowym do realizacji projektów związanych z wdrożeniem nowej technologii i nowych lub zasadniczo zmienionych produktów, wzoru przemysłowego lub użytkowego albo podjęcia prac badawczych i wdrożenia przemysłowego ich wyników. Działania te może współfinansować z POIG jak i RPO. Przedsiębiorca aplikujący o wsparcie finansowe z POIG ma do dyspozycji dobrze opisane formularze aplikacyjne i czytelne kryteria oceny merytorycznej. Bariera „wejścia” do tego programu jest minimalna kwota inwestycji bezpośrednich, która nie może być niższa od 8 mln zł. W przypadku działania 1.4. i 4.1 minimalna wartość prac nakładów na prace rozwojowe badawczych to 400 tys. zł. Jednak dla większości przedstawicieli sektora MŚP, w przypadku programu wspierającego inwestycje bezpośrednie, barierą nie do pokonania jest minimalna kwota realizowanej inwestycji – 8 mln zł. oraz poziom innowacyjności projektu inwestycyjnego (dz. 4.4 i 4.3). Dla tych, którzy nie będą w stanie spełnić kryteriów POIG, zostaje Regionalny Program Operacyjny, ze skomplikowanym wnioskiem aplikacyjnym, niezrozumiałymi kryteriami oceny projektów i dużą konkurencją ze względu na bardzo mały budżet w stosunku do potrzeb firm regionu. Dla mikroprzedsiębiorstw w praktyce NIKT NIC nie ma do zaoferowania!

Znaczenie procesów bielenia i podbielania optycznego dla jakości wykończenia wyrobów włókienniczych

*Bedeutung des Bleichens und optischen Aufhellern fuer Qualitaet
der Veredlung von Textilwaren.*

*Ausruestungsmethoden und Anlagen beim Bleichen von Zellulosen-
und synthetischen Fasern.*

Bedeutung des Wassers beim Bleichen.

1. Wstęp

Podstawowym pytaniem jakie sobie zadawano od wieków było:

- jaki jest cel bielenia włókienniczego
- jak i co bielić.

Bielenie włókien celulozowych, a właściwie bawełny i lnu było znane już w starożytności, gdzie biel nadawana tkaninom o różnych zastosowaniach użytkowych była wyrazem czystości fizycznej i duchowej. Tak było w starożytnej Europie, podczas gdy np. w Chinach i wielu innych krajach azjatyckich biel była kolorem żałoby. Zapotrzebowanie na bielone tkaniny było więc bardzo duże.

Jeśli chodzi o metody bielenia najczęstszym sposobem było bielenie „ławkowe”, na którego efekt miały wpływ czynniki naturalne takie jak: rosa, powietrze i słońce. Prawdopodobnie zachodziło tutaj powstawanie nadtlenu wodoru w trakcie którego następował fotochemiczny rozkład naturalnych barwników włókna. Sposób ten był stosowany na terenie naszego kraju jeszcze do końca XIX wieku jako „sposób śląski”.

Także wykorzystanie do wstępnego prania tkanin popiołu z niektórych roślin zawierającym alkalia było znane i rozpowszechnione. Rozwój chemii, a w szczególności odkrycie związków chloru w 1774 r., spowodowały dalsze udoskonalenia bielarstwa przemysłowego.

Natomiast jeśli chodzi o włókna wełniane jedną ze starszych metod stosowanych w starożytnym Rzymie było bielenie przędzy i tkanin przy użyciu dwutlenku siarki w specjalnych komorach. Metodę tę przemysłowo stosowano jeszcze na początku XX wieku.

Dzisiejsze metody bielenia są oczywiście diametralnie różne i to pod wieloma względami, nie tylko technologicznymi, ale także pod względem uzyskiwanej

jakości bieli i ekonomiki. Zmieniły się również cele, dla których osiągnięcia wprowadza się coraz to bardziej skuteczne metody bielenia.

Obecnie najbardziej istotnymi przyczynami bielenia lub podbielenia wyrobów włókienniczych są:

- osiągnięcie najwyższego stopnia bieli jako wykończenia końcowego,
- bielenie lub podbielenie przed dalszą obróbką taką jak barwienie i drukowanie,
- stosowanie podbielaczy optycznych jako komponentów w kąpielach apreterskich, lub pastach powlekających.

Również zmieniła się diametralnie paleta stosowanych środków chemicznych. Wynika to z wielu czynników, a przede wszystkim wymaganej czystości ekologicznej stosowanych środków i ich odpadów poprodukcyjnych.

Tak więc związki chloru stosowane przeszło 200 lat w bielarstwie, dające zresztą znakomite efekty, a więc chloryny i podchloryny, są w zasadzie wyeliminowane z technologii bielarskiej. Dotyczy to również większości środków redukcyjnych.

Tak więc na „placu boju” pozostały środki utleniające, czyli : woda utleniona, nadborany itp. oraz częściowo środki redukcyjne.

2. Bielenie włókien celulozowych

Zadaniem procesu bielenia włókien celulozowych, poprzez obgotowanie alkaliczne i bielenie chemiczne jest usunięcie między innymi naturalnych związków barwnych oraz pozostałych jeszcze łusek nasiennych.

Bawełniane tkaniny surowe zawierają na ogół:

- 85-95% celulozy
- 0,4-2% tłuszczów i wosków
- 0,5-2% pektyn
- 500-2700 mg/kg soli Ca i Mg
- 5-600 mg/kg metali ciężkich jak Fe i Mn
- 5-15% klejonki
- 1-3% preparacji estrowej lub parafinowej w dzianinach.

Jeszcze drastyczniej przedstawia się sprawa jeśli chodzi o tkaniny lniane zawierające 25-30% więcej zanieczyszczeń niecelulozowych niż bawełna (części zdrewniałych). Z tej przyczyny w wyniku przeprowadzenia procesów obgotowania i bielenia straty ciężarowe lnu wynoszą nawet do 40%.

Duża wrażliwość lnu na działanie alkaliów uniemożliwia stosowanie ich w większym stężeniu, dlatego proces sprowadza się do przemennego powtarzania operacji obgotowania/bielenia. Jest to istotne w przypadku konieczności osiągnięcia pełnej bieli 4/4, a więc stopnia bieli w granicach 75-80% w stosunku do siarczanu baru, którego biel jest przyjęta za 100%.

Wymuszona przepisami unijnymi rezygnacja z bielenia generalnie związkami chloru, a w szczególności bardzo skutecznej metody podchlorynowo-nadtlenkowej, spowodowała opracowanie bielenia metodą OXY i REDOXY, chociaż, w niektórych przypadkach nie można zrezygnować z metody „chlorowej”.

Jako przykład można przytoczyć bielenie lnu (w niedoprzędzie), gdzie usunięcie części zdrewniałych jest możliwe tylko przy użyciu chlorynu sodowego. W ten sposób dochodzimy do następującej konkluzji:

- wybór metody bielenia zależy od takich czynników jak: oczekiwany stopień bieli, przeznaczenie wyrobu, oznaczenie dopuszczalnych strat wytrzymałościowych i ciężarowych,
- przebieg procesu zależy od formy bielonego wyrobu i posiadanych urządzeń do tego celu.

Ogólnie rzecz biorąc wybór długości czasu procesu, temperatury, stężenia chemikaliów, omawianego stopnia bieli i ekologii jest każdorazowym kompromisem.

2.1. Warunki prowadzenia procesu

Istotną sprawą, z której wynika stopień intensywności procesu bielenia, jest zróżnicowana zawartość zanieczyszczeń niecelulozowych, a przede wszystkim barwnika naturalnego. W tym przypadku ważna jest obróbka wstępna, a więc obgotowanie. Przeprowadzone w sposób niewystarczający, powoduje wydłużenie procesu bielenia właściwego, co naraża włókna celulozowe na zwiększenie ich uszkodzenia (hydroksyceluloza). Jednakże niezależnie od żądanego stopnia bieli (nawet dla tkaniny półbielonej przeznaczonej do barwienia) włókno przed dalszymi operacjami musi być jałowe (o dobrym stopniu zwilżania).

Aby możliwie skrócić czas obróbki bielarskiej powstało wiele metod połączonych operacji np. obgotowanie/odklejanie, aż do końcowego nanoszenia wybielaczy optycznych.

Wszystkie metody bielenia, a w szczególności za pomocą wody utlenionej, są wrażliwe na katalizę szczególnie metalami ciężkimi. Szczególnie drastycznie działają sole manganu i żelaza, którego w naszych wodach nie brakuje. Dlatego jest konieczne stosowanie środków sekwestrujących. Obecnie znane są już środki zespolone zawierające kompleks składników takich jak: sekwestrującego, stabilizującego i powierzchniowo czynnego (np. Delinol 9208 – Boehme).

Również stosowana aparatura i jej części: pompy, zawory, węzownice, rury muszą być wykonane ze stali szlachetnej, odpornej na jony żelaza, manganu i miedzi.

2.2. Metody, maszyny i aparaty do bielenia

2.2.1. Aparaty do bielenia luźnego włókna i przędzy

W aparatach typu HT możliwe jest prowadzenie połączonego procesu obgotowania z bieleniem H_2O_2 w silnie alkalicznej kąpeli. W zasadzie ten proces jest stosowany obecnie do produkcji waty higienicznej.

W przypadku jeśli bielony surowiec jest przeznaczony dla dalszego przerobu, konieczne jest stosowanie organicznych stabilizatorów. W procesie bielenia przędzy nie trzeba stosować tak silnych alkaliów jak dla włókna luźnego, ponieważ na włóknie ilość łusek nasiennych jest już zredukowana.

Bielenie lnu w postaci niedoprzędu jest prowadzone w procesie chlorynowo-nadtlenkowym. Tylko taki proces daje możliwości osiągnięcia pełnej bieli, ale także pozbycie się części zdrewniałych jak łyko i słoma.

2.2.2. Maszyny pasmowe

Bielenie w formie pasma dotyczy przede wszystkim dzianin i tkanin lekkich niewrażliwych na powstawanie załamek, przy czym większość tych urządzeń, jeśli chodzi o maszyny okresowe, posiada system cyrkulacyjny. Dawne bielniki ciągłe dla tkanin w paśmie w postaci wielu połączonych w jeden agregat aparatów typu: napawarki, J-boxy i pralnie są już w zasadzie rzadkością.

2.2.3. Maszyny okresowe do bielenia w szerokości

Do urządzeń tych należą:

- jigery,
- urządzenia „Pad – Roll” dla procesu w podwyższonej temperaturze i zimnonawojowego.

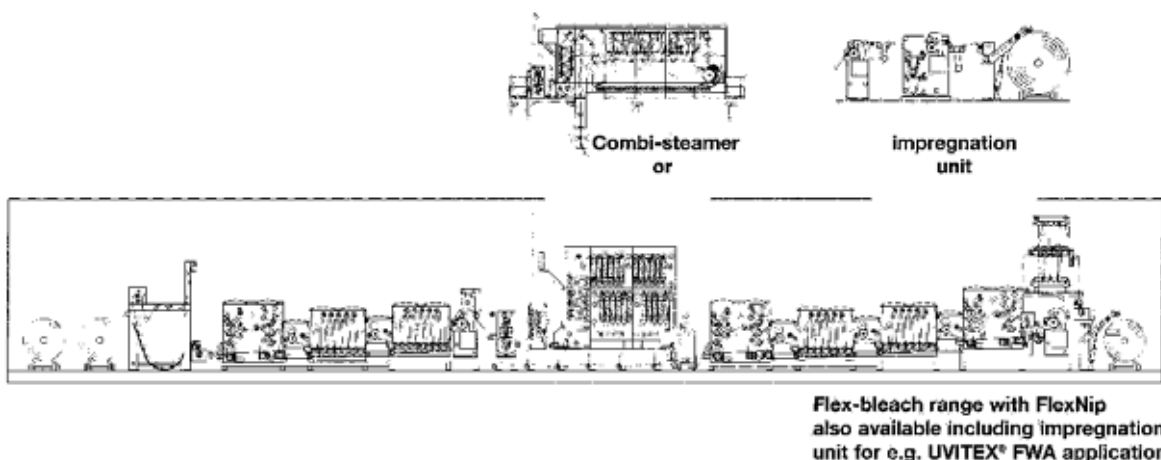
W zasadzie są to procesy nadtlenkowe, gdzie jako stabilizator używana jest mieszanina mono i difosforanu sodu, ale także dla metody zimnonawojowej używany jest persulfat sodu.

System zimnonawojowy mimo wydłużonego czasu procesu jest najbardziej ekonomiczny.

2.2.4. Urządzenia do bielenia ciągłego w szerokości

Jest to urządzenie najbardziej znaczące, ponieważ zezwala na prowadzenie pełnego procesu w jednej linii. Jednocześnie przez wyposażenie w pełną automatykę oraz liczne elementy dozujące zezwala, na doskonałą powtarzalność i sterowanie procesem, co przekłada się na wysoką jakość bielenia.

Na rysunku poniżej przedstawiony jest ciąg KÜSSTERS dla tkanin, zawierający podstawowe elementy jak: pranie wstępne (po obróbce enzymatycznej), przedział impregnujący, parownik, przedziały piorące i impregnarka końcowa (do nanoszenia np. wybielacza optycznego).



Wg procesu MEGA BLEACH proponowanego przez CIBĘ metoda bielenia przedstawia się następująco:

1. Obróbka enzymatyczna.

3-5 ml/kg ULTRAVON PRE (dyspergator/zwilżacz)

1-3 ml/kg INVATEX ED (sekwestrator)

2-6 ml/kg INVAZYME ADC (enzym bakteryjny)

Temp. napawania 20-90° C, rotowanie 4-24 godz.

2. Bielenie.

8-12 ml/kg CLARITE MAX (aktywator)

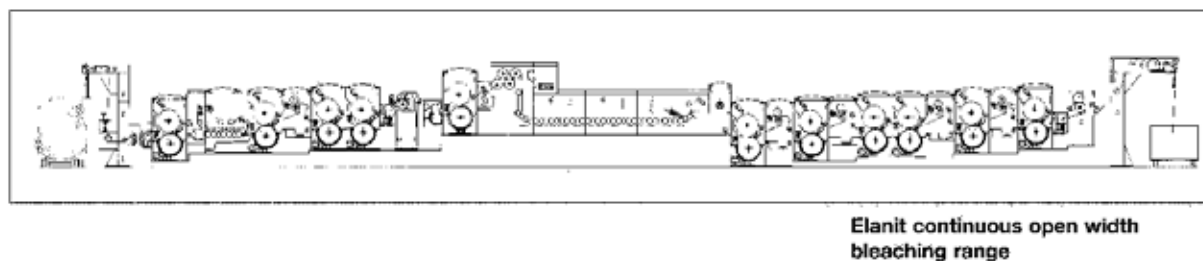
15-25g/kg NaOH 100%

30-60 ml/kg H₂O₂ 35%

2-4 ml/kg ULTRAVON PRE (dyspergator/zwilżacz)

Parowanie 15-25 min, pranie gorące, neutralizacja i podbielenie za pomocą INVATEX AC (eliminuje resztki H₂O₂) i UVITEX FWA (wybielacz)

Bielenie dzianin w szerokości przedstawione jest na rysunku poniżej.



Jest to proces w jednym ciągu, na który składa się:

1. Obróbka wstępna

3-5 ml/kg ULTRAVON PRE (dyspergator /zwilżacz)

2-5 ml/kg INVATEX SA (ułatwia rozpuszczenie preparacji)

W temp. 30-70°C, leżakowanie 3-5 min w temp. 50-70°C, pranie gorące.

2. Bielenie

6-10 ml/kg CLARITE MAX

8-10 g/kg NaOH 100%

30-60% ml/kg H₂O₂ 35%

1-3 ml/kg ULTRAVON PRE

Napawanie na zimno, parowanie 20-30 min, pranie gorące, obróbka końcowa INVATEX AC.

W odróżnieniu od ciągu do tkanin, urządzenie do bielenia dzianin musi być wyposażone w transporter siatkowy (conveyer), system rolek prowadzących lub walców rozszerzających.

Jeśli chodzi o parowniki mogą to być urządzenia ciśnieniowe (130-140°C) lub też jako otwarte przy stosowaniu pary przegrzanej.

Porównując koszty bielenia można dojść do następujących wniosków:

- metody okresowe są czasochłonne i drogie,
- metoda zimnonawojowa jest najbardziej czasochłonna, ale koszty energii są niższe,
- najwyższe koszty występują przy bieleniu ciągłym przede wszystkim na skutek dużego zużycia wody.

Osobna wstępna obróbka enzymatyczna podraża koszty, dlatego zaleca się skróconą metodę przy zastosowaniu odklejania oksydacyjnego z użyciem persulfonianu sodu.

Jako przykład można podać metodę opracowaną swego czasu przez firmę DIAMALT (NOVEON), a mianowicie:

2-8 g/l DIAXAL KBK 50 (zwilżacz odporny na alkalia)

6-12 g/l H₂O₂ 35%

1-2 g/l ENZYLASE HT

2-3 ml/l DIAXAL KE (stabilizator)

2,5-3,5 g/l NaOH 100%

Proces ten dotyczy głównie tkanin i może być stosowany na jigerze w kąpieli o krotności nawet 1:5, w temp. 95 – 100°C w czasie 30-60 min.

Reasumując, jeśli chodzi o celulozę i mieszanki z włóknami syntetycznymi, zintegrowany proces obróbki wstępnej należy uznać za opanowany biorąc pod uwagę złożoność zadań do których należą:

- odklejanie,
- demineralizacja włókna,
- bielenie,
- nienaganne usunięcie z włókna produktów rozkładu różnych złożonych związków chemicznych.

Dlatego np. firma CIBA poleca obróbkę końcową celulozy i jej mieszanek z zastosowaniem środka bielącego z połączeniem komponentów powierzchniowoczynnego i kompleksującego o nazwie INVATEX AC.

W tej sytuacji proponowane przez niektórych procesy jednoczesnego połączenia obróbki wstępnej z barwieniem wydają się ryzykowne.

Interesująca jest metoda obróbki wstępnej tj. bielenie wg systemu Red EX (BASF) gdzie:

- odklejanie i demineralizacja stanowi jeden proces,
- obgotowanie i bielenie połączone jest w jeden proces gorący.

Metoda ta dzięki redukcyjnemu działaniu komponentów zawartych w kąpeli odklejającej zezwala na usunięcie zanieczyszczeń mineralnych szczególnie żelaza z bawełny, natomiast w drugiej części procesu przedłużenie czasu rozkładu H_2O_2 , skutkuje wysokim stopniem bieli i oszczędnością w zużyciu H_2O_2 z 50 ml/l do 20 ml/l.

Metoda ta może być stosowana zarówno dla procesów okresowych jak i półciągłych i ciągłych zarówno dla tkanin jak i dzianin.

3. Bielenie dzianin bawełnianych

Dzianiny najczęściej bielone są na aparatach pasmowych okresowych pod postacią worka. Ponieważ należy zapobiegać wyciąganiu dzianiny, aparaty powinny być wyposażone w dysze (możliwie z regulowaną średnicą) z nadładkiem. Jednocześnie przędza, z której wykonano dzianiny nie może zawierać np. łusek nasiennych.

Na ogół stosowano obróbkę dwufazową, gdzie po obgotowaniu alkalicznym następuje, po spuszczeniu kąpeli, bielenie w kąpeli z wodą utlenioną. Obecny poziom techniki pozwala na modyfikacje tego procesu w kierunku połączenia obu faz.

Jako przykład może posłużyć proces SMART PREP polecany przez CIBĘ i wykonany na aparacie dyszowym HT.

Proces ten pomyślany był jako podbielenie przed barwieniem, jednakże przez zwiększenie stężenia H_2O_2 w kąpeli można go zastosować do bielenia pełnego.

Dzianina jest traktowana kąpielą o składzie:

A. Bielenie

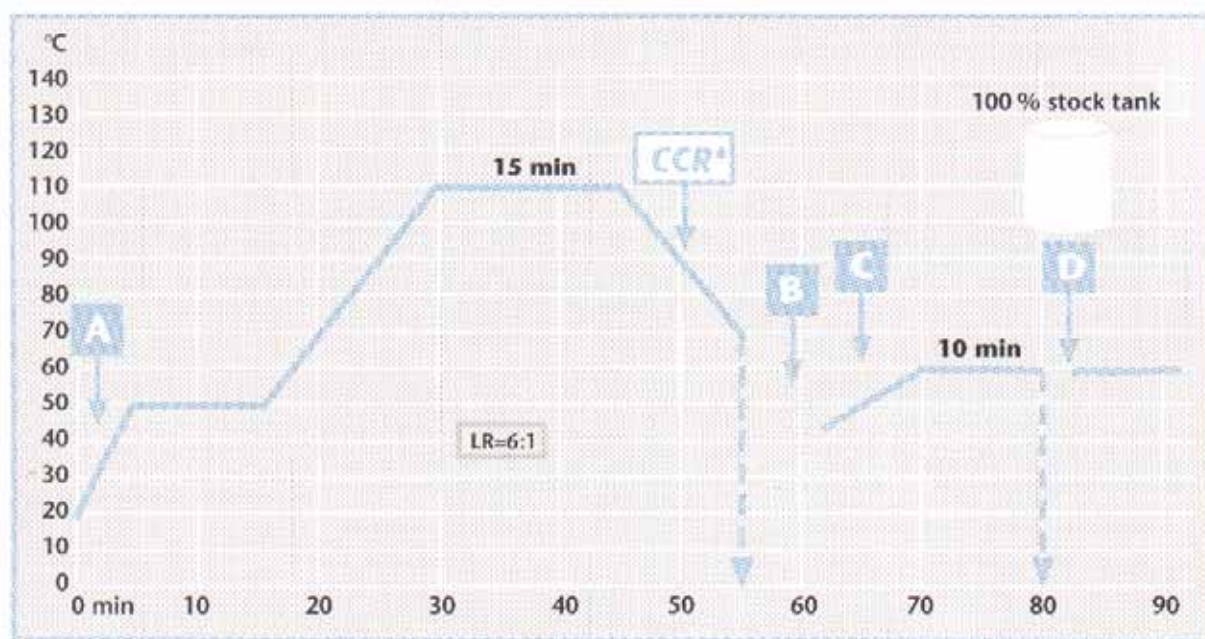
- 2,5 ml/l Cibafluid CD
- 1,7 ml/l INVADINE DO
- 0,8 ml/l TINOCLARITE GS
- 3,8 ml/l NaOH 38 Be
- 5 ml/l H_2O_2 35%

B. Neutralizacja

- 2 ml/l INVATEX AC

C. Dekompozycja resztek H_2O_2

- 0,5 ml/l TINOZYM CAT



*CCR=combined cooling and rinsing

Dla osiągnięcia bieli o wysokim stopniu, należy stosować proces dwustopniowy, tzn. najpierw obgotowanie/bielenie, a następnie powtórzenie bielenia bardziej łagodnego oksydacyjnego lub redukcyjnego.

4. Bielenie włókien syntetycznych

W odróżnieniu od włókien naturalnych, włókna syntetyczne nie zawierają naturalnych tłuszczów, ligniny, części zdrewniałych oraz barwnika.

Więcej, często są to włókna matowane poprzez dodatek bieli tytanowej (dawniej cynkowej) do polimeru przed przędzeniem. Również dodatek do polimeru wybielaczy optycznych nie należy do rzadkości. Natomiast szczególnego znaczenia nabiera sprawa preparacji i oligomerów na włóknie, szczególnie w przypadku włókien PES.

A zatem wobec nieobecności zanieczyszczeń i klejonki, które występują na włóknach naturalnych, proces wstępnego oczyszczenia włókien syntetycznych polega na usunięciu preparacji naniesionych podczas przędzenia polimeru, jego obróbce na rozciągarkę oraz w przędzalni włókienniczej.

Stosowane preparacje są to na ogół:

- pochodne estrowe kwasów tłuszczowych (także oleje przędzalnicze),
- estry organiczne kwasu fosforowego,
- emulsje parafinowe.

Celem nanoszenia tych preparacji jest ułatwienie przędności i rozciągania, w procesie wytwórczym, oraz antyelektrostatyka i przerób w przędzalnictwie włókienniczym.

Pierwszą więc czynnością, jest „oczyszczenie” włókna z substancji naniesionych, a dopiero potem bielenie jeśli konieczny jest stopień wysokiej bieli, a więc „białe na białe”.

Poniżej podaję sposób bielenia dla włókien PES:

1. Obróbka wstępna (jiger)

5-10 g/l RUCOGEN DWA –P

obróbka 6 pasaży w temp. 60 – 70 °C.

RUCOGEN zawiera w swoim składzie 10% rozpuszczalnika organicznego, co jest istotne z uwagi nie tylko na emulgowanie, ale rozpuszczenie i usuwanie z kąpieli emulsji parafinowej jako preparacji.

Proces ten jest stosowany jako :

- przygotowanie tkaniny (dzianiny) do druku i barwienia,
- pierwszy stopień przed właściwym bieleniem (jeśli konieczne).

2. Bielenie włókien PES

5-10 ml/l H_2O_2 35%

2-3g/l Cottoclarin CL (zwilżacz)

1g/l Celidon FLT (stabilizator)

2-3 g/l NaOH 38 Be.

Temp. 50 – 60°C.

Inaczej wygląda sprawa jeśli chodzi o włókna PA. Mianowicie włókna te są nieodporne na tlen aktywny, a zatem na wodę utlenioną.

Dlatego do bielenia PA poleca się chloryn sodu, a mianowicie w kąpieli:

1-2 g/l chlorynu sodowego

1 g/l stabilizatora na bazie kwasu mrówkowego

przy pH 4-5, w ciągu 40-60 min, w temp. 80 – 85° C.

Po bieleniu i płukaniu należy przeprowadzić proces odchlorowania za pomocą 2-4 g/l bisulfitu i neutralizacji 1-2 g/l sody kalcynowanej. Prostym sposobem jest bielenie redukujące za pomocą Hydrosulfitu FA (Rongalit C, Bruggolit C) w ilości 3-4 % w środowisku kwaśnym o pH 3,5-4 od kwasu mrówkowego w temp. 90°C.

Stabilizacja w czasie 10-30 sek. w temp. 160-190°C.

Jeśli chodzi o włókna PES/celuloza, to po obróbce wstępnej (obgotowanie w NaOH jeśli włókno silnie zanieczyszczone),

- bielenie H_2O_2 + dodatek wybielacza optycznego.
- stabilizacja w temp. 190-200°C, 30 sek.

Opisane metody dotyczą układów włókien najczęściej spotykanych; nie opisałem więc np. metod bielenia takich włókien jak PAN, PU.

4. Włókna wełniane

W zasadzie przemysł wełniarski u nas w Polsce nie istnieje (szkoda), niemniej jednak poruszę ten temat i technologię, ponieważ jeszcze nie tak dawno był to przerób stosowany u nas powszechnie. Interesującą metodą stosowaną jeszcze w latach 50-60 XX w., szczególnie we Francji, było bielenie poprzez traktowanie

wełny słabym roztworem nadmanganianu potasu z dodatkiem siarczanu magnezu, gdzie proces oksydacji następował dzięki osadzeniu się na włóknie MnO_2 i następne odbarwienie do białości poprzez redukcję siarczynem sodu NaHSO_3 z dodatkiem H_2SO_4 , dopóki cały brunatny nalot nie został rozpuszczony.

Obecnie dla uzyskania pełnej bieli stosuje się metodę oksydacyjną na gorąco w temp. 50°C lub na zimno w środowisku kwaśnym przy użyciu specjalnych środków buforujących.

Bielenie redukcyjne jest stosowane dla podbielania. Obie metody wymagają użycia podbielaczy optycznych, ponieważ nie należy zapominać, że każda biała wełna ma tendencję do żółknięcia po pewnym czasie użytkowania.

Dość często jest stosowane połączenie obu metod jako dwustopniowe, tzn. oksydacja redukcyjne bielenie.

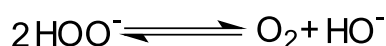
5. Podstawowe środki używane do bielenia

5.1. Woda utleniona i aktywatory

Wobec problemów ekologicznych ze stosowaniem związków chloru, woda utleniona jest najważniejszym środkiem bielącym. Skuteczność działania wody utlenionej jest uzależniona od jej potencjału oksydacyjnego w powiązaniu z innymi komponentami kąpieli bielącej, a przede wszystkim alkaliami. Pokazują to następujące reakcje:



$$K_{298} = \frac{[\text{H}^+][\text{HOO}^-]}{[\text{H}_2\text{O}_2]} = 1,78 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$



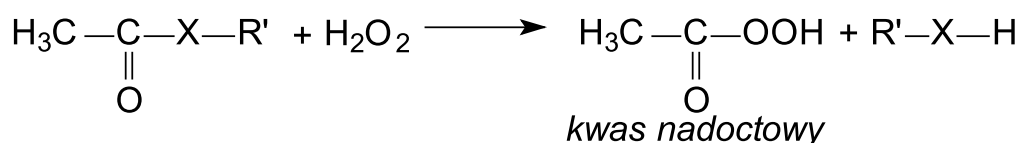
Woda utleniona jako słaby kwas w roztworze wodnym dysocjuje jonowo. Ten słaby wolny kwas może posiadać właściwości bielące tylko wtedy jeśli jest aktywowany, dlatego reakcja ta zachodzi w środowisku alkalicznym.

Rodzaj użytego aktywatora alkalicznego zależy od rodzaju bielonego surowca oraz jego obróbki wstępnej, np. dla bawełny stężenia i alkaliczność kąpieli mogą być wysokie, podczas gdy dla wełny niskie z dodatkiem środka buforującego jak np. pirofosforan sodu.

W przypadku lnu zaleca się z kolei dodatek sody kalcynowanej jako substancji alkalicznej. Oprócz alkaliów kąpiel bieląca musi zawierać środki sekwestrujące typu anty Fe oraz powierzchniowo czynne jak zwilżacz i środek piorący. Najważniejsze są jednak stabilizatory, które stanowią o stopniu bieli, ochronie włókna, ale także o ekonomice procesu.

Najstarszy i stosowany przez dziesiątki lat stabilizator, jakim jest szkło wodne nie jest już w zasadzie stosowany chyba, że proces bielenia jest celem ostatecznym. Osobiście ostrzegam przed stosowaniem tego środka dla procesów bielenia /podbielania przed barwieniem lub drukiem, bowiem szkło wodne jest trudno usuwalne podczas płukania i w rezultacie powoduje mniejsze lub większe zaimpregnowanie wodoodporne tkaniny oraz dzianiny. Stosowane obecnie stabilizatory, są na ogół związkami organicznymi np. aminokarboksyłanami, estrami organicznymi kwasu fosforowego lub solami nieorganicznymi związków organicznych.

Przykładem działania takiego aktywatora opartego na związku acetylowym (typu tetraacetylenodiamina) jest poniżej pokazana reakcja:



Kwas nadoctowy jest środkiem bielącym. Ta technologia była już znana i stosowana w latach 50- 80 ubiegłego wieku.

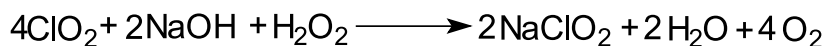
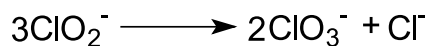
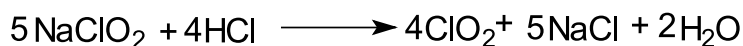
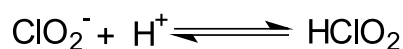
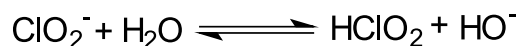
5.2. Chloryn sodowy

Chloryn sodowy jest coraz rzadziej stosowany ze względów ekologicznych, jednakże konieczny jeśli chodzi o niektóre procesy (np. bielenie lnu surowego).

Dzięki temu, że proces bielenia jest prowadzony przy pH 3,5 – 4,5 można go stosować dla włókien wrażliwych na alkalia, jak PAN, PA, trójoctan i wiskoza. W wyniku tej obróbki otrzymuje się intensywną biel, chociaż w przypadku bawełny zbyt duża koncentracja chlorynu prowadzi do powstania hydroksycelulozy.

Również podczas bielenia tkanin/dzianin w paśmie wybielone są wszystkie załamki, a sam produkt jest mało wrażliwy na metale inaczej jak to ma miejsce w przypadku H_2O_2 .

Reakcje rozkładu NaClO_2 przebiegają następująco:



Ta ostatnia reakcja dotyczy dwustopniowego procesu z dobieleniem przez H_2O_2 . Jednocześnie sam $NaClO_2$ musi być aktywowany podczas bielenia za pomocą HCl lub kwasów organicznych, natomiast jako środki antykorozyjne stosowane są najczęściej: azotany, azotyny, fosforany i pochodne kwasów tłuszczowych.

5.3. Środki redukcyjne

Obecnie rzadko używane. W zasadzie chodzi o dwa środki:

- kwaśny siarczyn sodu oraz
- ditionian (III) sodu (hydrosulfit) $Na_2S_2O_4$
- lub formaldehydosulfoksyłan sodu $NaHSO_2CH_2O \cdot 2 H_2O$
(Rongalit C, Bruggolit C)

Środki redukujące były zwłaszcza stosowane dla włókien zwierzęcych, czyli jedwabiu i wełny przy czym na ogół zaleca się metodę kombinowaną, tzn. redukcyjno – nadtlenkową.

6. Znaczenie wody w procesie bielenia

Zwykle nie chodzi o stosowanie wody o czystości wody destylowanej, ale o czystość technologiczną zezwalającą na prowadzenie procesu bielenia w sposób powtarzalny i uzyskanie maksymalnie trwałych zamierzonych efektów bielenia. Jak wynika z praktyki, woda używana do procesów technologicznych jak: bielenie, barwienie oraz drukowanie, jest badana dopiero wtedy, gdy wystąpią zaburzenia jakościowe „nieznanego pochodzenia” i wówczas woda jest ostatnim badanym medium. Wykończalnik przystępując do realizacji któregośkolwiek z omawianych procesów, musi mieć przed sobą bieżące wyniki kompleksowych badań wody. W tym przypadku wyniki tylko twardości wody są daleko niewystarczające, ponieważ nic nie mówią o występowaniu takich związków jak : Fe^{++} , Mn^{++} , Cu^{++} , lub Cl^- .

Zgodnie z zaleceniem UE woda powinna charakteryzować się następującymi parametrami:

barwa	przezroczysta
pH	6,5-7,5
popiół	do 250 mg/l
Cu^{++}	0,005 mg/l
Cr^{+++}	0,1 mg/l
Fe^{++} i Fe^{+++}	0,1 mg/l
Mn^{++}	0,05 mg/l

Al ⁺⁺⁺	0,2 mg/l
Cl ⁻	~ 150 mg/l
SO ₄ ⁻⁻	~ 150 mg/l
NO ₂ ⁻	~ 200 mg/l
twardość ogólna	do 5°n
twardość węglanowa	do 2°n
twardość magnezowa	do 2°n
CSB	< 50mg/l

Woda o nieprzekroczonych powyższych parametrach powinna być stosowana do wszystkich procesów wykończalniczych bez wyjątku.

Woda po wymiennikach jonowych (permutytowa) likwiduje tylko jony wapnia i magnezu, dlatego konieczne jest stosowanie środków sekwestrujących szczególnie żelazo. Woda tak uzdatniona w ogóle nie nadaje się do druku pigmentami, o czym na ogół drukarze wiedzą, gdyż zawiera zbyt dużą ilość jonów sodu.

Szczególnie niebezpieczne są jony żelaza i magnezu, a ich obecność w procesie bielenia z H₂O₂ prowadzi do powstania rdzawych dziur na tkaninie. Rdzawe plamy mogą być usuwane np. słabym roztworem kwasu szczawiowego, jednakże trudno to sobie wyobrazić w przypadku dużych partii tkaniny. Jeśli chodzi o twardość wody nie powinna ona przekraczać 8°n w przypadku bielenia H₂O₂ oraz 20°n w przypadku bielenia NaClO₂.

Jeśli woda jest zbyt alkaliczna, pH jest korygowane przez dodatek kwasu siarkowego.

7. Korekta bieli za pomocą wybielaczy optycznych

Proces ten, nazywamy w sposób uproszczony „bieleniem optycznym”, jest stosowany w wielu operacjach technologicznych nie tylko jako wspomagający właściwe bielenie, ale także z okazji apretowania, powlekania oraz rozjaśniania.

Efekt rozjaśniający polega na zmianie długości fali światła padającego z 300 - 400 nm na dłuższe fale 400-500 nm, emitowane ponownie od powierzchni rozjaśnianych.

Proces ten zachodzi na tej zasadzie, że wybielacz optyczny jest absorberem promieni UV posiadając w tym zakresie maksymalny współczynnik ekstynkcji.

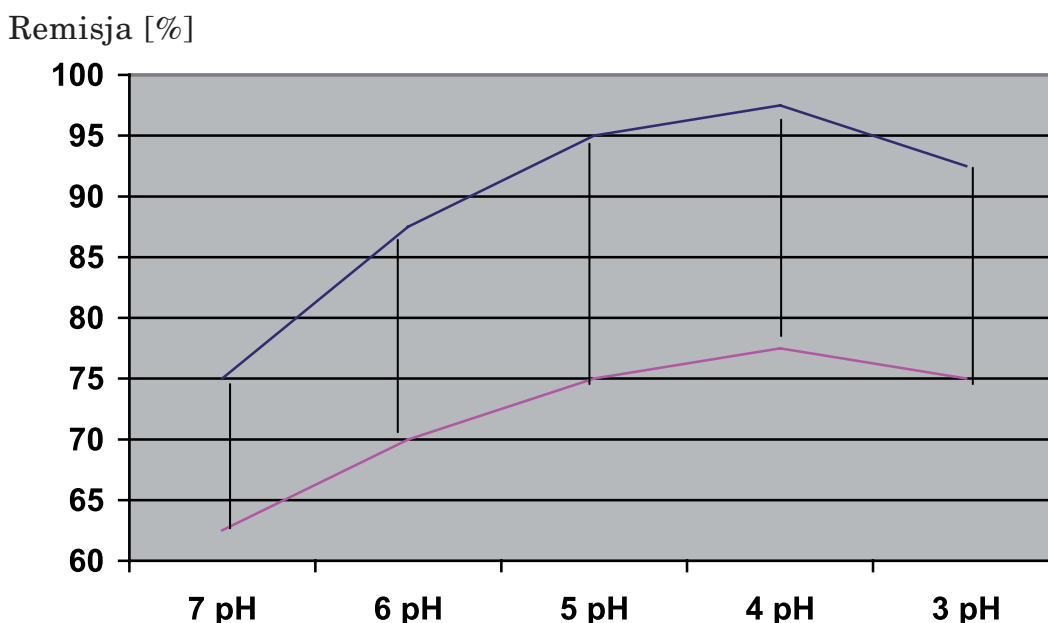
Związki posiadające zdolność zmiany długości promieniowania są wykorzystywane nie tylko dla celów wykończalniczych, ale także, lub przede wszystkim w chemii kosmetyków, tworzyw sztucznych, oraz farb i lakierów,

gdzie spełniają rolę absorberów szkodliwego promieniowania UV. Możliwe jest też wykorzystanie ich (absorberów) jako katalizatorów reakcji fotochemicznych.

Jako przykład można przytoczyć produkcję płaskich szablonów drukarskich wykonanych z gazy PES. Podczas naświetlania szablonów dodatek wybielacza (absorbera) do emulsji światłoczułej powoduje, że proces przebiega w strefie fluorescencji w wyniku czego następuje bardzo szybko i w 100 % wydajności, przy czym trwałość utwardzonej emulsji na ścieranie jest podwyższona.

Kolejnym przykładem może być bielenie włókien PAN. W polimerach PAN żółknięcie i obniżenie właściwości mechanicznych jest bardziej znaczące niż np. PES, ponieważ włókno PAN jest bardzo wrażliwe na promienie UV. Stąd też konieczność preparacji absorberami nie tylko wyrobów białych, ale także bardzo jasnych wybarwień.

Efekt podbielenia lub korygowania bieli dla bielonej tkaniny PES/bawełna z użyciem NaClO_2 widać na poniższym diagramie.

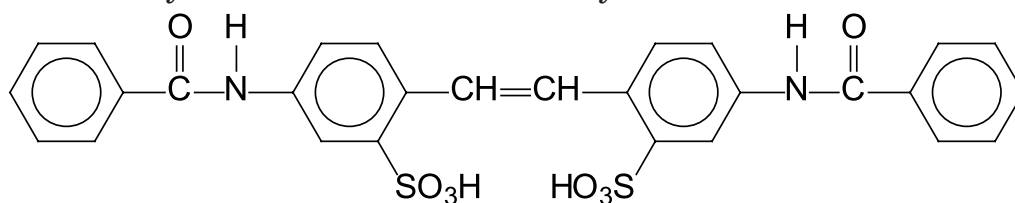


Remisja pokazana na górnej krzywej jest charakterystyczna dla procesu z dodatkiem wybielacza optycznego.

7.1. Budowa chemiczna wybielaczy/absorberów optycznych

a/ Pochodne stilbenowe , np.

Kwas dibenzylodiaminostilbenosulfonowy



Środki z tej grupy przeznaczone są szczególnie dla włókien celulozowych i występują pod następującymi markami handlowymi:

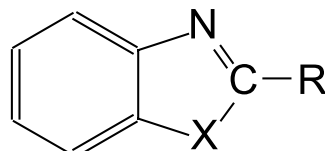
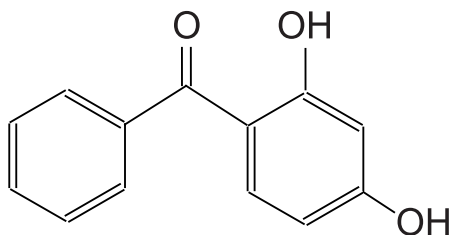
Optiblanc BWA, NL, 101, 2RN – firmy 3V

UVITEX 2B, BAM, BFA – firmy CIBA

Leukophor BMF - firmy Clariant i inne.

Odmianą tej grupy są pochodne distyrylodifenylu. Należą do nich wybielacze przeznaczone do włókien PES, PA, wełny i częściowo bawełny, np. Uvitex BHT i CF, OPTIBLANC R755, 744.

b/ Pochodne benzoksazolu i benzofenonu.



X = N, O, S

Przeznaczone są głównie do PES i mieszanek, dzięki bardzo wysokiej odporności na UV (także tworzywa sztuczne).

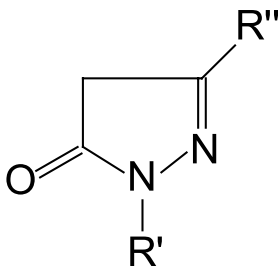
Należą do nich:

OPTIBLANC R705, R708 (szczególnie dla termosolu) (firma 3V)

UNITEX EBF, EB-V, ERN-P – firma CIBA

HOSTALUX ETR, KSB firma Clariant

c/ Pochodne pirazolonu i oksalonu.



Wykorzystywane są jako podbielacze włókien PAN, PA, wełna/jedwab, octan.

Należą do nich:

OPTIBLANC R6F (3V)

UVITEX AAMS- N, EMT (CIBA)

HOSTALUX P3N (Clariant)

Jeśli chodzi o charakter chemiczny ww. związków, większość z nich to produkty anionowe, ale także niejonowe lub kationowe.

Szczególnie te ostatnie mają zastosowanie w kąpielach apreterskich o charakterze kationowym np. łącznie z wodą – i oleoodpornymi związkami organiczno - fluorowymi.

Wszystkie wybielacze optyczne są niuansowane przez wytwórców barwnikami stosowanymi do barwienia. Niuansowanie to idzie w kierunku błękitu, fioletu i czerwieni, a stosowane barwniki to: kwasowe dla PA, dyspersyjne dla PES i kadziowe dla bawełny.

7.2. Kryteria stosowania wybielaczy optycznych

Podstawowymi kryteriami wyboru są:

- rodzaj włókien,
- technologie przerobu, a więc: bielenie, barwienie, apretowanie, czy powlekanie,
- wymagania użytkowe wyrobów włókienniczych,
- rodzaj posiadanego parku maszynowego i możliwości technicznych.

7.3 Zastosowanie rozjaśniaczy optycznych w procesie nadtlekowym bielenia bawełny

Dodatek np. UVITEXU RSB wynosi 2-8 g/l, ale jego stopień wyczerpania na włókno wynosi 0,2 – 1 %.

Dobielanie w procesie apreterskim dla tkaniny białej bawełnianej

Wykończenie niemnąco – wykurczające

100 g/l żywica reaktywna

15 g/l $MgCl_2$

5-15 g/l OPTIBLANC BWA

Odżęcie 60-70%, suszenie w temp. 100°C i dogrzewanie 3-4 min. 150°C.

Bielenie wyciągowe bawełny

Rozjaśniacz optyczny może być stosowany do jednoczesnego bielenia za pomocą H_2O_2 bawełny i PA oraz w procesie merceryzacji bawełny. Użyty OPTIBLANC NL charakteryzuje się dobrymi opornościami na światło i pranie.

Stosuje się dodatek rozjaśniacza w przypadku:

włókien celulozowych 0,1 – 0,5 % OPTIBLANC ML

włókien poliamidowych 0,4 – 1,2 % OPTIBLANC NL.

7.4. Bielenie optyczne włókien PES lub PES/bawełna

Tkaniny/dzianiny PES/bawełna posiadają bardzo dobrą odporność na światło i pranie w 95°C. Bielone wyroby posiadają odcień od neutralnego do jasno-błękitnego.

Aplikacja: 0,15 – 0,5% OPTIBLANC R705 w temp. powyżej 100°C lub 3-15 g/l w kąpeli napawającej metodą Termosol.

Podane metody aplikacji i opisy produktów są tylko przykładami możliwości zastosowań. Wiemy przecież, że w każdym zakładzie, te potrzeby są inne, dlatego producenci tych środków zadbali, aby każdy mógł znaleźć optymalną metodę/receptę do swoich wymagań.

8. Wnioski końcowe

Proces bielenia może mieć dwa cele:

- być operacją wstępną przed dalszymi operacjami wykończalniczymi,
- być operacją końcową, tak aby dać użytkownikowi wyrób o pełnej bieli nie zmieniającej się w czasie.

W obu przypadkach proces bielenia musi być przystosowany do celów, które chce się osiągnąć i okoliczności którym musi odpowiadać obróbka chemiczna przerobionego materiału.

Jeśli jeszcze weźmiemy pod uwagę względy ekologiczne prowadzonych procesów bielenia, to wybór stosowanej metody nie należy do zbyt łatwych.

Stąd też rosnące znaczenie wybielania optycznego, ale i także metod połączonych bielenia tradycyjnego z całą gamą wybielaczy optycznych.

Jest tylko jedna sprawa istotna, a mianowicie: przyzwoitego bielenia klasycznego nic nie jest w stanie zastąpić.

Literatura

1. *Laskowski T. „Integracja procesów chemicznej obróbki włókna” XV Seminarium PKKol.*
2. *Laskowski T. „Preparacje i awiaważe w włókiennictwie i wykończalnictwie” Seminarium PKKol.*
3. *HK ROUETTE „Lexikon fuer Textilveredlung”*
4. *Materiały informacyjne firm : 3V i CIBA.*

Ton Kaarsgaren
Farbotex Srl
Andrzej Zawadzki
TC Kolor

Nowa generacja stabilizatorów nieorganicznych do bielenia wyrobów z włókien celulozowych nadtlaniem wodoru

Inorganic stabilizers of new generation for bleaching of cellulosic fibres with Peroxide Oxygen

*The paper describes the principles of the bleaching process of cellulosic fibres with the use of peroxide. The importance of peroxide delay stabilizers is pointed out, with all the restrictions of using organic stabilizers or silicate water glass. Authors present a new generation of mineral based stabilizers: **CERRIOSTAR SPC** and **CERRIOSTAR RN**.*

***CERRIOSTAR SPC** is an inorganic mineral stabilizer in the form of anionic nanoflakes, while **CERRIOSTAR RN** is a modified silicate compound. Both products are described and analysed. The paper presents advantages of using these two new products in peroxide bleaching, both technological and economical.*

Zastosowanie nadtlenu wodoru do bielenia włókien celulozowych jest obecnie najbardziej rozpowszechnioną technologią bielenia w przemyśle włókienniczym. Wynika to z faktu, że pod określeniem „bielenie” realizuje się kompleksowy proces obejmujący warzenie, obgotowanie, pranie i bielenie właściwe. Dodatkowym atutem tej metody, jest zastosowanie ekologicznego środka bielącego jakim jest nadtlenek wodoru. Włókna celulozowe, a zwłaszcza włókna naturalne jak bawełna czy len, zawierają znaczny udział (ok. 5%) zanieczyszczeń, takich jak: pektyny, woski, białka, kwasy organiczne czy sole metali, ponadto wyroby takie jak: przędze, dzianiny i tkaniny zawierają średnio 2% olejów przędzalniczych, tkackich lub dziewiarskich. Aby zapewnić najwyższy stopień bieli, a także optymalne przygotowanie wyrobów do barwienia, należy w maksymalnym stopniu usunąć wszystkie zanieczyszczenia obecne we włóknach.

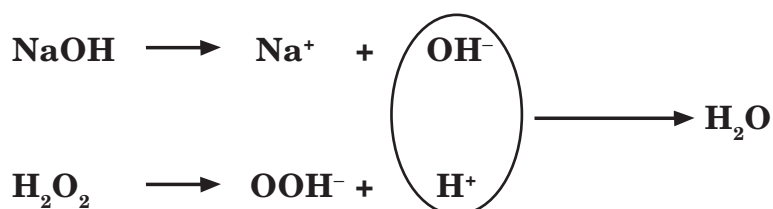
Działanie nadtlenu wodoru

Nadtlenek wodoru w roztworze wodnym jest trwałym, słabo kwaśnym utleniaczem dysocjującym przy pH6 w następujący sposób:



(pH6 oznacza $[\text{H}^+] = 10^{-6}$)

Dodatek alkaliów powoduje znaczny wzrost stężenia jonów OOH^- odpowiedzialnych za bielenie. Można przedstawić to następującą reakcją chemiczną:



(pH11 oznacza $[\text{H}^+] = 10^{-11}$)

1.000.000 razy więcej!

Dodatek alkaliów aktywizuje proces bielenia, ale jednocześnie może spowodować niestabilność reakcji i powstanie tlenu cząsteczkowego O_2 , który nie wykazuje właściwości bielących. Ponadto zawartość metali takich jak żelazo, miedź, mangan powoduje katalityczną reakcję rozkładu nadtlenu wodoru i destabilizację procesu bielenia, prowadzącą do destrukcji włókna celulozowego objawiającą się często powstawaniem licznych małych dziur w bielonym wyrobie.

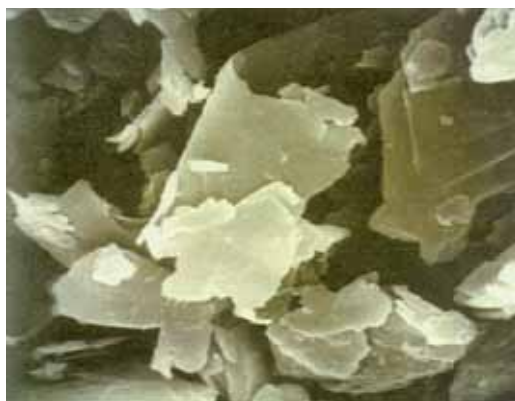
Aby uniknąć tych problemów, proces bielenia należy stabilizować. Aktualnie stosowane stabilizatory to przede wszystkim produkty wielofunkcyjne, posiadające zarówno właściwości stabilizujące nadtlenek wodoru i sekwestrujące jony metali jak i piorące, antyzałamkowe oraz często zmiękczające. Generalnie stabilizatory nadtlenu wodoru dzielimy na organiczne i nieorganiczne na bazie mineralnej. W uproszczeniu można powiedzieć, że wielofunkcyjne stabilizatory organiczne składają się z kilku oddzielnych związków chemicznych, z których każdy pełni pojedynczą funkcję, a dopiero w mieszaninie stanowią produkt o działaniu wielokierunkowym. Posiadają one też istotną wadę: związki sekwestrujące, stosowane w stabilizatorach organicznych jak np. NTA, EDTA, DTPA czy kwasy polihydroksykarboksylowe, sekwestrują jony żelaza tylko przy niskim lub bardzo wysokim pH, przy czym stabilizacja nadtlenu wodoru następuje na drodze

chemicznej. Wady te powodują, że nie możemy działać efektywnie w zakresie pH 9-11, co uniemożliwia otrzymanie optymalnego efektu bielenia na wyrobach z włókien wrażliwych takich jak len czy wiskoza. Również stopień bieli na wyrobach z włókien bawełnianych jest niższy niż przystosowaniu stabilizatorów mineralnych. Ponadto niskopieniące związki powierzchniowo-czynne (surfaktanty) zawarte w kompleksowych stabilizatorach organicznych, które są zwykle aplikowane na maszynach typu Jet, są adsorbowane na powierzchni obrabianych wyrobów i nie mogą emulgować zanieczyszczeń obecnych w kąpeli. Z powodu powinowactwa surfaktantów do obrabianych wyrobów włókienniczych, pozostałości detergentów nadają wyrobom hydrofilowość, która jest fałszywie interpretowana jako oznaka czystości wyrobu.

Aby rozwiązać przedstawione wyżej problemy, firma **Farbotex** opracowała mineralne stabilizatory nowej generacji: **Cerriostar SPC**, stabilizator na bazie nanopłatków z silikatu aluminium oraz **Cerriostar RN** stabilizator na bazie modyfikowanego szkła wodnego. Idea działania tych produktów jest odmienna od stabilizatorów organicznych. Zamiast mieszaniny wielu produktów mającej wielofunkcyjne działanie, jest jeden produkt, ale o działaniu różnokierunkowym.

Cerriostar SPC

Cerriostar SPC przeznaczony jest do bielenia okresowego i składa się z wielu milionów nanopłatków, które dzięki anionowemu ładunkowi nie mają możliwości aglomeracji i nie posiadają powinowactwa do włókien celulozowych. Charakteryzują się przy tym olbrzymią powierzchnią adhezyjną. Obliczono, że 1g **Cerriostaru SPC** ma powierzchnię około 700m².



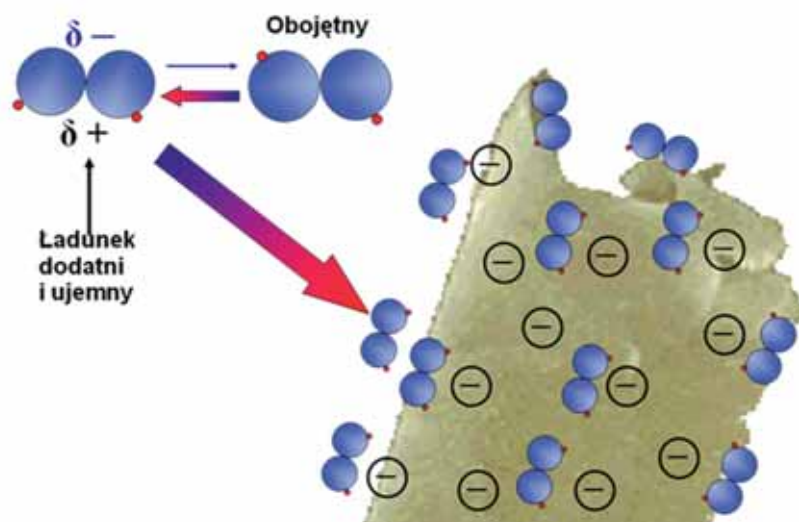
Fot.1. Cerriostar SPC w powiększeniu mikroskopowym

Anionowa powierzchnia nanopłatków **Cerriostaru SPC** absorbuje hydrofobowe woski i oleje, hydrofilowe polimery, sekwestruje jony metali oraz doskonale stabilizuje nadtlenek wodoru, a ponadto posiada wybitne właściwości antyzałamkowe obniżając tarcie włókno-włókno i włókno-metal. Wyroby bielone w kąpielach zawierających **Cerriostar SPC** charakteryzują się znakomitą

hydrofilowością oraz lepszym, bardziej objętościowym chwytem, wytworzonym dzięki ocieraniu nanopłatków o powierzchnię włókna.

Działanie sekwestrujące **Cerriostaru SPC** polega na tworzeniu z jonami metali tzw. „struktury kanapkowej”.

Podczas procesu bielenia, nadtlenek wodoru formuje spolaryzowane cząsteczki, które biorą udział w bieleniu oraz tworzy postać obojętną, która nie wpływa na proces bielenia. **Cerriostar SPC** stabilizuje tylko formę spolaryzowaną, która posiada powinowactwo do nanopłatków. Proces ten przedstawiony jest na poniższym schemacie:



Rys. 1. Mechanizm stabilizacji nadtlenku wodoru przez Cerriostar SPC

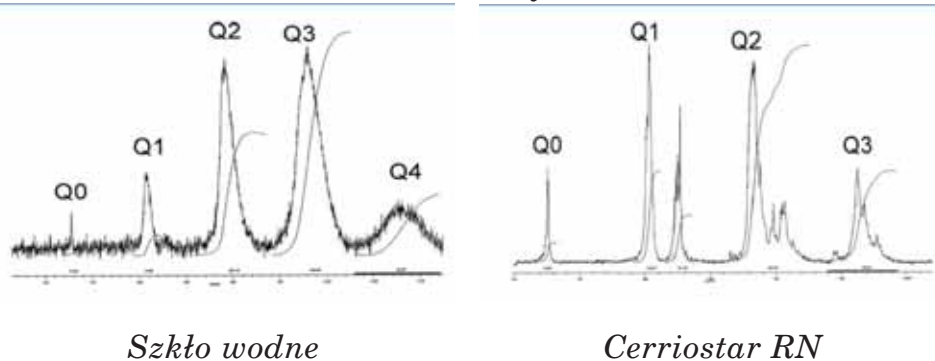
Zastosowanie **Cerriostaru SPC** do procesu bielenia wyrobów z włókien celulozowych zapewnia nam szereg korzyści:

- wyśmienity efekt stabilizacji nadtlenku wodoru,
- silne działanie detergujące, niezależne od pH i temperatury,
- eliminowanie jonów metali (w szczególności Fe^{***}) nawet przy niższych wartościach pH,
- nadanie doskonałych właściwości poślizgowych obrabianym wyrobom, co obniża tarcie włókno-włókno oraz metal-metal,
- polepszenie chwytu obrabianych wyrobów i nadanie im większej „objętości”, co jest szczególnie istotne dla tkanin typu frotte przeznaczonych na ręczniki,
- zachowanie czystości maszyn, dzięki absorpcyjnym właściwościom nanopłatków.

Cerriostar RN

Cerriostar RN jest stabilizatorem opartym na bazie specjalnie spreparowanego krzemianu sodowego. Przeznaczony jest do bielenia wyrobów z włókien celulozowych metodami ciągłymi i okresowymi. Polecany jest do metod Pad-Steam, zimnonawojowej, Pad-Roll oraz do wszystkich okresowych metod bielenia zarówno tkanin, dzianin, przędzy, luźnych włókien oraz wyrobów

gotowych. Szczególnie nadaje się do bielenia włókien wrażliwych na wysokie pH takich jak len i wiskoza. **Cerriostar RN** wykazuje właściwości sekwestrujące, działa jak detergent oraz jest wyśmienitym stabilizatorem nadtlenku wodoru. Chociaż jego skład chemiczny na pozór jest podobny do zwykłego szkła wodnego, w rzeczywistości różni się znacznie ilościowym składem poszczególnych frakcji polimerowych. Na poniższym diagramie przedstawiono różnice w obrazie NMR pomiędzy **Cerriostarem RN** i szkłem wodnym.



Rys. 2. Widma NMR szkła wodnego i stabilizatora nieorganicznego

Q oznacza zawartość poszczególnych frakcji od Q0-zawartość monomerów, poprzez zawartość trymerów, hektamerów aż do częściowo zdyspergowanych polimerów Q4. Szkło wodne charakteryzuje się stosunkowo wysoką zawartością frakcji Q3 i Q4 co oznacza dużą zawartość cyklicznych tetramerów i polimerów, które są częściowo nierozpuszczalne w wodzie oraz formują z jonami magnezu i wapnia nierozpuszczalne związki, które osadzają się na włóknie, a także na częściach maszyn. Jest to powodem szorstkiego chwytu bielonych wyrobów oraz brudzenia się części maszyn. **Cerriostar RN**, w którym frakcja Q3 jest znacznie zredukowana, a frakcja Q4 praktycznie wyeliminowana, nie wykazuje takich niekorzystnych właściwości, jest też znacznie mniej wrażliwy na wysoką temperaturę.

Efekt stabilizacji nadtlenku wodoru zależy w znacznym stopniu od zdolności buforowania pH. W szczególności jest to ważne kiedy bielimy przy stosunkowo niewielkiej zawartości alkaliów, pH kąpieli spada wtedy szybko i obniża efekt bielenia. **Cerriostar RN** znacznie lepiej niż stabilizatory organiczne buforuje kąpiel bielącą pomagając utrzymać pH kąpieli na pożądanym poziomie. Właściwości sekwestrujące **Cerriostaru RN** są na wysokim poziomie w przedziale pH 9-12, natomiast stabilizatory organiczne nie są w stanie wydajnie sekwestrować jonów metali (w szczególności żelaza) przy pH poniżej 12. Skutkuje to możliwością prowadzenia procesu bielenia w łagodniejszych warunkach oraz otrzymaniem wyrobu o optymalnym stopniu bieli. Stąd **Cerriostar RN** sprawdza się idealnie w procesach bielenia wiskozy i lnu.

Podsumowanie

Bielenie nadtlutkiem wodoru z zastosowaniem stabilizatorów mineralnych zapewnia nam:

- korzyści ekologiczne-technologia o niskim ChZT,
- najlepszą stabilizację nadtlutku wodoru,
- uniwersalność, przejawiającą się w adaptacji systemów mineralnych do wszystkich znanych technologii bielenia,
- otrzymanie wyrobów o najwyższych stopniach bieli z jednoczesnym zachowaniem wysokiego stopnia polimeryzacji,
- wysoką hydrofilowość bielonych wyrobów,
- wydajną i przejrzystą technologię bielenia.

Metody ograniczenia emisji zanieczyszczeń w ściekach w przemyśle włókienniczym

The methods of pollutions limitation in the textile wastewaters.

Despite the development of new finishing technologies in textile industry, rapidly growing environmental awareness of industry people and increasing eco-culture, we still face the problem of utilisation of industrial wastes, especially of wastewater which contains big amounts of chemicals such as dyes, acids, bases, salts, detergents, etc.

In this paper, we focus on wastewater utilisation methods. The most important methods of wastewater treatment are discussed in view of their applicability in the textile industry.

Jednym z czynników decydujących o rozwoju przemysłu, obok poszukiwań nowych technologii, jest obecnie eliminowanie negatywnego wpływu procesów produkcyjnych na środowisko naturalne. Praktycznie każdy rodzaj działalności gospodarczej człowieka daje negatywne skutki dla środowiska. Energetyka, przemysł hutniczy, wydobywczy i chemiczny należą do najgroźniejszych, ale wiele zanieczyszczeń wody i powietrza powstaje również w przemyśle włókienniczym, głównie podczas operacji wykończalniczych (bielenia, barwienia, drukowania, apreturowania). Uciążliwość tych operacji technologicznych wynika przede wszystkim z faktu, że wykonuje się je w roztworach wodnych zawierających znaczne ilości chemikaliów (barwników, kwasów, zasad, soli, detergentów, itp.). W operacjach jednostkowych chemicznej obróbki wyrobów włókienniczych powstają wysoko skoncentrowane ścieki. Szczególnie uciążliwe są ścieki pobarwiarskie, powstające podczas barwienia wyrobów włókienniczych. Wieloletnia praktyka oczyszczania ścieków pobarwiarskich w oczyszczalniach miejskich wykazuje, że często po biologicznym oczyszczaniu ścieki nie zmieniają swojego zabarwienia lub są odbarwiane w sposób nieznaczny (A.M. Anielak, 1995). Zabarwienie ścieków jest, wbrew pozorom, jednym z najbardziej istotnych parametrów ścieków, gdyż silne nienaturalne zabarwienie utrudnia dostęp światła do ekosystemu wodnego, a tym samym hamuje proces fotosyntezy zapewniający produkcję tlenu.

Oprócz zabarwienia, istotnym parametrem jest ChZT (chemiczne zapotrzebowanie tlenu). Zależnie od wydajności aparatów piorących i zawartości klejonek na włóknie, wartości ChZT w kąpieli po usuwaniu klejonek sięgają do

20 000 mg O₂/dm³. Zależnie od klasy barwników, wyczerpane kąpiele barwiarne mogą mieć wartości ChZT między 1000 a 15000 mg O₂/dm³. Kąpiele po procesie barwienia i obróbce wykończalniczej oraz pozostałości pasty drukarskiej wykazują czasami jeszcze wyższe wartości ChZT. Procesy technologiczne we włókiennictwie są również źródłem emisji pyłów i gazów toksycznych do atmosfery.

Ważnym kierunkiem działań prewencyjnych jest wymiana starego parku maszynowego na nowocześniejszy, bardziej zautomatyzowany, co w konsekwencji prowadzi do znacznych oszczędności w zużyciu wody i energii oraz obniżenie ilości stosowanych chemikaliów.

Także jakość stosowanych środków chemicznych we włókiennictwie jest niezwykle istotna ze względów ekologicznych. W ostatnich latach wielu producentów w świecie producentów środków chemicznych dla włókiennictwa, a także wytwórcy polscy dostarczają na rynek barwniki, detergenty i inne związki nie tylko o coraz doskonalszych cechach aplikacyjnych, ale również o udokumentowanej zdolności do biologicznego rozkładu w ściekach. Należy pamiętać, że pewnych zanieczyszczeń np. metali ciężkich, nie jest w stanie usunąć nawet najlepsza metoda oczyszczania ścieków. Może ona co najwyżej przesunąć je z fazy ciekłej do stałej. Dlatego zamiast usuwania barwników metalokompleksowych ze ścieków, należy zdecydowanie z nich rezygnować.

Pomimo wyżej wymienionych działań prewencyjnych, a więc stosowanych nowoczesnych technologii, pozwalających na coraz mniejsze zużycie wody i chemikaliów bardziej przyjaznych dla środowiska, wciąż nie można uniknąć powstawania zanieczyszczeń. Powszechnie w Europie stosowana jest filozofia likwidowania zanieczyszczeń „u końca rury” tzn. w zakładzie przemysłowym, w którym dane ścieki powstały. Jest to na ogół wstępne podczyszczenie ścieków, pozwalające na zmniejszenie parametrów kontrolnych ścieków do poziomu pozwalającego na odprowadzenie ich do miejskiej oczyszczalni.

Na XVI wspólnym spotkaniu komisji Oslo-Paryż, które odbyło się w Karkonie w dniach 13-17.06.1994, w ramach konwencji Oslo-Paryż dotyczącej Ochrony Mórz Przed Zanieczyszczeniami zdefiniowano zalecenia PARCOM 94/5 dotyczące Najlepszych Dostępnych Technologii (Best Available Technology – BAT) i Najlepszych Praktyk dla Środowiska w odniesieniu do procesów obróbki mokrej w przemyśle włókienniczym (Best Environmental Practice for Wet Processes In the Textile Processing Industry – BEP).

W 1996r Rada Unii Europejskiej (Council of EU) przyjęła i zatwierdziła Dyrektywę Rady 96/61/EC dotyczącą zintegrowanego systemu kontroli zapobiegania zanieczyszczeniom (Integrated Pollution Prevention Control). Jednym z wymagań Dyrektywy jest to, aby stosowane były przyjazne dla środowiska, najlepsze dostępne techniki i technologie (BAT). We wszystkich krajach europejskich, które są członkami Unii, rozpoczęto prace w celu zidentyfikowania najlepszych dostępnych technologii w ramach różnych gałęzi przemysłu, w tym także włókienniczego. Z analizy tych prac wynika, że nie istnieje jedna uniwersalna metoda redukcji wszystkich zanieczyszczeń w ściekach, a konieczne jest wykorzystywanie różnych,

wieloetapowych procesów w połączeniu z najtańszymi metodami biologicznymi. Różne metody oczyszczania ścieków wzajemnie uzupełniają się, każda niesie ze sobą zalety, których nie mają inne metody. Kolejność ich stosowania i rodzaj wynikają ze specyfiki zakładu produkcyjnego. Technologie, które są zalecane jako najlepsze, gwarantujące najwyższą skuteczność w oczyszczaniu ścieków przemysłowych to głównie te, które wykorzystują:

- koagulację/flokulację;
- techniki filtracji membranowej (ultrafiltracja, nanofiltracja, odwrócona osmoza);
- utlenianie chemiczne (tzw. AOP, z wykorzystaniem ozonu, UV, fotokatalizy);
- adsorbenty (węgiel aktywny, proszek drzewny)
- procesy biologiczne.

Oczyszczanie fizyko-chemiczne

Koagulacja/flokulacja

Koagulacja jest jedną z najpowszechniej stosowanych metod podczyszczania ścieków. Oczyszczanie ścieków przez strącanie/flokulację w celu redukcji ładunku organicznego, a szczególnie barwy, jest stosowane od ponad stu lat. Wynika to głównie z dwóch ważnych zalet tej metody: jest tania i prosta, co zachęca do jej stosowania.

Proces koagulacji z punktu widzenia mechanizmu działania polega na zmniejszeniu dyspersji układu koloidowego, w wyniku którego następuje łączenie się cząsteczek substancji rozproszonej w większe skupiska, widoczne gołym okiem i łatwo opadające w postaci kłaczkowatego osadu. Na proces koagulacji składają się następujące operacje:

- przygotowanie roztworu koagulantu i jego dawkowanie,
- szybkie wymieszanie ścieków z koagulantem,
- reakcja koagulantu ze składnikami ścieków - barwniki, środki pomocnicze, wielkocząsteczkowe związki,
- tworzenie się i wzrost kłaczków oraz ich opadanie (flokulacja).

Przy wyborze koagulantu bierze się pod uwagę jego zdolność koagulacyjną i koszt. Najczęściej stosowanymi koagulantami są:

- siarczan glinowy $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}]$,
- siarczan żelazawy $(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$,
- chlorek żelazowy (FeCl_3) .

Flokulacja czyli kłaczkowanie jest to proces powstawania kłaczków w procesie koagulacji osadów. Flokulanty są to substancje pochodzenia organicznego lub mineralnego, których dodatek nawet w małych ilościach do wody powoduje przyspieszenie procesu flokulacji, sedymentacji (opadanie kłaczków pod wpływem

siły grawitacji) i filtracji. Stosowane flokulanty to wielkocząsteczkowe związki – polielektrolity, głównie typu anionowego np. poliakryloamid sodowy, poliakrylany i krzemionka aktywowana.

Obecnie stosuje się metody pozwalające na minimalizację ilości powstałego osadu i redukcję negatywnych efektów związanych z jego zagospodarowaniem. Zamiast składowania, osad może być spalany przy wykorzystaniu najnowocześniejszej technologii, unikając w ten sposób przesuwania zanieczyszczeń z jednej fazy skupienia do drugiej.

W nowoczesnych instalacjach osad jest oddzielany z fazy ciekłej nie tylko przez sedymentację, ale także przy wykorzystaniu flotacji powietrzem. Flokulanty są starannie dobrane pod względem minimalizacji wartości ChZT, barwy, i minimalizacji tworzenia się osadu. W większości przypadków, najlepsze wyniki osiągane są przy połączeniu siarczanu glinu, kationowych flokulantów organicznych i bardzo małych ilości anionowych polielektrolitów.

Przed procesem flokulacji/strącania, ścieki są uśredniane. Czas uśredniania może być krótszy (około 12 godzin) w porównaniu z oczyszczaniem biologicznym. Zanieczyszczenia takie jak np. włókna są usuwane poprzez filtrację na sitach.

Dawka flokulantów (np. dla mieszaniny ścieków o wartości ChZT 1000 mg O_2/dm^3) wynosi około:

- siarczan glinu: 400-600 mg/ dm^3 ,
- kationowy flokulant organiczny: 50-200 mg/ dm^3 ,
- anionowy polielektrolit 1-2 mg/ dm^3 .

Ilość produkowanego osadu wynosi około 0.7-1 kg suchej masy/ m^3 oczyszczonych ścieków. Zwykle, osad jest odwadniany w komorowej prasie filtracyjnej do uzyskania zawartości suchej masy około 35-40%. Osad jest całkowicie zmineralizowany w spalarni.

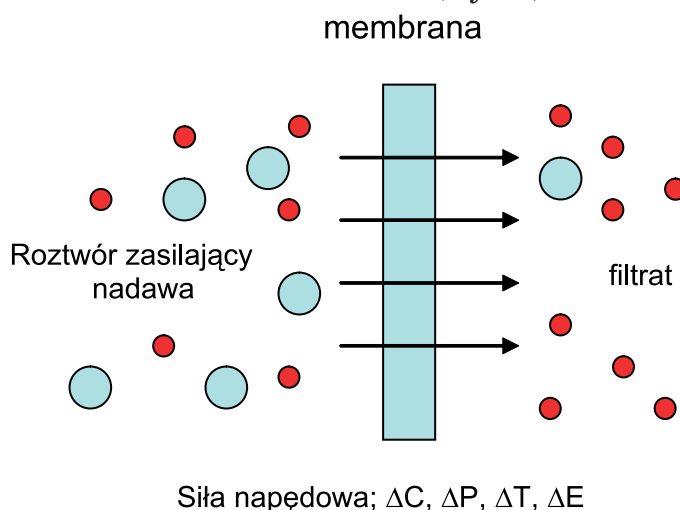
Typowy stopień redukcji ChZT wynosi tylko 40-50%. Kiedy ścieki zawierają duże ilości nierozpuszczalnych w wodzie substancji (np. w ściekach z sekcji drukowania pigmentowego), stopień redukcji ChZT jest wyższy. Natomiast stopień redukcji barwy wynosi ponad 90%. Należy podkreślić, że jest to metoda, w której związki organiczne są przesunięte z fazy ciekłej do stałej. Jednakże, osad jest spoielony, a więc zmineralizowany.

Technika ta może być stosowana w istniejących i nowo budowanych zakładach. W Europie istnieje wiele tego typu instalacji, ale spalanie osadu jest prowadzone tylko w kilku. Przykładem instalacji, w której osad jest spalany, jest instalacja w Schellenberg AG, Szwajcaria.

Techniki membranowe

Techniki membranowe są to procesy separacji substancji tworzących roztwór koloidalny lub układ koloidalny, gdzie wykorzystuje się różnicę w fizycznych i chemicznych właściwościach rozdzielanych substancji, takich jak różnica

wielkości cząsteczek, ciśnienie cząstkowe pary, powinowactwo chemiczne, ładunek elektryczny lub inne właściwości chemiczne (Rys 1).



Rys. 1. Schemat rozdzielania składników za pomocą membrany.

Do technik membranowych zalicza się m.in. mikrofiltracja, ultrafiltracja, nanofiltracja, odwrócona osmoza, destylacja membranowa. Podział filtracji membranowej dokonano pod względem wielkości zatrzymywanych cząstek (Tabela 1). W aspekcie oczyszczania ścieków włókienniczych najistotniejsze są ultrafiltracja i nanofiltracja.

Tabela 1. Charakterystyka procesów membranowych.

Parametr	Ultrafiltracja	Nanofiltracja	Odwrócona osmoza
Wymagana różnica ciśnień	0.1-1.0 MPa	1.0-2.0 MPa	> 2.0 MPa
Substancje zatrzymywane	makrocząsteczki o masie cząsteczkowej > 1000 (np. białka)	substancje o masie cząsteczkowej > 150 (jony dwuwartościowe, barwniki)	jony jednowartościowe (np. chlorek sodowy)
Mechanizm separacji	różnica pomiędzy rozmiarami oddzielanych cząstek i porów w membranie		różnica rozpuszczalności i dyfuzyjności w membranie

Jedną z podstawowych trudności, które spotyka się w procesach filtracyjnych jest zapychanie się membran, problem z zagospodarowaniem koncentratu oraz wysokie koszty procesu. Pomimo to procesy membranowe cieszą się ogromną popularnością i są ciągle rozwijaną techniką separacji. Obecnie znalazły szerokie zastosowanie w różnych dziedzinach przemysłu, a ich zakres wykorzystania ciągle się poszerza. Jednocześnie wciąż poszukuje się nowych rozwiązań, które pozwoliłyby na obniżenie kosztów oraz zwiększenie wydajności procesu, a także rozwiązanie problemu koncentratu. W przypadku przemysłu włókienniczego jest to metoda szczególnie obiecująca, gdyż dzięki wysokiej efektywności pozwala na odzysk wody technologicznej, tak cennej w tej branży (Tabela 2).

Tabela 2. Stopień redukcji parametrów w procesie nanofiltracji kąpeli pobarwiarskich zawierających różne typy barwników reaktywnych (Żyłła i Sójka-Ledakowicz, 2004).

Nazwa barwnika	(DFZ ^k -DFZ ^f) DFZ ^k	(ChZT ^k -ChZT ^f) ChZT ^k	(przew. ^k -przew. ^f) przew. ^k
Szkarłat helaktynowy DE-2G	97 %	87.5 %	6.3 %
Remazol Brillantrot F3B	98 %	79 %	12 %
Czerwień helaktynowa E-BF	98.4 %	76 %	13 %
Cibacron Rot LS-B	99.4%	92.7 %	21.4 %
Cibacron Marine LS-G	99.0 %	90.2 %	21.5 %

gdzie: k- indeks dla koncentratu;

f - dla filtratu.

Technika może być stosowana do oczyszczania ścieków ze wszystkich procesów wykończalniczych, pod warunkiem, że zastosuje się odpowiednią ich segregację i dokona się selekcji pojedynczych strumieni ścieków odpowiednich dla danego typu membrany.

Procedura musi być sprawdzona pod względem prawidłowego zastosowania membrany. W istniejącym zakładzie przemysłowym wymagane są dodatkowe rurociągi do segregacji ścieków. Muszą być także zainstalowane dodatkowe zbiorniki do pośredniego przechowywania ścieków.

Techniki membranowe do oczyszczania wyselekcjonowanych strumieni ścieków są stosowane w wielu miejscach w Europie. Przykładem jest przedsiębiorstwo Fa. Van Clewe GmbH & Co.KG (Niemcy), które zajmuje się mokrą obróbką tkanin, głównie bawełnianych (BAT, 2002). Stosowane procesy wykończalnicze obejmują: wstępną obróbkę, barwienie (zimna kąpiel napawająca), drukowanie pigmentowe i wykończenie końcowe (stosowanie zmiękczaczy lub żywic fluorowęglanowych). Najwięcej ścieków powstaje w procesach płukania. Rysunek 2. przedstawia schemat oczyszczania stosowanego do wydzielonych ścieków. Stosowane techniki membranowe obejmują ultrafiltrację, nanofiltrację i odwróconą osmozę.

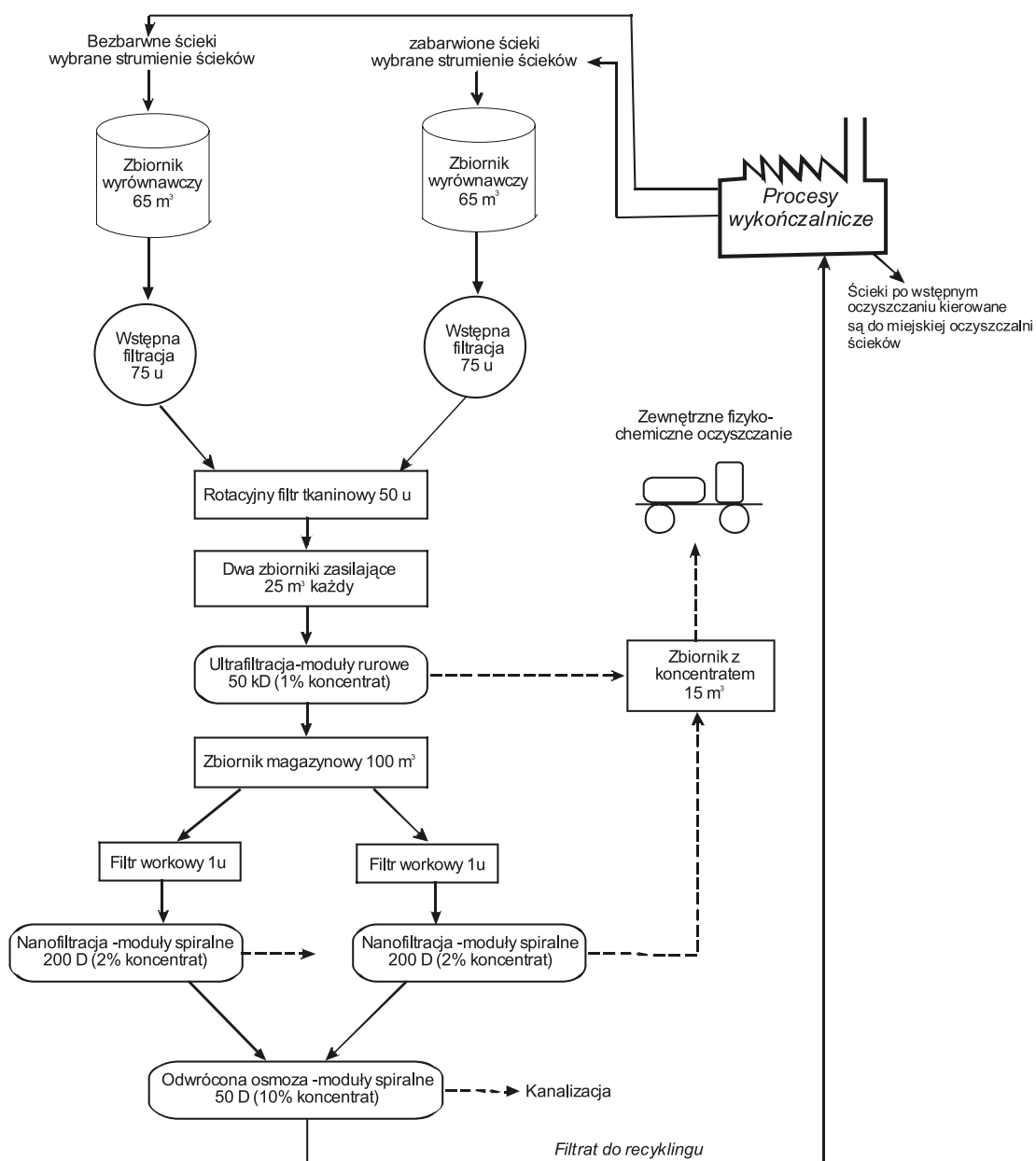
Nie wszystkie ścieki są zawracane do obiegu. Ścieki z obróbki wstępnej (prania wstępnego i bielenia) oraz procesów wykończalniczych nie są oczyszczane w instalacji membranowej, lecz po neutralizacji są odprowadzane do miejskiej stacji oczyszczania ścieków.

W celu opracowania potencjalnej metody wtórnego wykorzystania oczyszczonych wód poprocesowych, ścieki z każdego procesu były dokładnie analizowane i segregowane pod względem możliwości ich oczyszczania technikami membranowymi. Dla przykładu, ścieki zawierające pasty pigmentowe nie mogą być oczyszczane za pomocą membran, ponieważ środki wiążące mogą prowadzić do nieodwracalnego zanieczyszczenia membrany. Poza tym, konieczne były pewne modyfikacje technologii. Na przykład, zaprzestano stosowania szkła

wodnego w barwieniu metodą zimnonawojową, ponieważ krzemiany mogłyby także blokować membrany.

Pierwszym etapem procesów membranowych jest ultrafiltracja w rurowym module ceramicznym, który jest potrzebny do usunięcia wszystkich pozostałych cząstek i polimerów. W większości procesów około 90% wody zasilającej może pochodzić z recyklingu. Jednakże, wtórne wykorzystanie oczyszczonej wody musi być dokładnie przeanalizowane. Świeża woda bez wody recykulowanej jest używana do przygotowania kąpeli bielących, barwiących i wykończalniczych.

Instalacja Fa. Van Clewe GmbH & Co.KG (Niemcy) rozpoczęła pracę w 1995 roku. Musiano uporać się z wieloma problemami, szczególnie z usunięciem włókien i innych cząstek stałych (np. kurz z procesu opalania) i identyfikacją



Rys. 2. Oczyszczanie wybranych strumieni ścieków przy wykorzystaniu technik membranowych (ultrafiltracja, nanofiltracja i odwrócona osmoza) – graniczna wielkość cząstek wyrażona w Daltonach (D) (BAT, 2002).

związków chemicznych, które powodowały zapychanie się membran. Układ do ultrafiltracji musiał być zmieniony z modułów spiralnych na ceramiczne rurowe, które są znacznie mniej podatne na zapychanie.

Przykładem zakładu wykorzystującego metodę sorpcji oraz filtracji membranowej jest przedsiębiorstwo zajmujące się mokrą obróbką wyrobów z włókien bawełny (Martensens A/S, Dania). Zakład posiada instalację oczyszczania ścieków w skali pół-przemysłowej, dzięki której dokonuje się:

- regeneracji i ponownego wykorzystania kąpieli po barwieniu i wody z pierwszego płukania po barwieniu barwnikami reaktywnymi stosując oczyszczanie silnie zabarwionych i zasolonych ścieków na węglu aktywnym; węgiel zatrzymuje barwniki i inne związki chemiczne dając czystą, gorącą wodę zawierającą chlorek sodu i wodorowęglan sodu;
- regeneracji i wtórnego wykorzystania wody płuczacej po barwieniu przy wykorzystaniu filtracji membranowej (nanofiltracja i odwrócona osmoza).

Podstawowe parametry pracy testowanej instalacji oczyszczania na węglu aktywnym były następujące: czas retencji 2 godziny, pojemność 4 kg węgla/ kg barwnika. Użyto typ węgla F400 z Chemviron Carbon. Testy barwienia pokazują, że jest możliwe ponowne użycie ogrzanej, słonej i odbarwionej kąpieli po barwieniu uzyskując zadane odcienie i intensywności wybarwienia (BAT, 2002).

Parametry pracy membrany w testowej instalacji opartej na uzwojonych elementach były następujące: średnia produkcja $25 \text{ dm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ przy temperaturze 25°C i ciśnieniu 7-10 bar.

Metody chemiczne oczyszczania ścieków

Do metod chemicznych oczyszczania ścieków zaliczają się głównie metody utleniania za pomocą agresywnych utleniaczy. W procesie utleniania wiązania w cząsteczkach o dużej masie cząsteczkowej (barwniki, środki pomocnicze) zostają rozerwane i powstają mniejsze cząsteczki, które z reguły są bardziej podatne na biodegradację. Również rozłożeniu ulegają układy chromoforowe barwników co powoduje, że ścieki stają się bezbarwne po procesie utleniania. W Tabeli 3 przedstawiono wartości potencjałów utleniania wybranych związków o właściwościach utleniających.

Ozonowanie

W roztworach wodnych ozon może reagować ze związkami organicznymi według dwóch mechanizmów: bezpośredniego ataku ozonu lub poprzez produkty jego rozkładu (rodniki).

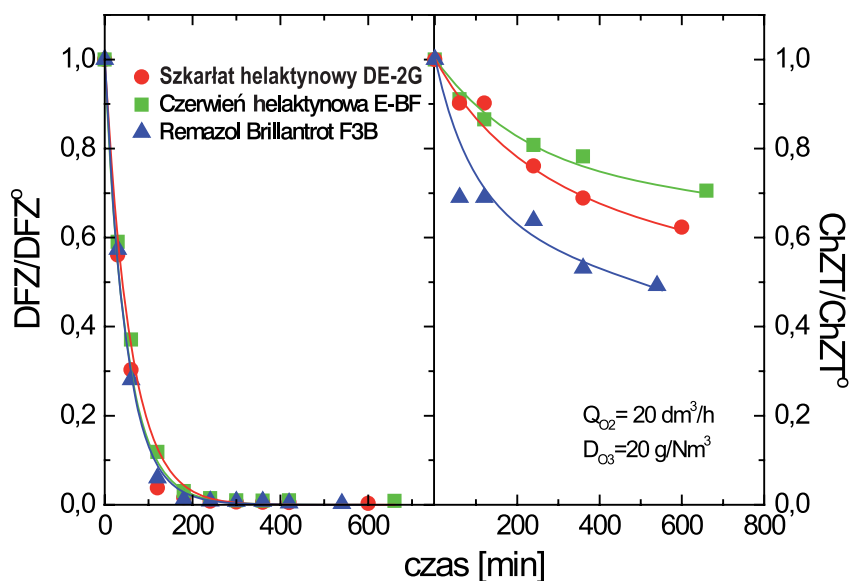
Na drodze bezpośredniego utleniania substratu, przez przyłączenie cząsteczki ozonu do substancji utlenianej powstają związki nadtlenkowe np. ozonki. Miejscem reaktywnym cząsteczki są przede wszystkim wiązania wielokrotne (np. połączenia $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{C}-\text{O}-\text{R}$; $\text{C}=\text{C}-\text{X}$) lub atomy obdarzone ładunkiem ujemnym

Tabela 3. Wartości potencjałów utleniania wybranych związków o właściwościach utleniających.

Nazwa utleniacza	Wzór chemiczny	Potencjał utleniania E [V]	Względny potencjał utleniania w odniesieniu do chloru E [V]
Fluor	F_2	3.03	2.23
rodnik hydroksylowy	$OH^\bullet$	2.80	2.06
atom tlenu	O	2.42	1.78
Ozon	O_3	2.07	1.52
Nadtlenek wodoru	H_2O_2	1.77	1.31
rodnik hydroksynadtlenkowy	$HO_2^\bullet$	1.70	1.25
Chlor	Cl_2	1.36	1

(np. N, P, O, S, węgiel nukleofilowy) (Langlais, 1991). Ponadto silną reaktywność ozonu obserwuje się w odniesieniu do związków aromatycznych posiadających w pozycji orto- i para- podstawniki typu: -OH, -CH₃. W rezultacie reakcje ozonu są wysoce selektywne i ograniczają się do nienasyconych związków alifatycznych oraz związków aromatycznych i aminowych. Powstające produkty są bardzo nietrwałe i przechodzą w związki karbonylowe i nadtlenek wodoru.

Barwniki azowe należą do grupy związków, które łatwo reagują z ozonem. Reaktywność wiązania azowego (-N=N-) z ozonem jest jednak bardzo niewielka w porównaniu z olefinami lub grupą azometanową (Reife i Freeman, 1996). Na rysunku 3 przedstawiono przykładowe krzywe redukcji barwy i ładunku ChZT dla wybranych barwników.



Rys. 3. Wpływ budowy barwnika na szybkość procesu utleniania ozonem.

Pośredni atak ozonu odbywa się poprzez wolne rodniki hydroksylowe $\text{OH}^\bullet$ i hydroksynadtlenkowe $\text{HO}_2^\bullet$, wytworzone podczas reakcji z wodą i jej składnikami. Z racji swojej nietrwałej struktury, rodniki bardzo szybko reagują z otaczającymi je cząsteczkami, w zasadzie nie wykazując żadnej selektywności co do reagenta. Dzięki temu utlenianie rodnikowe może znaleźć powszechne zastosowanie, dla prawie każdego rodzaju ścieków. W związku z tym od kilku lat opracowano metody intensyfikacji generowania rodników tzw. metody pogłębionego utleniania (ang. Advanced Oxidation Processes AOPs).

Pierwsze przemysłowe instalacje w zakładach włókienniczych powstały w Japonii. Wykorzystywały one procesy fizykochemiczne, a mianowicie działanie ozonu i sorpcję na granulowanym węglu aktywnym (GAC). Następnie proces ozonowania zastosowano w kilkudziesięciu włoskich fabrykach, głównie w celu dekoloryzacji ścieków i rozkładu zawartych w nich związków powierzchniowo czynnych (Perkowski, Kos 2005).

Metody pogłębionego utleniania

Metody oczyszczania, w których wykorzystuje się synergistyczne działanie różnych czynników takich jak silne utleniacze, promieniowanie UV oraz jony metali, w wyniku którego powstają rodniki hydroksylowe nazywamy metodami pogłębionego utleniania. Do tych metod zaliczamy głównie:

- utlenianie w układzie $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$;
- utlenianie w układzie $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$;
- utlenianie w układzie UV/O_3 ;
- utlenianie w układzie $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (odczynnik Fentona);
- utlenianie w układzie TiO_2/UV ;
- utlenianie w układzie $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$.

Procesy pogłębionego utleniania obecnie należą do jednych z bardziej atrakcyjnych metod usuwania niepożądanych związków ze ścieków. Stwarzają one ogromne możliwości, dlatego na świecie prowadzi się szereg badań na ten temat. Obecnie istnieją już w Europie i na świecie stacje podczyszczania ścieków wykorzystujące metody ozonowania bądź pogłębionego utleniania. Należy jednak pamiętać, że metody te, jak większość metod chemicznych i fizykochemicznych, mogą odnieść pełny sukces jedynie w wielostopniowym układzie z etapem biologicznym. Najczęściej stosuje się tę metodę do oczyszczania odcieków z wysypisk (przykład omówiony poniżej), jednak można ją stosować także do oczyszczania ścieków włókienniczych.

W Zeulenroda pracuje w dużej skali system BioQuint® firmy WEDECO, w którym wykorzystuje się oczyszczanie biologiczne i utlenianie w układzie O_3/UV do odcieków z wysypiska śmieci. Ozonowanie ma na celu rozbitcie związków chemicznych, które nie mogą być rozłożone biologicznie, do form prostszych. Promieniowanie UV jest użyte do rozłożenia cząsteczki ozonu do rodników

i ochrony biologicznego systemu. W Braunschweigu pracuje instalacja firmy WEDECO do oczyszczania odcieków z wysypiska, w której stosuje się wstępne oczyszczanie biologiczne, następnie utlenianie w układzie UV/O₃ oraz wtórne oczyszczanie biologiczne po obróbce chemicznej. Dzięki pracy instalacji uzyskuje się obniżenie ChZT z 2000-3000 do 40-150 mg/dm³ oraz BZT₅ z 300 do poniżej 10 mg/dm³ (Leitzke, 1996).

Utlenianie mokre

Kąpiele zawierające niebiodegradowalne klejonki i kąpiele pobarwiarskie mogą być degradowane przez utlenianie w specjalnym reaktorze w temperaturze 100 – 130°C przy ciśnieniu około 3 bar (max 5 bar) (tzw. mokre utlenianie). Głównym czynnikiem utleniającym jest tlen cząsteczkowy. Nadtlenek wodoru inicjuje reakcję utleniania i utrzymuje ją (przekazując 1/5 aktywnego tlenu). Sole żelaza (II) dodaje się jako katalizatora w środowisku kwaśnym. Przy ściekach o wartościach ChZT większych niż 2500 mg/dm³, reakcja jest egzotermiczna. Proces ten jest nazywany „termicznym procesem Fentona”.

Metoda utleniania może być stosowana w nowo budowanych i już istniejących zakładach. Wymagana jest segregacja wybranych strumieni, wraz z potrzebnym systemem rurociągów i zbiornikami wyrównawczymi. Powierzchnia wymagana dla reaktora do utleniania i zbiorników do dozowania chemikaliów jest nieznacząca. W 1996 roku, w Schoeller Textil AG (Szwajcaria) uruchomiono taką instalację dla natężenia przepływu 4-5 m³/h (BAT, 2002). Strumienie ścieków pochodzące z różnych procesów są oczyszczane w sekwencji zapewniającej minimalne koszty eksploatacyjne. Oczyszczanie jest prowadzone sposobem ciągłym i całkowicie zautomatyzowanym, co oznacza, że proces nie wymaga dużej siły roboczej.

Typowe dawki chemikaliów stosowane w procesach utleniania wynoszą (np. dla ChZT=8 500 mg O₂/dm³):

- 13 dm³ roztworu H₂O₂ (35%)/m³ ścieków,
- 35 cm³ H₂SO₄ (30%)/m³ ścieków,
- 120 g Fe²⁺/m³ ścieków.

Chociaż jest możliwy recykling katalizatorów żelazowych, nie zawsze jest to potrzebne, na przykład, jeśli żelazo jest stosowane do usuwania fosforu lub przynajmniej do odwadniania osadu w sekwencyjnym oczyszczaniu ścieków.

W trakcie procesu uzyskuje się stopień redukcji ChZT do 70-85%, zależnie od czasu retencji, stosowanej temperatury, ciśnienia i chemicznych właściwości związków zawartych w ściekach. Pozostałe związki są w dużym stopniu biodegradowalne w wyniku modyfikacji cząsteczek w trakcie procesu utleniania. Tak więc, biorąc pod uwagę, że ścieki są w większości przypadków kierowane do dalszego oczyszczania biologicznego, uzyskuje się 95% stopień redukcji ChZT lub większy. Redukcja ChZT w procesach biologicznych świadczy o naturalnej mineralizacji, tj całkowitym rozkładzie związków organicznych. Odbarwienie sięga powyżej 90% i oczyszczona kąpiel pobarwiarska jest praktycznie bezbarwna.

Metody biologiczne oczyszczania ścieków

Metody biologiczne oczyszczania ścieków są najbardziej naturalną i najstarszą formą degradacji zanieczyszczeń. Polegają one na naturalnych procesach biochemicznych zachodzących w komórkach mikroorganizmów żyjących w środowisku wodnym. Oprócz bakterii duże znaczenie mają glony i różne formy zwierzęce. Bakterie i inne organizmy żywe do budowy swojej struktury wykorzystują węgiel, fosfor, azot i inne pierwiastki ze związków chemicznych, które rozkładają za pomocą wyspecjalizowanych enzymów poprzez reakcje typu redox. W warunkach tlenowych substancje organiczne ulegają utlenieniu do: CO_2 , H_2O , siarczanów, azotanów i in.. W warunkach beztlenowych procesy rozkładu, często nazywane procesami gnicia lub fermentacji, przebiegają znacznie wolniej od procesów aerobowych, a ich produktami są m. in. H_2S , CH_4 , NH_3 , CO_2 , kwasy organiczne, indol, skatol. Niektóre z nich mają przykry zapach, są szkodliwe a nawet trujące.

Oczyszczanie ścieków za pomocą osadu czynnego

Oczyszczanie ścieków za pomocą osadu czynnego, przy niskim stosunku ładunku zanieczyszczeń do biomasy F/M pozwala na degradację łatwo i trudno biodegradowalnych substancji. Jednakże, ta metoda nie jest wystarczająca do degradacji i usuwania niebiodegradowalnych substancji. Ścieki zawierające niebiodegradowalne związki powinny przejść dodatkowe oczyszczanie w celu usunięcia lub rozłożenia tych substancji. Należy pamiętać, że w procesie oczyszczania biologicznego nierozpuszczalne związki mogą nie zostać rozłożone, ale zaadsorbowane na osadzie (przejście z środowiska wodnego do stałego).

Takie metody oczyszczania powinny być przeprowadzane przed końcowym oczyszczaniem biologicznym, ale w praktyce jest to wykonywane tylko w kilku zakładach. W większości przypadków sekwencyjne oczyszczanie, takie jak flokulacja/strącanie, koagulacja/adsorpcja/strącanie, ozonowanie, jest przeprowadzane po oczyszczeniu metodą osadu czynnego. Jednakże, ozonowanie, gdy jest stosowane na końcu procesu oczyszczania, powoduje głównie degradację związków chemicznych do produktów pośrednich, podczas gdy w innych metodach wymienionych powyżej substancje, które nie uległy biodegradacji są przenoszone ostatecznie z fazy ciekłej do osadu.

Innym sposobem poprawienia wydajności oczyszczania ścieków metodą osadu czynnego jest oczyszczanie na sproszkowanym węglu aktywnym (ang. Powdered Activated Carbon Treatment). Polega ono na kombinacji różnych technologii (biologicznych, fizycznych i chemicznych) tak więc zawiera równocześnie biodegradację, adsorpcję i koagulację. Proces ten został wprowadzony we wczesnych latach siedemdziesiątych i działa pod nazwą PACT i PACT® (BAT, 2002). W systemie PACT, sproszkowany węgiel aktywny i bakterie są utrzymywane w tlenowym/

beztlenowym procesie oczyszczania w stanie aktywności symbiotycznej). W systemie PACT® nadmiar osadu (mieszanina biomasy i zużytego sproszkowanego węgla) z komory napowietrzającej jest regenerowany przez oczyszczanie hydrotermiczne (mokre utlenianie). Jest to reakcja w fazie ciekłej w wodzie używająca rozpuszczony tlen (lub powietrze) do utlenienia rozpuszczalnych i zawieszonych substancji utlenialnych. Gdy powietrze jest używane jako źródło tlenu proces jest nazywany „mokrym powietrznym utlenianiem”. Reakcja utleniania jest przeprowadzana w umiarkowanych temperaturach 150-315°C i ciśnieniach od 10 do 207 barów. Proces rozkłada duże cząsteczki w ściekach, przekształcając je głównie do dwutlenku węgla, wody i kwasów o krótkich łańcuchach, które są wysoce biodegradowalne i bardziej odpowiednie do oczyszczania biologicznego. Proces regeneracji powoduje wielokrotne wykorzystanie węgla aktywnego i zapewnia wysoki poziom oczyszczania ścieków.

Pierwsze zastosowanie systemu PACT® w europejskim przemyśle włókienniczym pojawiło się w 1975 roku (Desso w Belgii) (BAT, 2002). Proces był później udoskonalony przez połączenie go z jednoczesnym procesem koagulacji (system zwany PACT+). Kolejnym udoskonaleniem (PACT++) jest zmiana i rozszerzenie tradycyjnego procesu oczyszczania metodą osadu czynnego o etap nityfikacji/denitryfikacji przed procesem filtracji ścieków.

Metoda PACT3+ jest połączeniem różnych dostępnych technik, w celu poprawienia wydajności, elastyczności i efektów ekonomicznych systemu PACT®. W systemie PACT3+ węgiel aktywny jest dodawany do komory napowietrzającej razem z żelazem, które służy jako koagulant do strącania fosforanów i barwników. Reaktywacja pozostałych osadów, zawierających sproszkowany węgiel i żelazo, jest przeprowadzana w niskiej temperaturze (poniżej 130°C), jeśli jest używany nadtlenek wodoru. Zatężone lub zaadsorbowane substancje są rozłożone przez pogłębione utlenianie z użyciem nadtlenu wodoru, stwarzając warunki do reakcji Fentona (H_2O_2 , Fe_{2+} w pH=3). Zarówno reaktywowany węgiel jak i żelazo są zwracane do systemu aerobowego. W tym procesie nie jest konieczne dodawanie tlenu (czysty tlen lub powietrze) ponieważ jest on już obecny w biomasie.

Anaerobowe usuwanie barwników azowych

Kąpiele napawające, stosowane w procesach barwienia metodą ciągłą i półciągłą, oraz pasty drukarskie zawierające wysokie stężenia barwników mogą być oczyszczane w anaerobowych (beztlenowych) komorach fermentacyjnych. W praktyce, pozostałe zanieczyszczenia są kierowane do anaerobowych komór fermentacyjnych w miejskiej oczyszczalni ścieków.

Barwniki azowe są barwnikami obecnie najczęściej stosowanymi. W warunkach beztlenowych, grupa azowa może być nieodwracalnie zniszczona, powodując odbarwienie kąpeli pobarwiarskich. Jednakże, pozostające produkty rozkładu, np. aminy aromatyczne, mogą wciąż absorbować światło, co objawia się lekko żółtawym zabarwieniem pozostałego roztworu.

Należy pamiętać aby pozostałe kąpiele napawające oddzielać „u źródła” ich powstawania od innych strumieni ścieków, aby utrzymać je w stanie stężonym. Dawka pasty drukarskiej z barwienia reaktywnego nie powinna przekraczać 10 g/kg osadu, ponieważ może wystąpić efekt inhibicji procesu beztlenowego. Kąpiele napawające i pasty drukarskie zawierające barwniki z metalami ciężkimi powinny być odseparowane, chyba, że powstały osad z anaerobowego oczyszczania jest spalany lub składowany na bezpiecznym składowisku odpadów.

Przedstawiona metoda może być stosowana w istniejących i nowo budowanych zakładach. Metoda może być stosowana do utylizacji barwników azowych, podczas gdy inne grupy chromoforowe nie mogą być dobrze rozłożone. Na przykład barwniki kadziowe są redukowane do bezbarwnych form, lecz ten proces jest odwracalny.

W Niemczech, poprocesowe pasty drukarskie są oczyszczane w anaerobowych komorach fermentacyjnych w miejskich oczyszczalniach ścieków w Ravensburg i Bändlegrund (BAT, 2002). Pozostałości kąpieli napawających stosowanych do barwienia są oczyszczane w anaerobowych komorach fermentacyjnych w miejskiej oczyszczalni ścieków w Heidenheim.

Odzysk ciepła i wody technologicznej

Metody podczyszczania ścieków są coraz bardziej efektywne, pozwalające w wielu przypadkach na zamknięcie obiegu oczyszczanych ścieków jako wody technologicznej. Budowanie w zakładach efektywnych instalacji oczyszczania ścieków kierowanych następnie do kanalizacji, pomimo ich przydatności jako wody technologicznej w różnych procesach jest nieuzasadnione. Zintegrowanie procesów oczyszczania ścieków, odzysk ciepła wraz z wtórnym wykorzystaniem odzyskanej wody technologicznej jest jedynym słusznym rozwiązaniem aprobowanym w aspektach ekonomii i ochrony środowiska. Zalecenia BAT (Best Available Technology) związane z gospodarką wodną i energetyczną obejmują:

- rozdzielanie ciepłych i zimnych strumieni ścieków w celu odzyskania ciepła,
- instalowanie urządzeń do odzyskiwania ciepła,
- stosowanie obiegów zamkniętych wody technologicznej w połączeniu z technikami oczyszczania ścieków.

W przypadku rozważania zamknięcia obiegu wody technologicznej należy uwzględnić dodatkowe czynniki, które były nieistotne w przypadku podczyszczania ścieków przesyłanych do miejskiej oczyszczalni. Woda technologiczna przeznaczona do procesów obróbki mokrej nie może zawierać jonów metali żelaza (proces Fentona), produktów rozkładu barwników i innych związków chemicznych (utlenianie), zawiesin i osadów. Jedyną metodą, która spełnia takie wymagania jest nanofiltracja oraz odwrócona osmoza. Oczywiście procesy koagulacji oraz utleniania, podobnie jak ultrafiltracja, zastosowane jako etap wstępny technologii odzysku wody technologicznej, mogą znacznie zmniejszyć koszty eksploatacji filtracji membranowej.

Instalacja Fa. Van Clewe GmbH & Co.KG (Niemcy) wykorzystująca techniki membranowe do oczyszczania wód poprocesowych oczyszcza około 900 m³ ścieków na tydzień (co stanowi około 70% całkowitego przepływu ścieków) i odzyskuje około 800 m³ wody na tydzień, która może być wykorzystana we wszystkich operacjach prania/płukania. Instalacja działa okresowo. Koncentrat jest oczyszczany w zewnętrznej instalacji.

Kolejnym przykładem jest także przedsiębiorstwo zajmujące się mokrą obróbką wyrobów z włókien bawełny (Martensens A/S, Dania). Zakład posiada instalację oczyszczania ścieków w skali pół-przemysłowej. Zastosowano następujące metody:

- regenerację i ponowne wykorzystanie kąpieli po barwieniu i wody z pierwszego płukania po barwieniu barwnikami reaktywnymi stosując oczyszczanie silnie zabarwionych i zasolonych ścieków na węglu aktywnym; węgiel zatrzymuje barwniki i inne związki chemiczne dając czystą, gorącą wodę zawierającą chlorek sodu i wodorowęglan sodu;
- regenerację i wtórne wykorzystanie wody płuczającej po barwieniu przy wykorzystaniu filtracji membranowej (nanofiltracja i odwrócona osmoza).

Alternatywą dla metod filtracji membranowej są metody koagulacji połączone z filtracją na filtrach tkaninowych. Są to zdecydowanie tańsze metody i prostsze. Dlatego z naszego doświadczenia zawodowego wiemy, że są one stosowane także w Polsce, co prawda w bardzo nielicznych przypadkach. Jednak biorąc pod uwagę coraz to surowsze wymogi unijne, można przypuszczać, że będą one cieszyły się większą popularnością.

Zespół Instytutu Włókiennictwa w Łodzi od kilku lat zajmuje się tematyką inżynierii środowiska, w szczególności problemami z zakresu gospodarki wodno-ściekowej. Realizowane badania dotyczą zastosowania nowych rozwiązań technologicznych, polegających na integracji procesów filtracji membranowej i metod biologicznych w oczyszczaniu ścieków włókienniczych. Metoda ta stwarza nowe możliwości oczyszczania ścieków i odzysku wody technologicznej.

Opracowanie zintegrowanej technologii oczyszczania ścieku i odzysku wody technologicznej pozwoli na spełnienie BAT (Best Available Technologies) dla zakładu włókienniczego w zakresie zużycia wody w procesach technologicznych. Prace takie podjął IW wspólnie z ZPJ DOLWIS S.A. w Leśniej w ramach projektu celowego. Nadrzędnym celem badań było opracowanie odzysku wody i ciepła ze ścieków wykończalniczych oraz technologii barwienia tkanin z włókien celulozowych i syntetycznych z wykorzystaniem tych mediów pochodzących z prototypowego, zintegrowanego systemu obiegu zamkniętego. ZPJ DOLWIS S.A. są jednym z krajowych nielicznych zakładów przemysłu włókienniczego, w których stosuje się poza standardowym uśrednianiem i neutralizacją, fizyko-chemiczną metodę oczyszczania ścieków pobarwiarskich i wykończalniczych. Metoda ta umożliwia obniżenie wskaźników zanieczyszczeń w odprowadzanych ściekach do akceptowanych poziomów, które pozwalają na ponowne ich wykorzystanie jako wody technologicznej w procesach barwienia.

Zrealizowany zakres badań pozwolił na opracowanie nowego w skali kraju kompleksowego systemu odzysku wody i ciepła ze ścieków poprocesowych, który został wdrożony do praktyki przemysłowej. W wyniku tego oszczędność zużycia energii cieplnej na podgrzewanie kąpiele barwiarskich wynosi szacunkowo 4200 GJ/rok natomiast pobór wody ze środowiska dla procesów wykończalniczych po wdrożeniu nowej technologii zmniejszył się o 50%.

Podsumowanie

W pracy przedstawiono kilka kluczowych technologii utylizacji ścieków włókienniczych. Przedstawiono zalety i wady filtracji membranowej, koagulacji, chemicznego utleniania, oczyszczania biologicznego. Podstawowym założeniem tych technologii jest redukcja zanieczyszczeń „u końca rury”, czyli w miejscu ich powstawania.

W zależności od przeznaczenia ścieków po oczyszczaniu, proponuje się tańsze, prostsze, ale i mniej efektywne metody bądź też metody kosztowne, ale zapewniające najwyższą jakość oczyszczonych ścieków, pozwalającą na zamknięcie obiegu wody technologicznej. Wydaje się, że w dobie XXI wieku należy skupić się na metodach pozwalających na odzysk ciepła i wody technologicznej ponieważ koszt wody i energii jest na tyle wysoki, że koszty inwestycyjne systemu odzysku wody i ciepła zwracają się już po kilku latach. **Zintegrowanie procesów oczyszczania ścieków wraz z wtórnym wykorzystaniem odzyskanej wody technologicznej i ciepła jest jedynym słusznym rozwiązaniem aprobowanym w aspektach ekonomii i ochrony środowiska.**

Jednak najważniejszą metodą ograniczenia emisji zanieczyszczeń jest stosowanie nowoczesnych technologii wykończalniczych i zdecydowana rezygnacja ze środków, które są szkodliwe dla środowiska. Należy pamiętać, że niektóre zanieczyszczenia raz wprowadzone do środowiska naturalnego, mogą pozostać w nim na zawsze, migrując z jednego ekosystemu do drugiego, stanowiąc zagrożenie dla zdrowia i życia ludzi i zwierząt.

Pamiętajmy, że dobra, z których korzystamy mają służyć kolejnym pokoleniom. Nie pozwólmy aby naszym dzieciom i wnukom zabrakło czystej wody!

Literatura

1. A. M. Anielak „Odbarwianie ścieków pobarwiarskich w procesie współstrącenia i sorpcji”, Monografia Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska nr 50, Koszalin, 1995, str. 7.
2. BAT - Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), Reference Document on Best Available Techniques for the Textiles Industry, Seville, November, 2002.

3. B. Langlais, D. A. Reckhow, D. R. Brink, *"Ozone in Water Treatment"*, Lewis Publisher Inc, New York 1991.
4. O. Leitzke, *Materiały reklamowe firmy WEDECO, FP/3.3.8., 1996.*
5. R. Żyłła, J. Sójka-Ledakowicz, *„Oczyszczanie ścieków włókienniczych z wykorzystaniem nanofiltracji”*, V Międzynarodowa Konferencja *„Membrany i Procesy Membranowe w Ochronie Środowiska”*, Ustroń, 16-19 czerwiec, 2004.
6. A. Reife , H. S. Freeman, *"Environmental Chemistry of Dyes and Pigments"*, John Wiley & Sons Inc., New York 1996.
7. J. Perkowski, L. Kos, *Wykorzystanie ozonu w technologii oczyszczania ścieków*, w *„Zastosowanie ozonu”*, Praca zbiorowa pod redakcją J. Perkowskiego i R. Zarzyckiego, Łódź, 2005.

Anna Bacciarelli

*Instytut Architektury Tekstyliów, Wydział Technologii Materiałowych
i Wzornictwa Tekstyliów, Politechnika Łódzka*

Marek Kołodziejczyk

*Instytut Biochemii Technicznej, Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności,
Politechnika Łódzka*

Edward Rybicki

*Instytut Architektury Tekstyliów, Wydział Technologii Materiałowych
i Wzornictwa Tekstyliów, Politechnika Łódzka*

Wpływ nanocząstek srebra na funkcjonowanie organizmu człowieka

Health Effects of silver nanoparticles – Review

Nanotechnology is the most promising field of science for generating new application in medicine, textiles and also in the other branch of industry. A most prominent nanoproducts are nanosilver particles. Usually nanosilver particles are smaller than 100 nm and contain 20-15,000 silver atoms. Researches proved that silver in nanoscale exhibit extraordinary physical, chemical and biological properties. Due to this fact, use of nanosilver particles becoming more and more prevalent in many fields of industry.

With the widespread and usage of new technologies there is, however, connected the risk of scant insights into interaction of nanoparticles with both microorganisms and human body. Biodistribution, organ accumulation or cytotoxicity of nanosilver its only a few of many problems appears in the last research. Currently is investigated impact of nanosilver particles on respiratory system, skin and gastrointestinal tract. These are only a preliminary results, but we can be certain that silver-based products should be used carefulness.

Srebro to pierwiastek śladowy niezbędny do prawidłowego funkcjonowania ludzkiego organizmu. Niedobór jonów srebra w organizmie człowieka może objawiać się zwiększoną podatnością na infekcje, związaną z obniżoną odpornością immunologiczną [1].

Srebro ze swych antybakteryjnych właściwości znane było już w starożytności. Grecy stosowali srebrne naczynia, aby zapobiec szerzeniu się chorób. Korzystali również ze srebrnych kan w celu przedłużenia przydatności wody do spożycia, lub wrzucali do nich srebrne monety. W moc i medyczną użyteczność srebra wierzył również ojciec nowoczesnej medycyny – Hipokrates [2].

Szwajcarski mnich Basilius Valentinus, żyjący w XV wieku, prawdopodobnie jako pierwszy odkrył i zastosował azotan srebra w celach leczniczych. Pierwszą wzmiankę naukową o azotanie srebra, zwanym również lapisem, zanotowano w publikacji „The Surgions Mate” John’a Woodall’a z 1617 r. W tym praktycznym poradniku dla chirurgów okrętowych sugerowano stosowanie związku o zamiennej nazwie „lapis infernalis” bądź „lapis causticus” do otwierania wrzodów, leczenia ran i wysypek. Ze względu na wysoką cenę czystego azotanu srebra (lapis infernalis) chirurdzy okrętowi używali białego, krystalicznego preparatu, zawierającego azotan srebra, kwas solny i chlorek sodu lub chlorek potasu, czyli tzw. „lapis causticus” aż do 1772 r. W tamtych czasach stosowano „lapis causticus” zamiast skalpela do otwierania wrzodów u dzieci lub dorosłych. Natomiast „lapis infernalis” polecany był do leczenia brodawek, trądu, wrzodów oraz chorób wenerycznych. Skuteczność azotanu srebra została potwierdzona poprzez liczne badania w 1895 r. przez J. K. Prokscha [3].

W XIX w. po raz pierwszy zastosowano 0,2% roztwór AgNO_3 do leczenia oparzeń oraz wykazano, że roztwór srebra o niskim stężeniu działa odkażająco w przypadku zapalenia spojówek. Zostało też udowodnione silne antyseptyczne działanie srebra na mikroorganizmy np. wobec gronkowca złocistego (*Staphylococcus aureus*), bakterii z rodzaju *Streptococcus*, *Pseudomonas* i *Escherichia* [4].

W XX wieku szeroko stosowana była sól srebrowa sulfadiazyny, wykorzystywana do leczenia ran w czasie wojny. Srebro było używane w leczeniu jako środek stymulujący gojenie skóry i innych tkanek miękkich [4].

Stosunkowo niedawno, gdyż dopiero w latach 80. XX w. naukowcy zauważyli, że nadmiar srebra wprowadzany do organizmu może być przyczyną chorób nerek oraz wątroby, odkładanie się srebra w gałkach ocznych może wpływać na zaburzenia wzroku a zwiększona jego zawartość w pożywieniu powoduje u człowieka przebarwienia skóry i błon śluzowych w postaci niebieskoszarych plamek (tzw. Argyria lub Argyrios) [5,6]. Niektórzy badacze dowodzą braku toksycznego wpływu srebra na komórki ludzkie (takich jak limfocyty, fibroblasty i osteoblasty). Bossetti (2002) [7] twierdzi, że metal ten pobudza komórki kościotwórcze (osteoblasty) do wzmożonej aktywności, co dodatkowo budzi zainteresowanie srebrem jako czynnikiem nadającym się do użytku medycznego.

Drake i Hazelwood (2005) [8] dowodzą, że rozpuszczalne związki srebra są bardziej toksyczne od jego nierozpuszczalnych form. Udowodnili oni, że metaliczne i nierozpuszczalne formy srebra wywołują niewielkie ryzyko wywołania argyrii. Amerykańska Konferencja Rządowych Higienistów Przemysłowych (ACGIH) zaakceptowała różne wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia dla srebra: $0,1 \text{ mg/m}^3$ w przypadku nierozpuszczalnych form srebra oraz $0,01 \text{ mg/m}^3$ dla związków rozpuszczalnych srebra. W oparciu o badania przeprowadzone na zwierzętach oraz wobec braku jakichkolwiek doniesień odnośnie rakotwórczości u ludzi srebro zostało sklasyfikowane przez organizację United States

Environmental Protection Agency (USEPA) jako kancerogen grupy D, czyli niesklasyfikowany jako rakotwórczy dla człowieka. Jednak te przytoczone badania dotyczą tylko srebra o rozmiarach mikro [8].

Natomiast wyniki wstępnych testów opublikowane przed dwoma laty na łamach „Environmental Science” wykazały, że nanocząstki srebra mogą uszkadzać wątrobę, nerki a także mózg. Są one, bowiem tak małe, że bez trudu pokonują barierę krwi – mózg [2].

Jak wskazują przeprowadzone na przełomie ostatnich lat badania, srebro nie należy do biocydów działających selektywnie, co może wywoływać działanie cytotoksyczne w stosunku do różnych komórek. Z tego względu bezpieczeństwo jego stosowania jest ograniczone [9, 10].

Ogólna charakterystyka nanocząstek srebra oraz jego drogi przedostawania się do organizmu ludzkiego

Nanocząstki srebra mogą być syntezowane poprzez zastosowanie szeregu metod chemicznych, elektrochemicznych, biologicznych oraz fizycznych. Można uzyskać nanocząstki o kształcie kulistym, płytkowym, stożkowym, sześciennym oraz w postaci innych brył wielościennych osiągających rozmiary poniżej 100 nm. Ultramałe rozmiary nanocząstek idą w parze z ich bardzo dużą objętością właściwą, co powoduje, iż posiadają one zwiększoną powierzchnię czynną, a tym samym wykazują bardzo duży potencjał biobójczy.

J. Widoniak, S. Eden-Assmann i inni opracowali metodę otrzymywania nanocząstek srebra w procesie redukcji soli srebra przez zastosowanie borowodoru sodu lub cytrynianu sodu [11]. Znany jest również sposób otrzymywania nanocząstek srebra opracowany przez L. Suber'a i współautorów; w procesie redukcji azotanu srebra kwasem L-askorbinowym w środowisku wodnym [12]. Nanosrebro można otrzymać również poprzez redukcję azotanu srebra alkoholem lub alkoholem wielowodorotlenowym o temperaturze wrzenia powyżej 85°C w obecności organicznych środków ochronnych [13].

W związku z tym, że wytwarzanie nanocząstek srebra przebiega według różnych metod syntezy, uzyskiwane nanocząstki mogą posiadać odmienne podstawowe właściwości fizykochemiczne. Stąd otrzymane nanosrebro charakteryzuje się różnym stopniem przyswajania go przez komórkę, innymi mechanizmami oddziaływania z makromolekułami biologicznymi oraz inną translokację w ciele człowieka [14].

Nanosrebro może przedostawać się do ludzkiego organizmu kilkoma drogami: drogą oddechową, poprzez układ trawienny oraz przez skórę. W tych miejscach srebro może przechodzić różne przemiany, może być poddawane różnym procesom takim jak: wiązanie i reagowanie z proteinami, fagocytoza, depozycja (odkładanie się złogów), klirens (oczyszczanie) czy translokacja. Z drugiej strony nanocząstki mogą wywołać szereg odpowiedzi komórkowych takich jak: aktywacja komórek atypowych (zwiastujących ognisko tworzenia się nowotworów), generowanie

aktywnych form tlenu, zapalenia lub w końcowym etapie śmierć komórki [15, 16].

Drogi ekspozycji - Interakcje nanosrebra z komórkami

Układ oddechowy

Układ oddechowy, który stanowi główne wrota wnikania zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego do organizmu człowieka jest w pierwszej kolejności narażony na negatywne oddziaływania. Ilość i prędkość wdychanego powietrza oraz rozmiar cząsteczek, determinują wielkość ekspozycji na substancje szkodliwe, które penetrują drogi oddechowe. Drobniejsze cząstki wnikając głębiej do płuc są bardziej szkodliwe niż cząstki o większych rozmiarach, które dzięki obronnym mechanizmom oczyszczania oskrzelowego łatwiej mogą być usunięte na zewnątrz. Depozycja cząstek w drogach oddechowych i tkance płucnej determinuje potencjalne uszkodzenia układu oddechowego. Niektóre pierwiastki w wilgotnym i ciepłym środowisku dróg oddechowych zmieniają swoje właściwości fizyczne i chemiczne. Substancje słabo rozpuszczalne pozostając w płucach przez długi czas mogą wywoływać procesy zapalne prowadzące do ostrych objawów chorobowych w drogach oddechowych, natomiast drobne cząsteczki o właściwościach higroskopijnych są absorbowane i transportowane z krwią do innych organów, gdzie mogą ulegać dalszym przemianom biochemicznym [17].

W latach 80. odnotowano już patologiczny wpływ unoszących się w powietrzu cząstek kwarcu, azbestu czy węgla, których wielkość zazwyczaj jest większa od mikrometra. Należy, zatem zwrócić większą uwagę na zmiany patogeniczne, jakie mogą powstać po przedostaniu się nanocząstek srebra do organizmu, gdyż ze względu na ich rozmiary mogą one być transportowane w płynach ustrojowych do ludzkich organów [2].

Stwierdzono, że srebro o rozmiarach w skali nano odkłada się w postaci złogów na obszarze pęcherzyków płucnych. Najpierw nanocząstki natrafiają na przeszkodę, którą jest błona opłucna, lecz ze względu na ich wielkość mają one możliwość wnikięcia w głąb struktury błony i przenikania przez nią. Dowiedziono, że proces przenikania przez monowarstwę utworzoną przez fosfolipidy (surfaktanty płucne) zależy od typu wchłoniętych nanocząstek. Z przeprowadzonych *in vitro* badań [18,19] wynika, że dipalmitoilofosfatydyloetanolamina (DPPC - będąca modelem surfaktanta płucnego) oraz hydrofilowe białko surfaktanta (SP-D) są gromadzone (skupiane) na powierzchni nanocząstki (w szczególności na powierzchni nanoform srebra związanych z nośnikiem krzemionkowym). Te surowicze markery lub biomarkery (DPPC i SP-D) są mierzalnymi parametrami biologicznymi, które mogą służyć jako wskaźnik do oceny stanu zdrowia pacjenta. Zmiana stężenia tego markera w surowicy informuje nie tylko o rozwiniętej postaci chorób płuc (np. samoistnego włóknienia płuc), ale również o ryzyku ich wystąpienia [20].

Srebro jako pierwiastek ulegający przemianom może występować na różnych stopniach utlenienia. Zai i współautorzy w swoich badaniach dowiedli,

że nanocząstki srebra wykazują aktywność katalityczną podczas procesu utleniania. Nanocząstki mogą reagować z nabłonkiem oddechowym zbudowanym z pneumocytów i wytwarzać reaktywne formy tlenu (ROS) [21]. Może to w konsekwencji wywoływać stres oksydacyjny w komórkach nabłonkowych płuc [22]. Płuca posiadają jednak mechanizm obronny, który umożliwia wydalanie stałych cząstek z ich obszaru. Jeśli zostanie zaburzona możliwość usuwania cząstek, może nastąpić ich depozycja, obciążanie płuc i tworzenie się złożeń. Cząstki w regionie pęcherzykowym płuc są eliminowane poprzez kilka mechanizmów. Pierwszym z nich jest mechanizm samooczyszczania układu oddechowego w obszarze tchawiczo-oskrzelowym. Ta część dróg oddechowych ma wygląd drzewa, w którym pień to tchawica, a konary i gałęzie stanowią oskrzela i 16 generacji kolejno rozgałęziających się oskrzelików. Średnica każdej generacji zmniejsza się, jednak ze względu na liczbę tych dróg całkowity przekrój zwiększa się, powodując spadek prędkości przepływu powietrza. W przewodach o dużym przekroju, nanocząstki są osadzane mechanizmem bezwładnościowym, a przy małych szybkościach przepływu przez sedimentację i dyfuzję. Urzęsione i wydzielające śluz komórki nabłonka migawkowego występują w całym obszarze tchawiczo-oskrzelowym [17]. W ciągu godzin inertne, nierozpuszczalne cząstki osadzone w tym obszarze przenoszone są w kierunku krtani wraz ze śluzem, trafiają do przełyku, a następnie do układu pokarmowego. Przewlekłe uszkodzenie mechanizmu samoczyszczenia może wpłynąć na wydłużenie czasu przebywania pyłu w tej części układu oddechowego, co może mieć negatywny wpływ w przypadku substancji stałych posiadających właściwości zakaźne lub toksyczne [22].

Kolejnym mechanizmem jest samooczyszczanie układu oddechowego w obszarze wymiany gazowej, obejmującym pęcherzyki płucne i związane z nimi przewody pęcherzykowe. Nanocząstki osadzane tam przez segmentację i dyfuzję są usuwane bardzo powoli, z półokresem rzędu miesiąca i więcej. Niektóre cząstki są pochłaniane przez komórki (makrofagi) zwane fagocytami i transportowane przez mechanizm migawkowo-śluzowy. Inne wnikają w ścianki pęcherzyków i trafiają do układu limfatycznego, jeszcze inne wnikają rozpuszczając się w płynach ustrojowych z określoną szybkością, tym większą, im mniejszy jest rozmiar cząstek [17].

Z przeprowadzonych badań [23,26] wynika, iż wdychanie ultramałych cząstek uszkadza zdolność makrofagów do fagocytozy, co może spowodować tworzenie się złogów srebra w obszarze płucnym. Poza tym nadmierna fagocytoza nanocząstek, może prowadzić do nadmiernej aktywacji makrofagów a w konsekwencji spowodować tworzenie cytokin, chemokin oraz reaktywnych form tlenu (dotyczy to reakcji alergicznych).

Eksperymenty przeprowadzone przez Takenaka'ą [27,28] wykazały, iż zawartość w płucach wdychanych nanocząstek srebra spada szybko po inhalacji. W konsekwencji pewne ilości nanocząstek zostały wykryte we krwi i organach takich jak serce, wątroba, nerki oraz mózg. Te wyniki dowodzą, iż istnieje

możliwość przedostawania się (translokacji- dystrybucji) nanocząstek poprzez drogi układu oddechowego do całego organizmu człowieka.

S k ó r a

Wyroby włókiennicze z dodatkiem nanocząstek srebra posiadają zdolność do hamowania wzrostu bakterii i grzybów. Srebro atakuje komórkę bakterii, wiążąc się z błoną komórkową bakterii blokuje enzymy, co powoduje przerwanie procesów fizjologicznych. Poza tym pierwiastek ten zaburzając przemieszczanie się elektronów ogranicza proces wytwarzania przez bakterie energii i hamuje proliferację bakterii.

Antymikrobowe wykończenia funkcyjne z zastosowaniem srebra i związków srebra na wyrobach włókienniczych można uzyskać poprzez użycie technik takich jak napawanie, natryskiwanie, nadrukowywanie czy powlekanie. Stosowane są także różne metody poprawiające trwałość i funkcjonalność wykończenia antymikrobowego np. traktowanie włókna żywicą syntetyczną. Niestety większość uzyskiwanych wykończeń nie jest odporna na czynniki mechaniczne, co może powodować przedostawanie się nanocząstek srebra bezpośrednio na skórę człowieka. Właśnie z tego względu należy zwrócić uwagę na możliwość przedostawania się tą drogą nanocząstek do organizmu człowieka [4].

Jedną z podstawowych ról skóry jest izolacja środowiska wewnętrznego od zewnętrznego (czynników fizycznych, chemicznych i biologicznych) oraz mechaniczna osłona i obrona organizmu głównie przed drobnoustrojami chorobotwórczymi. Jednak w przypadku związków chemicznych o wymiarach w skali nano skóra nie spełnia funkcji bariery ochronnej. Nanocząstki migrują przez skórę i mogą wywoływać procesy chorobowe.

Skóra składa się z trzech warstw: naskórka, skóry właściwej i tkanki podskórnej. Naskórek jest zewnętrzną warstwą pełniącą funkcję ochronną, która posiada barwnik - melaninę, nadającą włosom i skórze barwę; naskórek dzieli się na 4 lub 5 warstw w zależności od grubości (warstwę podstawną -łac. *stratum basale*, kolczystą - łac. *stratum spinosum*, ziarnistą - łac. *stratum granulosum*, jasną - łac. *stratum lucidum* - tylko w miejscach gdzie skóra jest gruba - na podeszwach stóp, zwłaszcza na piętach i wewnętrznej stronie dłoni oraz warstwa rogową - łac. *stratum corneum*).

Skóra właściwa (łac. *cutis vera*) jest warstwą środkową, zawierającą receptory, naczynia krwionośne, nerwy oraz gruczoły, np. potowe - jest to warstwa odżywcza i wspierająca .

Tkanka podskórna (łac. *hypodermis, tela subcutanea*) jest to warstwa najgłębsza, zbudowana z tkanki łącznej właściwej luźnej; zawiera komórki tłuszczowe, izoluje przed nagłymi zmianami temperatury [29].

Badania przeprowadzone przez Ryman-Rasmussen'a oraz Gopee'a dowodzą, że nanocząstki mogą przechodzić przez wszystkie warstwy naskórka (nawet przez warstwę rogową), a następnie przenikać do skóry właściwej i stąd przedostawać się do krwioobiegu oraz do układu limfatycznego [30,31]. Prawdopodobne jest to, że cząstki srebra po przedostaniu się przez skórę

mogą być przechwytywane przez fagocyty oraz komórki dendryczne (komórki Langerhansa). Dzięki tym rozproszonym detektorom układu odpornościowego, patogen może być wykryty szybko, a odpowiednie komórki efektorowe pobudzone skutecznie i w jak najkrótszym czasie. Komórki Langerhansa przechwytyują obce cząsteczki osiadające i wnikające w skórę. Obecne w nich ruchliwe komórki odpornościowe inicjują i nadzorują proces niszczenia zarazków, toksyn i tzw. antygenów podrażniających skórę [32].

Przypadki aktywacji komórek tucznych pod wpływem nanocząstek srebra zostały opisane przez Kakurai'ego [33], Suzuki [34] oraz Yoshimaru [35]. Komórki tuczne inaczej nazywane mastocytami odpowiadają m.in. za reakcje alergiczne. Mają one charakter gruczołowy i są rozmieszczone w tkance łącznej wiotkiej - głównie w skórze, wątrobie, płucach i nabłonku jelit. Aktywność wydzielnicza komórek tucznych jest uwarunkowana kontaktem z alergenem i prowadzi do wywołania lokalnego stanu zapalnego (odczynu alergicznego). Podstawowe komórki nabłonka skóry keratynocyty wykazują również zdolność do fagocytozy nanocząstek oraz do dawania odpowiedzi zapalnej. Mechaniczne podrażnienie oraz ingerencja nanosrebra w podstawową mikroflorę skóry może również przedstawiać potencjalny problem.

Pomimo iż powstają opatrunki, które łączą efekt bakteriobójczy z bardzo niską cytotoksycznością to jednak srebro w nich zawarte może wykazywać właściwości toksyczne w stosunku do ludzkich komórek. Producenci twierdzą, iż bakteriobójcze jony srebra uwalniające się z opatrunków, pozostają głównie w jego najbliższym otoczeniu a zaledwie mała ich część przenika do rany. Udowodniono jednak, że nanosrebro użyte do wytwarzania opatrunków antyseptycznych migruje do układu krwionośnego. Raport kliniczny przygotowany przez Tropea [36] opisuje przypadki podwyższonej zawartości srebra we krwi po zastosowaniu takiego opatrunku oraz symptomy argyrii występujące u pacjentów.

Układ trawienny

Układ trawienny obejmuje narządy przewodu pokarmowego służące do odżywiania organizmu. Odżywianie polega na pobieraniu pokarmu z zewnątrz, jego trawieniu, czyli rozkładaniu substancji pokarmowych na cząsteczki elementarne, a następnie na wchłanianiu tych cząstek do krwi i chłonki (inaczej limfy) lub płynu tkankowego [37].

Doustne przyjmowanie nanosrebra jest najczęściej stosowaną drogą świadomego wprowadzania nanocząstek bezpośrednio do organizmu człowieka. Nanosrebro koloidalne jest używane jako suplement diety, gdyż według producentów działa jak naturalny antybiotyk, a przy tym nie powoduje osłabienia organizmu. Ponadto srebro nie tylko zabija organizmy wywołujące choroby (np. bakterie *Helicobacter pylori* wywołujące chorobę wrzodową żołądka), ale przyspiesza gojenie się uszkodzonych tkanek, wzmacnia układ immunologiczny i poprawia ogólny stan zdrowia. Zalecane jest ono również do dezynfekcji środków opatrunkowych, jako uzupełnienie do soli fizjologicznej lub do leczenia oparzeń. Producenci twierdzą, iż nanosrebro koloidalne jest nieinwazyjne, czyste

chemicznie, niewywołujące podrażnień, nie wywołuje pieczenia skóry (zalecane jest do pielęgnacji twarzy i ciała osób wrażliwych na uczulenia i alergię). Zalecane jest do prania lub prasowania bielizny dziecięcej, jako dodatek nieszkodliwy, skutecznie i długotrwale dezynfekujący. Pomimo sprawdzonej biokompatybilności i braku cytotoksyczności srebra koloidalnego, problemem są nieliczne przypadki wystąpienia argyrii po doustnym przyjmowaniu srebra koloidalnego. Świadczy to o translokacji srebra również z układu pokarmowego do innych partii organizmu.

Udowodniono, iż płyn tkankowy jelit, który jest odprowadzany naczyniami chłonnymi do węzłów chłonnych w jamie brzusznej pełni główną rolę w translokacji nanocząstek [38]. Komórki znajdujące się w węzłach chłonnych mają za zadanie filtrować płyn, by usunąć zeń wszelkie szkodliwe cząstki, które mogłyby wywołać infekcję. Jednak w przypadku cząstek o wielkości rzędu nano, filtracja ta może nie zachodzić. Ważną rolę w zwalczaniu infekcji pełni śledziona, jednym z jej głównych zadań jest umożliwienie namnażania dwóch rodzajów komórek, makrofagów i limfocytów, które oczyszczają krew i biorą udział w reakcjach obronnych. Makrofagi filtrują krew, usuwając bakterie i zużyte erytrocyty; limfocyty zaś rozpoznają antygen i produkują przeciwciała.

Pobór nanocząstek może zachodzić również na drodze transkomórkowej poprzez erytrocyty oraz poprzez wymianę wewnątrzkomórkową [39, 40].

Tekenaka i współautorzy [28] w swoich badaniach dowiedli, iż nanosrebro ma znaczący wpływ na wątrobę, która staje się magazynem nanosubstancji. Wiemy, iż funkcją wątroby jest magazynowanie znacznych ilości krwi, która w odpowiedniej chwili, np. podczas krwawienia, może być uwolniona do krwiotoku. Przeprowadzono badania, z których wynika, iż nanocząstki srebra mogą wpływać toksycznie na komórki wątrobowe zwane hepatocytami. Komórki właściwe wątroby stanowią ok. 80% masy wątroby i produkują cały asortyment różnych substancji potrzebnych do odpowiedniego funkcjonowania organizmu. Hepatocyty są komórkami odpowiedzialnymi za podstawowe czynności wątroby, zorganizowane w zraziki wątrobowe wokół naczyń włosowatych wątroby (zatok), do których zwracają się powierzchnią pokrytą mikrokosmkami. Pomiędzy ścianami sąsiadujących ze sobą hepatocytów powstają pierwotne kanalikuli żółciowe. W związku z pełnioną funkcją komórki wątroby zawierają liczne ziarnistości, na które składają się: glikogen, tłuszcze, białka i barwniki [37]. Z przeprowadzonych badań wynika, że ziarnistości, elektrolity, enzymy trawienne jak i spożyte pokarmy mogą wejść w interakcje z nanocząstkami srebra i spowodować zmianę jego reaktywności i toksyczności. Ma to w szczególności znaczenie w przypadku protein, ponieważ powszechnie wiadomo, iż srebro posiada powinowactwo w stosunku do grup tiolowych. Wysoka koncentracja protein może zmniejszyć badaną *in vitro* cytotoksyczność nanocząstek srebra, a tym samym obniżyć, a nawet zablokować antybakteryjną aktywność srebra. Poza tym właściwości nanocząstek zmieniają się w zależności od pH otoczenia, co może prowadzić do zmiany stanu jonowego srebra oraz modyfikacji jego rozpuszczalności [9].

Podsumowanie

Obecnie wiele ośrodków naukowych zajmuje się badaniami dotyczącymi zastosowania na szeroką skalę związków srebra o działaniu antymikrobowym. Nie można zaprzeczyć, że srebro jest znakomitym biocydem, który może działać wspomagająco w infekcjach bakteryjnych, wirusowych i grzybiczych oraz działać pomocniczo przy odkażaniu. Nanosrebro koloidalne stosowane zewnętrznie ma potwierdzoną skuteczność w przypadku: oparzeń, trądziku, wysypki, zmian skórnych, ran i zadrapań, opryszczki, zapalenia skóry, ukąszenia owadów, grzybic skórnych, ospy wietrznej, zapalenia skóry, uszu i oczu, zapalenia spojówek, łuszczycy oraz zapalenia dróg płciowych.

Pomimo iż, udowodniono, że srebro reaguje wyłącznie z odsłoniętą warstwą peptydoglikanową w komórkach bakteryjnych, nie działając na komórki ssaków, które tej warstwy nie posiadają[41], nie można jednoznacznie stwierdzić, że nie będzie ono działało cytotoksycznie i zapalnie na komórki eukariotyczne. Poza tym jego udokumentowana możliwość translokacji i odkładania się w postaci złogów w organizmie może budzić obawę występowania częstszych przypadków argyrii.

Nie jest jednak w pełni poznany dokładny mechanizm translokacji nanosrebra w organizmie człowieka. Nie zostało też jeszcze dokładnie zbadane, w jakich organach nanocząstki mogą się kumulować. Z badań Takenaki [27] wynika, iż znaczna część wchłoniętej dawki nanocząstek odkłada się w wątrobie (9-21%), wykrył on również śladowe jego ilości we krwi, sercu, nerkach a nawet w mózgu, co może być niebezpieczne dla zdrowia człowieka.

Poza tym stosowanie nanocząstek srebra w wielu gałęziach przemysłu może stanowić poważne zagrożenie dla ekosystemów wodnych.

Paul Wasterhoff i Troy M. Benn [42] stwierdzili, że istnieje pewne ryzyko związane z produktami zawierającymi nanomateriały. Wyjaśnili oni na przykładzie konserwacji wyrobów tekstylnych, że nanocząstki srebra łatwo mogą oddzielać się od tkaniny i wraz z wodą ściekową przedostawać się do naturalnych zbiorników wodnych, gdzie mogą negatywnie wpłynąć na rozwój flory i fauny.

Słowniczek

Argyria - nazwa pochodzi od greckiego słowa argyros – srebro, jest rzadką chorobą wywoływaną przez spożycie czystego srebra, srebrnego pyłu lub związków chemicznych srebra. Objawem argyrii jest zmiana koloru skóry na niebieski lub niebiesko-szary. Odbarwienia mogą występować na całym ciele lub miejscowo. Choroba uznawana jest za nieuleczalną, większość odnotowanych zachorowań spowodowana jest m.in. konsumpcją srebrnych produktów, takich jak srebro koloidalne.

Chemokiny są to niskocząsteczkowe białka, których aktywność związana jest z pobudzeniem specyficznych dla nich receptorów błonowych. Profil ekspresji tych receptorów decyduje o wrażliwości komórek na bodziec chemotaktyczny. Rola chemokin w kreowaniu odpowiedzi immunologicznej stała się przyczyną, dla której włączono tę grupę białek do rodziny cytokin.

Cytokiny są cząsteczkami białkowymi wpływającymi na wzrost, proliferację i pobudzenie komórek biorących udział w odpowiedzi odpornościowej oraz komórek hemopoetycznych. Cytokiny mogą wybiórczo pobudzać odpowiedź komórkową lub humoralną, co w połączeniu z ich ilością (ponad 100 opisanych cytokin i wciąż odkrywanych nowe) powoduje, że powstaje niezwykle skuteczny, ale także bardzo skomplikowany i czuły system powiązań pomiędzy komórkami układu odpornościowego, tzw. sieć cytokin.

Fagocyt - (komórka żerna) - każda komórka zdolna do fagocytozy.

Fagocytoza - polega na pobraniu ze środowiska pokarmów stałych, odizolowaniu od cytozolu poprzez utworzenie wodniczki pokarmowej (lub innego tworu o podobnym przeznaczeniu, np. heterofagocyty) i trawieniu z udziałem lizosomów. W tym procesie nie następuje utrata błony komórkowej. Ewentualne niestrawione resztki są usuwane przez włączenie się do wodniczki z powrotem w błonę komórkową (jest to egzocytoza).

Keratynocyty są to komórki nabłonkowe uczestniczące w reakcjach układu immunologicznego. Stanowią 90% wszystkich komórek naskórka. W warstwie rogowej całkowicie rogowacieją.

Klirens określa objętość osocza krwi oczyszczonej z danej substancji w jednostce czasu.

Komórki tuczne inaczej mastocyty, są składnikiem układu immunologicznego i biorą udział w obronie organizmu przed pasożytami, bakteriami i innymi drobnoustrojami. Ich główną rolą jest wywoływanie lokalnego stanu zapalnego (m.in. alergii) w reakcji na obce substancje.

Makrofag to komórka tkanki łącznej, wywodząca się z komórek prekursorowych pochodzących ze szpiku kostnego. Głównym jej zadaniem jest funkcja obronna organizmu: fagocytoza oraz synteza różnych produktów biorących udział w procesach immunologicznych.

Mitochondria – organellum komórki eukariotycznej pochodzenia endosymbiotycznego, w którym zachodzą procesy będące głównym źródłem energii

(w postaci ATP) dla komórki, w szczególności proces fosforylacji oksydacyjnej, zachodzący w błonie wewnętrznej mitochondriów. Mitochondria posiadają własny genom. Genom mitochondriów jest nieduży – koduje tylko od kilkunastu do kilkudziesięciu białek z kilkuset białek niezbędnych do funkcjonowania mitochondrium. Przeciętna komórka eukariotyczna zawiera od kilkudziesięciu do kilkuset tysięcy mitochondriów. Przyrost ich liczby jest możliwy dzięki zdolności tego organellum do podziału przebiegającego podobnie jak podział wolno żyjących bakterii. Odpowiednikiem mitochondrium w komórkach prokariotycznych jest mezosom.

Pneumocyt - komórka nabłonka oddechowego w pęcherzykach płucnych.

Reaktywne formy tlenu (ang. reactive oxygen species, ROS) - indywidualne chemiczne zawierające w swoim składzie atomy tlenu z niesparowanym elektronem i zdolne do uczestniczenia w reakcjach chemicznych, które odgrywają znaczącą rolę w metabolizmie i starzeniu się organizmów żywych. Są to m.in: wolne anionorodniki tlenu, tlen singletowy, rozmaite nadtlutki, rozmaite ponadtlutki. Niektóre „reaktywne formy tlenu” są naturalnymi produktami metabolizmu i stanowią ważny składnik przekazu sygnału w organizmach żywych. W pewnych sytuacjach poziom ROS może gwałtownie wzrosnąć prowadząc do uszkodzenia struktur w komórkach. Zjawisko to nazywa się stresem oksydacyjnym.

Stres oksydacyjny, stres tlenowy, obciążenie tlenowe, występujący w komórkach żywego organizmu stan zaburzonej równowagi między antyoksydantami, czyli przeciwutleniaczami (np.: witamina C, witamina E, peroksydaza glutationu) a prooksydantami, czyli utleniaczami (np.: tiofenol - fenole, parakwat, oksydaza ksantynowa, oksydaza NADPH fagocytów) na rzecz prooksydantów. Podczas stresu oksydacyjnego stacjonarne stężenia reaktywnych form tlenu (RFT) znacznie wzrastają. Przyczyną stresu oksydacyjnego mogą być: wzrost szybkości wytwarzania RFT, niedobory niskocząsteczkowych antyoksydantów, unieczynnienie niektórych enzymów o działaniu antyoksydacyjnym. Stres oksydacyjny ma charakter fizjologiczny (np. skutek wysiłku fizycznego) lub patologiczny (np. stany zapalne, reperfuzja po niedokrwieniu, starzenie się).

Surfaktant płucny (SP) jest substancją o charakterze detergentu, która odpowiada za stabilizację powietrza w pęcherzykach płucnych. Z jednej strony zapobiega on zapadaniu się pęcherzyków płucnych podczas wydechu, z drugiej nie dopuszcza do ich nadmiernego rozdęcia podczas wdechu. Jego niedobór lub dysfunkcja ma miejsce w wielu stanach i zespołach chorobowych.

Surowicze markery lub biomarkery są mierzalnymi parametrami biologicznymi, które mogą służyć jako wskaźnik do oceny stanu zdrowia pacjenta.

Zmiana stężenia tego markera w surowicy informuje nie tylko o rozwiniętej postaci chorób płuc (np. samoistnego włóknienia płuc), ale również o ryzyku ich wystąpienia.

Literatura

1. Atiyeh B. S., Costagliola M., Hayek S. N., Dibo S. A., 2007 "Effect of silver on burn wound infection control and healing: Review of the literature". *Burns* 33, 139-148
2. Chen X., H.J. Schluesener 2007, "Nanosilver: A nanoproduct in medical application" *Toxicology Letters* 176 (2008)1-12
3. Bugla-Płoskońska G., Oleszkiewicz A., 2007 „Biologiczna aktywność srebra i jego zastosowanie w medycynie” *Problemy Nauk Biologicznych* 56, 274–275
4. Klasen H. J., 2000b. „Historical review of the use of silver in the treatment of burns. Renewed interest for silver.” *Burns* 26, 130–138
5. Eturska, M., Obreshkova, E., 1979. „Argyria in the prolonged use of adsorgan.” *Vutr Boles.* 18, 121–123.
6. Spencer, W.H., Garron, L.K., Contreras, F., Hayes, T.L., Lai, C., 1980. „Endogenous and exogenous ocular and systemic silver deposition.” *Trans Ophthalmol. Soc. U.K.* 100, 171–178.
7. Bosetti M., Masse A., Tobin E., Cannas M., 2002. „Silver coated materials for external fixation devices; in vitro biocompatibility and genotoxicity.” *Biomaterials* 23, 887–892.
8. Drake, P.L., Hazelwood, K.J., 2005. „Exposure-related health effects of silver and silver compounds: a review.” *Ann. Occup. Hyg.* 49, 575–585
9. Hussain, S.M., Hess, K.L., Gearhart, J.M., Geiss, K.T., Schlager, J.J., 2005. „In vitro toxicity of nanoparticles in BRL 3A rat liver cells.” *Toxicol. In Vitro* 19, 975–983.
10. Poon, V.K., Burd, A., 2004. „In vitro cytotoxicity of silver: implication for clinical wound care.” *Burns* 30, 140–147.
11. Widoniak J., Eden-Assmann S., 2007 „Silver particles tailoring of shapes and sizes”, *Colloids and Surfaces* 270-271, 340-344
12. Suber L., Sondi L., Matijević E., 2005 „Preparation and the mechanisms of formation of silver particles of different morphologies in homogeneous solutions”; *Journal of Colloid and Interface Science* 288, 489-495.
13. Hah H.J, Koo S.M. 2003 „Preparation of silver nanoparticles through alcohol reduction with organoalkoxysilanes”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 26, 467-471.
14. Kobayashi, Y., Katakami, H., Mine, E., Nagao, D., Konno, M., Liz-Marzan, L.M., 2005. „Silica coating of silver nanoparticles using a modified Stober method.” *J. Colloid Interf. Sci.* 283, 392–396.

15. Chen, J., Han, C.M., Lin, X.W., Tang, Z.J., Su, S.J., 2006b. „Effect of silver nanoparticle dressing on second degree burn wound.” *Zhonghua Wai Ke Za Zhi* 44, 50–52.
16. Xia, T., Kovochich, M., Brant, J., Hotze, M., Sempf, J., Oberley, T., Sioutas, C., Yeh, J.I., Wiesner, M.R., Nel, A.E., 2006. „Comparison of the abilities of ambient and manufactured nanoparticles to induce cellular toxicity according to an oxidative stress paradigm.” *Nano Letters* 6, 1794–1807.
17. Skokowski J., Wybrane pojęcia z pneumonologii „Encyklopedia Badań Medycznych” Wydawnictwo Medyczne MAKmed, Gdańsk 1996
18. Liu, X., Keane, M.J., Harrison, J.C., Cilento, E.V., Ong, T., Wallace, W.E., 1998. „Phospholipid surfactant adsorption by respirable quartz and in vitro expression of cytotoxicity and DNA damage.” *Toxicology Letters*. 96–97, 77–84.
19. Kendall, M., Brown, L., Trought, K., 2004. „Molecular adsorption at particle surfaces: a PM toxicity mediation mechanism.” *Inhalation Toxicology* 1 (Suppl.), 99–105.
20. Ziora D. 2007 „Surowicze markery w samoistnym włóknieniu płuc”, *Pneumology Alergology. Pol.* 75: 268-272
21. Kaewamatawong, T., Shimada, A., Okajima, M., Inoue, H., Morita, T., Inoue, K., Takano, H., 2006. „Acute and subacute pulmonary toxicity of low dose of ultrafine colloidal silica particles in mice after intratracheal instillation.” *Toxicol. Pathol.* 34, 958–965.
22. Soto, K., Garza, K.M., Murr, L.E., 2007. „Cytotoxic effects of aggregated nanomaterials.” *Acta Biomater.* 3, 351–358.
23. Renwick, L.C., Brown, D., Clouter, A., Donaldson, K., 2004. „Increased inflammation and altered macrophage chemotactic responses caused by two ultrafine particle types.” *Occup. Environ. Med.* 61, 442–447
24. Dick, C.A., Brown, D.M., Donaldson, K., Stone, V., 2003. „The role of free radicals in the toxic and inflammatory effects of four different ultrafine particle types.” *Inhal. Toxicol.* 15, 39–52.
25. Lundborg, M., Johard, U., Lastbom, L., Gerde, P., Camner, P., 2001. „Human alveolar macrophage phagocytic function is impaired by aggregates of ultrafine carbon particles.” *Environ. Res.* 86, 244–253.
26. Inoue, K., Takano, H., Yanagisawa, R., Hirano, S., Sakurai, M., Shimada, A., Yoshikawa, T., 2006. „Effects of airway exposure to nanoparticles on lung inflammation induced by bacterial endotoxin in mice.” *Environ. Health Perspect.* 114, 1325–1330.
27. Takenaka S., Karg E., Moller W., Roth C., Ziesenis, A., Heinzmann U., Schramel P., Heyder J., 2000. „A morphologic study on the fate of ultrafine silver particles: distribution pattern of phagocytized metallic silver in vitro and in vivo.” *Inhal. Toxicol.* 12, 291–299.
28. Takenaka S., Karg E., Roth C., Schulz H., Ziesenis A., Heinzmann U., Schramel P., Heyder J., 2001. „Pulmonary and systemic distribution of inhaled ultrafine silver particles in rats.” *Environ. Health Perspect.* 4 (Suppl.), 547–551.

29. Placek W. Wybrane pojęcia z dermatologii „Encyklopedia Badań Medycznych” Wydawnictwo Medyczne MAKmed, Gdańsk 1996
30. Ryman-Rasmussen, J.P., Riviere, J.E., Monteiro-Riviere, N.A., 2006. „Penetration of intact skin by quantum dots with diverse physicochemical properties.” *Journal of Toxicological Sciences*. 91, 159–165.
31. Gopee, N.V., Roberts, D.W., Webb, P., Cozart, C.R., Siitonen, P.H., Warbritton, A.R., Yu, W.W., Colvin, V.L., Walker, N.J., Howard, P.C., 2007. „Migration of intradermally injected quantum dots to sentinel organs in mice.” *Journal of Toxicological Sciences*. 98, 249–257.
32. Tinkle S.S., Antonini J.M., Rich B.A., Roberts J.R., Salmen R., DePree K., Adkins E.J., 2003. „Skin as a route of exposure and sensitization in chronic beryllium disease.” *Environmental Health Perspectives Volume 111*, 1202–1208.
33. Kakurai M., Demitsu T., Umemoto N., Ohtsuki M., Nakagawa H., 2003. „Activation of mast cells by silver particles in a patient with localized argyria due to implantation of acupuncture needles.” *The British Journal of Dermatology* 148, 822.
34. Suzuki Y., Yoshimaru T., Yamashita K., Matsui T., Yamaki M., Shimizu K., 2001. „Exposure of RBL-2H3 mast cells to Ag(+) induces cell degranulation and mediator release.” *Biochemical and Biophysical Research Communications*. 283, 707–714.
35. Yoshimaru, T., Suzuki, Y., Inoue, T., Niide, O., Ra, C., 2006. „Silver activates mast cells through reactive oxygen species production and a thiol-sensitive store-independent Ca^{2+} influx.” *Free Radical Biology and Medicine* 40, 1949–1959.
36. Trop M., Novak M., Rodl S., Hellbom B., Kroell W., Goessler W., 2006. „Silver-coated dressing Acticoat caused raised liver enzymes and argyria-like symptoms in burn patient.” *Journal of Trauma* 60, 648–652.
37. Madaliński M. 1996 Wybrane pojęcia z gastroenterologii „Encyklopedia Badań Medycznych” Wydawnictwo Medyczne MAKmed, Gdańsk
38. Smith, M.W., Thomas, N.W., Jenkins, P.G., Miller, N.G., Cremaschi, D., Porta, C., 1995. „Selective transport of microparticles across Peyer’s patch follicle-associated M cells from mice and rats.” *Experimental Physiology*. 80, 735–743.
39. Jani, P., Halbert, G.W., Langridge, J., Florence, A.T., 1990. „Nanoparticle uptake by the rat gastrointestinal mucosa: quantitation and particle size dependency.” *Journal of Pharmacy and Pharmacology*. 42, 821–826.
40. Aprahamian, M., Michel, C., Humbert, W., Devissaguet, J.P., Damge, C., 1987. „Transmucosal passage of polyalkylcyanoacrylate nanocapsules as a new drug carrier in the small intestine.” *Biology of the Cell* - 61, 69–76.
41. Wzorek Z., Konopka M., „Nanosrebro – nowy środek bakteriobójczy.” *Czasopismo Techniczne Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej*, z. 1-Ch /2007
42. Westerhoff P., Troy M. Benn , 04 Apr 2008 „As Nanotech Goes Mainstream, “Toxic Socks” Raise Concerns”; 235th American Chemical Society National Meeting In New Orleans (ACS)

Agnieszka Pietrzak

Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Bawników w Toruniu

Oddział Zamiejscowy Bawników i Produktów Organicznych w Zgierzu

Weryfikacja jakości wybranych wyrobów rynkowych w świetle wymagań dyrektyw UE

***Verification of quality chosen market products in relation to
directive UE.***

Producers and distributors are obliged place on the market only safe products.

In laboratory in Zgierz we research of available market products, for example; food, toys, materials and fabrics. We cooperate with supervision states institutions and we examine products about “suspicious” quality. Sometimes producers even aren’t aware of that products which offer contain dangerous substances.

Several results of research dangerous products are presented in this article.

Producenci i dystrybutorzy są zobowiązani wprowadzać na rynek wyłącznie produkty bezpieczne.

Ogólne wymagania dotyczące bezpieczeństwa produktów, obowiązki producentów i dystrybutorów w zakresie bezpieczeństwa produktu oraz zasady i tryb sprawowania nadzoru w celu zapewnienia bezpieczeństwa produktów wprowadzanych na rynek omawia m.in. ustawa z 12 grudnia 2003 roku o ogólnym bezpieczeństwie produktu (Dz.U.03.229.2275) z późniejszymi zmianami (na podstawie dyrektywy 2001/95/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z 3 grudnia 2001 r. w sprawie ogólnego bezpieczeństwa produktów (Dz. U. WE Nr L 11/4).

W Laboratorium Badań Produktów, Procesów i Środowiska w Zgierzu wykonujemy badania wyrobów włókienniczych, spożywczych, zabawek, tworzyw i innych produktów dostępnych na rynku. Od lat współpracujemy z państwowymi organami nadzoru badając wyroby o „podejrzaną” jakość. Niestety z doświadczenia wiemy, że producenci świadomie lub nieświadomie wprowadzają na rynek produkty niebezpieczne dla użytkownika.

Bardzo często badania zlecają sami importerzy mający świadomość jakości wyrobów sprowadzanych zwłaszcza z Chin.

Takim przykładem są przebadane przez nas w kwietniu tego roku wyroby do kontaktu z żywnością, zawierające 4,4'-diaminodifenylometan (MDA). Zgodnie

z Rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dnia 28 września 2005 roku w sprawie wykazu substancji niebezpiecznych wraz z ich klasyfikacją i oznakowaniem (Dz. U. Nr 201, poz. 1674 i 1675) 4,4'-diaminodifenylometan został sklasyfikowany jako substancja szkodliwa, rakotwórcza kat. 2, mutagenna kat. 3, toksyczna, drażniąca, mogąca powodować nieodwracalne zmiany w środowisku naturalnym [1]. Jednak nie ma zakazu stosowania tej aminy w wyrobach do kontaktu z żywnością. Jedynie Dyrektywa Komisji 2002/72/WE, z 6 sierpnia 2002 roku w sprawie materiałów i wyrobów z tworzyw sztucznych przeznaczonych do kontaktu ze środkami spożywczymi, w załączniku V, wyszczególnia, iż materiały i wyroby wytwarzane przy użyciu izocyjanianów aromatycznych lub barwników azowych nie powinny w trakcie użytkowania uwalniać pierwszorzędowych amin aromatycznych w ilościach wykrywalnych (0,02 mg/kg). Taka migracja pierwszorzędowych amin aromatycznych do żywności może nastąpić, w tym przypadku, przez stosowanie jako opakowań laminatów zawierających kleje na bazie izocyjanianów lub materiałów zawierających barwniki azowe. Jednak Dyrektywa ta nie dotyczy przypadku wymywania się aminy (MDA) z polimeru utworzonego np. z kondensacji MDA z bezwodnikiem maleinowym ponieważ wówczas amina ta nie pochodzi z izocyjanianu ani z barwnika azowego. Tylko o takich przypadkach mówi Dyrektywa 2002/72/WE [2].

W 2000 roku SCF-WG (Scientific Committee for Food Working Group on Food Contact Materials) wyraził opinię, według której związki zaklasyfikowane jako kancerogenne, lub potencjalnie kancerogenne, i umieszczone w wykazie czynników rakotwórczych, oraz prawdopodobnie rakotwórczych, nie powinny być wykrywane w artykułach mających kontakt z żywnością [3].

4,4'-diaminodifenylometan jest więc substancją, która nie powinna uwalniać się z wyrobu kuchennego do żywności a jak wynika z naszych badań produkty dostępne na rynku polskim zawierają tę aminę.

W naszym laboratorium przebadaliśmy 10 takich wyrobów (łyżka wazowa nylonowa, widelec nylonowy, nabierak nylonowy do makaronu, łyżka cedzakowa nylonowa...), przykładowo pokazanych na zdjęciu 1.



Zdj.1. Przykładowe produkty kuchenne poddane badaniu na obecność MDA

W trzech próbach z dziesięciu przebadanych stwierdziliśmy migrację MDA do płynów modelowych imitujących żywność.

Dla dwóch prób wykonano analizę ilościową i otrzymano następujące wyniki: 284,8 mg/kg i 267,6 mg/kg.

Gdyby porównać te ilości do wymagań stawianych dla wyrobów wytwarzanych przy użyciu izocyjanianów aromatycznych lub barwników azowych, które nie powinny w trakcie użytkowania uwalniać pierwszorzędowych amin aromatycznych w ilościach wykrywalnych tj.: 0,02 mg/kg to przekroczenie MDA w przebadanych produktach byłoby ponad 10000 krotne.

Kolejnym przykładem był badany w naszym laboratorium barwnik do barwienia soczewek kontaktowych, w którym wykryliśmy obecność barwnika zawieszinowego Disperse Blue 35 (CAS 12222-75-2). Barwnik ten w Óko Tex Standard 100 jest zaklasyfikowany jako barwnik potencjalnie alergenny [4]. Decyzją Komisji Europejskiej z 17 lutego 1999 w sprawie spełniania wymagań eco-label dla wyrobów włókienniczych (1999/178/EC) uznano, że barwnik Disperse Blue 35 jest uczulający i może być stosowany tylko, jeżeli odporności na pot (kwaśny i alkaliczny) barwionego włókna są większe niż 4 [5]. Nawet specyfikacje konkretnych firm (jak np. Ikea) w wykazie zabronionych barwników do tekstyliów jest wymieniony barwnik Disperse Blue 35. Na zdjęciu 2. przedstawiono chromatogram z badania soczewek metodą TLC:



DR 11 : Direct Red 11
DB 1: Direct Blue 1
DB 35 : Direct Blue 35
DB 106 : Direct Blue 106
DY 1 : Direct Yellow 1
DO 3 : Direct Orange 3
DO 37 : Direct Orange 37
DY 39 : Direct Yellow 39

Zdj. 2. Chromatogram z badania barwnika do soczewek

W naszym laboratorium przeprowadzono także badania zabarwionych gumek ubraniowych, w wyniku których wykryto barwniki alergenne takie jak: Disperse Yellow 3 (CAS: 2832-40-8), Disperse Red 17 (CAS: 3179-89-3), Disperse Blue 3

(CAS: 2475-46-9), Disperse Orange 3 (CAS: 730-40-5). Wszystkie te barwniki znajdują się w Œko Tex Standard 100 i s¸ zaklasyfikowane jako barwniki potencjalnie alergenne i kancerogenne [4].

Zgodnie z regulacj¸ Komisji Europejskiej 2002/178/EC, zabrania si¸ wprowadzania na rynek Unii Europejskiej, produktów żywnościowych, których spożycie niesie za sob¸ powaŹne ryzyko utraty zdrowia, a takŹe produktów żywnościowych, w których stopie¸ ryzyka nie zosta¸ lub nie moŹe by¸ dok¸adnie zbadany [6].

9 maja 2003 roku Francja wys¸¸a pocz¸tkow¸ informacj¸ do RASFF-u dotycz¸c¸ odkrycia barwnika Sudan I w produktach typu chilli pochodzenia indyjskiego [7]. Okaza¸o si¸, Źe produkty zawieraj¸ce ten barwnik trafi¸y r¸wnieŹ do Niemiec, W¸och, Irlandii i innych kraj¸w Unii Europejskiej. Od 21 stycznia 2004 roku, decyzj¸ Komisji Europejskiej, kaŹdy transport przypraw chilli dostarczany do pa¸stw wsp¸lnoty musi zosta¸ przebadany na obecno¸¸ barwnik¸w Sudan [8]. Badaniom podlegaj¸ r¸wnieŹ wszelkie produkty przewidziane do spoŹycia otrzymane z owoc¸w papryki (*Capsicum*) oraz proszek curry.

Laboratorium nasze w marcu 2004 roku przebad¸o kilka pr¸bek papryki na obecno¸¸ barwnik¸w Sudan. Okaza¸o si¸ pocz¸tkowo, Źe w jednej pr¸bie papryk stwierdzono obecno¸¸ mieszaniny barwnik¸w Sudan I i Sudan IV. Znaj¸c decyzj¸ Komisji Europejskiej z 21.01.2004 "On emergency measures regarding chilli and chilli products", Instytut powiadomi¸ G¸ówny Inspektorat Sanitarny oraz Wojew¸dzk¸ Stacj¸ Sanitarno - Epidemiologiczn¸ o wynikach, wskazuj¸cych na to, Źe istnieje obawa, iŹ skaŹone barwnikami kancerogennymi produkty typu chilli pojawi¸y si¸ na rynku polskim. Pa¸stwowy Wojew¸dzki Inspektor Sanitarny w Łodzi przes¸¸ do Krajowego Punktu Kontaktowego Systemu RASFF powiadomienia alarmowe o w/w niebezpiecznych produktach. Zakwestionowane partie przypraw na polecenie G¸ównego Inspektora Sanitarnego zosta¸y wycofane z obrotu handlowego. Od tego momentu w laboratorium przyjmowane s¸ zlecenia na analizy w celu stwierdzenia obecno¸¸ barwnik¸w Sudan w przyprawach typu papryka ostra, s¸odka, pieprz cayenne, kurkumina i in. Wykonywane analizy co jaki¸s czas potwierdzaj¸ obecno¸¸ tych barwnik¸w w produktach dost¸pnych na rynku.

Problem wykrytych w produktach żywnościowych barwnik¸w Sudan polega na tym, Źe s¸ to syntetyczne barwniki azowe, zaklasyfikowane przez Mi¸dzynarodow¸ Agencj¸ Badania Raka (IARC) do trzeciej kategorii zawi¸zk¸w rakotw¸rczych. Klasyfikacja taka oznacza, Źe nie ma dowod¸w na dzia¸anie kancerogenne tych barwnik¸w na cz¸owieka. Prowadzone s¸ ca¸y czas badania pod k¸tem ich dzia¸ania na organizm Źywy, ale nadal nie ma jednoznacznych wynik¸w. Same barwniki s¸ stabilne chemicznie i fizycznie w warunkach w jakich przygotowuj¸ca jest Źywno¸¸. Ulegaj¸ natomiast reakcjom enzymatycznym w organizmie cz¸owieka w wyniku których mog¸ powsta¸ aminy, klasyfikowane jako kancerogenne (kategoria 2).

Sudany znalazły zastosowanie m.in. do barwieni benzyn, olejów, preparatów w badaniach mikroskopowych - nie są jednak dopuszczone do barwienia środków spożywczych.

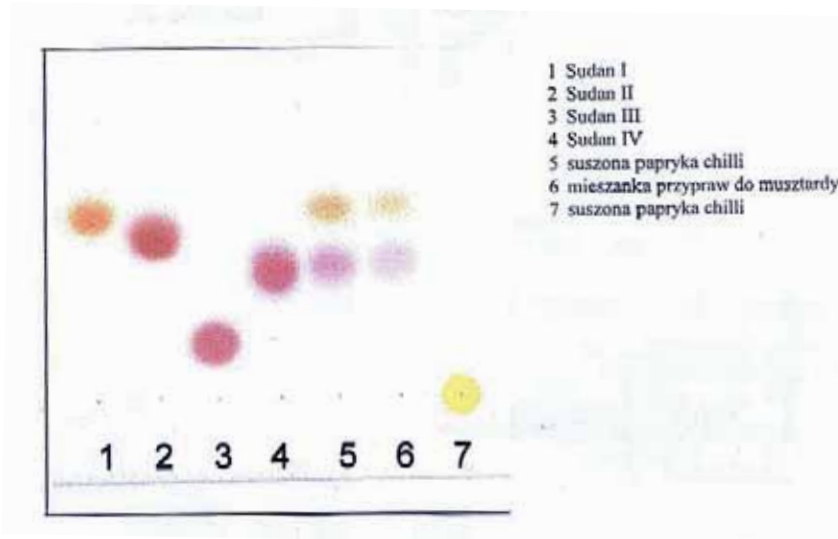
Dla barwników azowych istnieje ponad 100 synonimów nazw, które można odnaleźć w bazie danych RTECS (www.dimdi.de). W tabeli 1 podano przykłady synonimów dla Sudanów.

Tabela 1

Substancja	CAS No.	Colour Index Constitution Number / Generic Name	Nazwa/Synonim
Sudan I	842-07-9	Solvent Yellow 14 C.I. 12055	-1-fenyloazo-2-naftol -1-fenyloazo-naftol -2-hydroksy-1-fenyloazonaftalen -2-hydroksynaftolo-1-azobenzen -Sudan Gelb -Dispersol Yellow PP -Ölorange E -Scharlach B
Sudan II	3118-97-6	Solvent Orange 7 C.I. 12140	-1-(2,4-dimetylobenzenoazo)-2-naftol -D&C Red No. 14. Ext. -Sudan orange -CEN-C2
Sudan III	85-86-9	Solvent Red 23 C.I. 26100	-1-[(94-benzolazo)-benzolazo]-2-naftol -D&C Red No. 17 -Ölrot 3G -C-Ext.Rot 56
Sudan IV	85-83-6	Solvent Red 24 C.I. 26105	-2',3-dimetylo-4-(2-hydroksy-1-naftylazo)-azobenzen -o-tolilazo-o-tololazo-β-naftol -Ölrot 2B - Scharlachrot - CEN-C5

Niebezpieczeństwo działania Sudanów na organizm wynika z rozpadu tych barwników na aminy, które wykazują właściwości kancerogenne. Klasa genotoksyczności barwników Sudan jest kontrowersyjna. Tylko Sudan I wykazał efekt kancerogeny na szczurach i myszach; dane na temat innych Sudanów są nie wystarczające. Informacje na temat dokładnej toksyczności po spożyciu, po podrażnieniu skóry i oczu zawarte są w kartach charakterystyki dla handlowego barwnika azowego. Kilka barwników azowych posiada wartość LD₅₀ (dawka prowadząca do zgonu 50% populacji doświadczalnej) poniżej 250 mg/kg masy ciała; dla większości tych barwników dawka ta wynosi pomiędzy 250 a 2000

mg/kg masy ciała. W kontakcie z większymi ilościami amin aromatycznych może wystąpić methemoglobina (choroba krwi polegająca na zablokowaniu funkcji oddechowych). Aminy utleniają żelazo w hemoglobinie z Fe^{2+} do Fe^{3+} blokując przyłączanie tlenu. Inne efekty zdrowotne wywołane barwnikami azowymi to uczulenia i alergię [9]



Zdj. 3. Chromatogram z badania obecności Sudanów w produktach spożywczych

Inny bardzo ważny problem dotyczy stosowania ftalanów w wyrobach dla dzieci. Po długich latach został on rozwiązany w wyniku zakazu stosowania sześciu ftalanów w stężeniu większym niż 0,1% w stosunku do masy artykułu dziecięcego. Nastąpiło to zgodnie z uchwaloną w dniu 14 grudnia 2005 Dyrektywą (2005/84/WE) Parlamentu Europejskiego i Rady Europy zmieniającą po raz dwudziesty drugi Dyrektywę Rady 76/769/EWG. Państwa członkowskie miały obowiązek dostosować się do tej Dyrektywy do dnia 16 stycznia 2007r [10].

Na terenie Polski obowiązuje Rozporządzenie Ministra Gospodarki (Dz.U. z 2006r. nr 127; poz. 887) dotyczące zakazu stosowania następujących ftalanów:

- ftalan di-(2-etyloheksylowy) (**DEHP**),
- ftalan di-(n-butyłowy) (**DBP**),
- ftalan benzyłowobutyłowy (**BBP**),

w stężeniu większym niż 0,1% w stosunku do masy materiału z dodatkiem plastyfikatora w zabawkach i artykułach pielęgnacyjnych dla dzieci. Obowiązuje również zakaz stosowania kolejnych trzech ftalanów:

- ftalan di-(n-oktyłowy) (**DNOP**),
- ftalan diizononyłowy (**DINP**),
- ftalan diizodecylowy (**DIDP**),

w stężeniu większym niż 0,1% w stosunku do masy materiału z dodatkiem plastyfikatorów w zabawkach i artykułach pielęgnacyjnych dla dzieci, które mogą być brane do ust przez dzieci [11].

Ograniczenie, wynikające z rozporządzenia, dotyczącego stosowania ftalanów w zabawkach, dotyka tylko powierzchownie ogromnego problemu związanego

z brakiem kontroli nad chemikaliami wszechobecnymi w otaczających nas produktach, również zabawkach.

Ftalany są trudno lotnymi, prawie nierozpuszczalnymi w wodzie cieczami o wysokich temperaturach wrzenia, rozpuszczalnymi w rozpuszczalnikach organicznych. Są one toksyczne zarówno dla człowieka jak i dla środowiska naturalnego.

Badania przeprowadzone przez Komitet Naukowy ds. Toksyczności, Ekotoksyczności i Środowiska na zlecenie Komisji Europejskiej wykazały, że niektóre z ftalanów mają negatywny wpływ na prawidłowy rozwój dzieci, mającymi kontakt z zabawkami i innymi przedmiotami zawierającymi te substancje. Chodzi tutaj o artykuły przeznaczone dla dzieci, m.in. o lalki, ubranka dla lalek, samochody i inne pojazdy dla dzieci posiadające miękkie opony, zabawki do kąpieli, plastikowe zwierzątka, piłki, itp., a także produkty przeznaczone do ssania przez dziecko lub do ułatwiania zasypiania, odpoczynku lub karmienia, np. smoczki, gryzaki, grzechotki, śliniaki i inne [12].

W naszym laboratorium badamy rocznie kilkadziesiąt wyrobów dla dzieci pod kątem zawartości ftalanów. Niestety mimo obowiązującego od kilku lat zakazu stosowania niektórych ftalanów cały czas są one obecne w zabawkach i to w ilościach znacznie przekraczających 0,1%

Pod koniec 2007 roku jako jedyne laboratorium w Polsce podjęliśmy się zbadania koralików Bindeez, które tylko dzięki spryskaniu wodą łączą się ze sobą.

Na świecie odnotowano 8 przypadków zatrucia dzieci (trzy w Australii, dwa w Nowej Zelandii, dwa w USA i jeden w Danii), które połknęły koraliki lub miały je w ustach.

Przebadaliśmy kilka kolorów koralików i w każdym stwierdziliśmy obecność 1,4-butanodiolu, alkoholu dihydroksylowego używanego jako rozpuszczalnik do farb i plastików.

Alkohol ten został zastosowany podczas produkcji koralików w Chinach zamiast bezpiecznego, ale droższego związku chemicznego 1,5-pentanediolu. Po połknięciu 1,4 butanodiol może przekształcić się w organizmie w substancję psychoaktywną, z której wytwarzane są tzw. pigułki gwałtu. Ta może spowodować



Zdj. 5 Przykład koralików Bindeez

u dzieci utratę przytomności, kłopoty z oddychaniem, śpiączkę, a nawet zgon. Produkt wycofano z rynku.

Nie zawsze jest tak, że producent świadomie stosuje do produkcji substancje niebezpieczne. Często wynika to z braku uregulowań prawnych (jak w przypadku 4,4'-diaminodifenyloketanu (MDA). Czasami zostanie wyprodukowana jedna zanieczyszczona partia, która rozpowszechni się po świecie i przez kilka lat jest obecna na rynku (jak w przypadku Sudanów). Zdarza się też tak, że duże, liczące się na rynku firmy mają „wpadki” ponieważ wykonawca, któremu zlecają produkcję i dostarczają dobre surowce sprzedaje je i zastępuje tańszymi o złej jakości (jak w przypadku 1,4 butanodiolu).

We wszystkich tych przypadkach można uniknąć wprowadzenia niebezpiecznego produktu na rynek (i utraty marki) poprzez kontrolne badanie każdej partii wyrobu.

Literatura

1. *Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 28 września 2005 roku w sprawie wykazu substancji niebezpiecznych wraz z ich klasyfikacją i oznakowaniem (Dz.U. Nr 201, poz. 1674 i 1675)*
2. *Dyrektywa Komisji 2002/72/WE z dnia 6 sierpnia 2002 w sprawie materiałów i wyrobów z tworzyw sztucznych przeznaczonych do kontaktu ze środkami spożywczymi*
3. *www.fct.put.poznan.pl/Konw2004.pdf*
4. *ISO Tex Standard 100, Edition 01.01.2007*
5. *Decyzja Komisji Europejskiej z 17 lutego 1999 w sprawie spełniania wymagań eco-label dla wyrobów włókienniczych (1999/178/EC)*
6. *2002/178/EC Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady z 28 stycznia 2002r. Ustalające ogólne zasady i wymagania prawa żywnościowego, ustanawiające Europejski Urząd ds. Bezpieczeństwa żywności oraz ustanawiające procedury w sprawie bezpieczeństwa żywnościowego.*
7. *RASFF (Rapid Alert System for Food and Feed of the European Union) - System ostrzegania o zagrożeniu bezpieczeństwa zdrowotnego żywności. www.cbr.edu.pl/rasff.html*
8. *Decyzja Komisji Europejskiej 2004/92/EC z 21.01.2004 "On emergency measures regarding chilli and chilli products"*
9. *Federal Institute for Risk Assessment (BfR). Dyes Sudan I to IV in food. BfR Opinion of 19 November 2003. www.bgvv.de/cm/245/dyes_sudan_I_IV.pdf*
10. *Dyrektywa 2005/84/WE Parlamentu Europejskiego i Rady Europy z dnia 14 grudnia 2005 zmieniającą po raz dwudziesty drugi Dyrektywę Rady 76/769/EWG*

11. *Rozporządzenie Ministra Gospodarki (Dz. U. z 2006r. nr 127; poz. 887) zmieniające rozporządzenie w sprawie ograniczeń, zakazów lub warunków produkcji, obrotu lub stosowania substancji niebezpiecznych oraz zawierających je produktów*
12. *<http://uokik.gov.pl>*

Henryka Gernand

Huntsman, Swisscolor J.J. Eckersdorf

Wykończenia inteligentne - cyklodekstryna propozycją na indywidualne potrzeby klienta

High IQ - cyclodextrin proposal for individual customer's needs

High IQ - the world's global branding program that delivers value adding color and performance.

- *A new program designed to add value both for consumer and the entire textile processing chain.*
- *High IQ is the first comprehensive global branding program for textile colors and effects.*
- *High IQ is something new, clearly different!*
- *High IQ stands for innovation and quality*

That program gives benefits for customer, brand and mill.

In our program are effects as follow: Cool Comfort, Active Comfort, Freshness, Lasting Color, Sun Protection, Sun Protection for Kids and Easy Care. For each effect are series of innovative products, processes and performance specifications. These effects we can file for groups which give comfort, protection and performance. In comfort finishing is propose freshness effect which is the focus.

The freshness we can get in two ways

1. *Reduction of bad smell = Antimicrobial finish*
2. *Release of good scents through cyclodextrines.*

Freshness concept of INVASAN RCD.

Invasan RCD is a natural, donut-shaped cage molecule based on a glucose oligomer with 7 units forming a cycle as illustrated below. This is a reactive cyclodextrin to be applied on cellulose material by exhaust processes preferably after dyeing under the addition of Glauber's salt and ash.

Invasan RCD is non-bioactive freshness delivery system. That product is able to absorb all fragrances contained in commercially available detergents or fabrics softeners. This allows the end-user to select the preferred scent. Released substances can be easily reloaded again in subsequent home laundering processes. This desired release effect is supported by temperature and humidity during wearing.

Invasan RCD is durable to washing for at last 50 washing cycles at

40°C. Extensive consumer studies clearly confirm this freshness effect.

Target end-use segments are towels, knitted fabrics for intimate apparel, sportswear and t-shirts, bedding and non-wovens based on cellulose and cellulose blends.

How important is freshness?

Surveys show that most consumers believe freshness delivered by **perfumes o laundry is “extremely important or very important”**. People interpret fresh-smelling as the sign of a laundry job well done. When you ask consumers what they want in laundry detergents, the **answer is “longer lasting freshness”** – freshness after washing clothes, after drying and **above all in the wardrobe and in-wear**. Garments laundered in unperfumed detergents are often considered by consumers not to clean due to the absence of a fresh scent. When clothes don’t smell fresh and clean, people feel the need to rewash.

W obecnych czasach wysokie wymagania stawiane są w każdej dziedzinie życia. Koniecznością staje się zapewnienie komfortu użytkowania, łatwej konserwacji odzieży i tekstyliów domowych, a także funkcjonalność technicznych wyrobów włókienniczych. Wdrażanie innowacyjnych rozwiązań, poprawianie jakości wyrobów włókienniczych oraz udoskonalanie trwałości kolorów i wykończeń pozwala na osiąganie sukcesów i pierwszeństwa na rynku.

Ciągły rozwój cywilizacji, poprawa warunków pracy i potrzeba wypoczynku uświadamiają możliwość lepszego, wygodniejszego życia. Niewątpliwie wyroby produkowane przez przemysł włókienniczy mają znaczny wpływ na poprawę życia zawodowego i codziennego każdego społeczeństwa.

Firma Huntsman zaprojektowała nowy, wszechstronny program branżowy, pod nazwą HIGH IQ, który dodaje wartości zarówno dla konsumenta jak i dla całego łańcucha procesów włókienniczych.

High IQ®—inteligentne efekty



Etykiety dla poszczególnych rodzajów wykończeń



- 1) Cool Comfort
- 2) Active Comfort
- 3) Freshness
- 4) Lasting Color
- 5) Sun Protection
- 6) Sun Protection for Kids
- 7) Easy Care

Do każdego efektu jest seria innowacyjnych produktów i procesów nadających funkcjonalne parametry, które pozwalają używać przedstawione etykiety. Jest to nowa platforma komunikacji pozwalająca na wzrost porozumienia między sprzedającym i konsumentem

Program HIGH IQ niesie korzyści dla konsumenta, marki wyrobu i przedsiębiorstw.

Korzyści dla konsumenta:

- zapewnienie solidnej jakości,
- osiągnięcie innowacyjnych efektów,
- korzyści finansowe.

Korzyści dla firm:

- nowe możliwości wyróżnienia własnych wyrobów,
- osiąganie standardów i nowych efektów z wyprzedzeniem,
- techniczne wsparcie dostarczane przez wszechstronną sieć firmy Huntsman.

Korzyści dla marki:

- zapewnienie wiarygodnej jakości,
- podniesienie jakości odzieży poprzez zastosowanie innowacyjnych efektów,
- atrakcyjna etykieta daje jasną informację dla konsumenta.

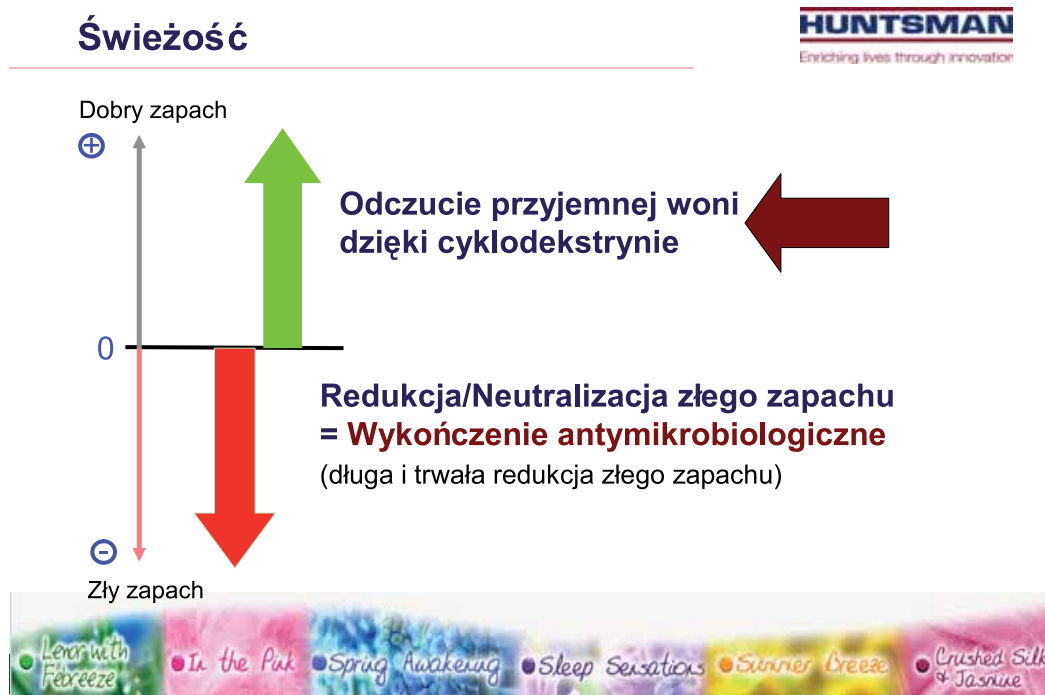
Te wykończenia możemy posegregować na grupy dające komfort, ochronę i funkcjonalność.

W grupie wykończeń nadających komfort w użytkowaniu jest propozycja efektu świeżości, nad którym skupimy się w tym referacie.



Świeżość można uzyskiwać dwoma sposobami:

1. redukcja - neutralizacja złego zapachu - wykończenia antymikrobiologiczne,
2. nadawanie zapachu poprzez aplikację reaktywną cyklodekstryną.



Najnowszą propozycją dla wykończenia z efektem świeżości jest reaktywna cyklodekstryna o nazwie Invasan RCD, której budowa, sposób aplikacji i działanie zostanie omówiona poniżej.

Koncept świeżości z Invasanem RCD

Invasan RCD nie jest biologicznie czynnym systemem świeżości.

Podstawy konceptu świeżości



	Antimicrobials	Reaktywna cyklodekstryna	Nie reaktywna cyklodekstryna	
Celuloza i mieszanki		INVASAN RCD		Metoda wyciągowa
Poliester/ poliamid	INVASAN AM 110 NEW			
Celuloza i mieszanki			INVASAN OC-CLD	Napawanie
Wszystkie włókna oprócz wełny	SILPURE FBR-5			
	Kontrola zapachu	Świeżość na żądanie (nieczynne biologicznie)		

Jest to produkt , który jest w stanie absorbować wszystkie zapachy zawarte w komercyjnych, dostępnych środkach zmiękczejących. To z kolei pozwala końcowemu użytkownikowi wybrać preferowany zapach.

Invasan RCD jest trwały na co najmniej 50 prań w temperaturze 40°C, co potwierdzają szczegółowe badania konsumenckie. Jest to kolejny produkt wprowadzany do branżowego programu, gdzie jego parametry użytkowe potwierdzane są certyfikatem i upoważniają do podpisania licencji.

Podstawowe właściwości cyklodekstryny

Invasan RCD jest naturalną, zamkniętą, opartą na glukozie molekułą z 7 cyklicznie uformowanymi jednostkami, której ilustrację przedstawiamy poniżej. Zewnętrzny szkielet jest hydrofilowy podczas gdy część wewnętrzna tego „pączka” wykazuje właściwości hydrofobowe. To jest główna przyczyna dlaczego najlepiej niejonowe substancje mogą być włączone do otworów. To włączenie jest odwracalne, a my kontrolę efektu uwalniania przyjmujemy przez równowagę. Ten mechanizm jest powodem dla którego Invasan RCD może być użyty do długiego, trwałego efektu świeżości. Uwalniane zapachy mogą być ponownie załadowane w kolejnych procesach domowego prania.

Chemiczna struktura INVASAN®-uRCD



Podstawowy kształt cząsteczki -
zamknięta, oparta na glukozie molekuła z 7 cyklicznymi
jednostkami

Textile Effects

Aplikacja Invasanem RCD

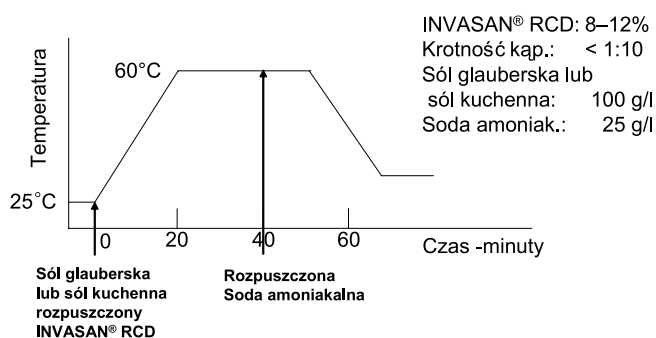
Invasan RCD jest reaktywną cykodekstryną i aplikowany jest na celulozę metodą wyciągową, najlepiej po barwieniu barwnikami reaktywnymi w obecności soli glauberskiej i sodu amoniakalnej. Produkt ten zawiera podstawowe grupy reaktywne, takie same jakie występują w typowych barwnikach reaktywnych NOVACRON, które zapewniają silne wiązanie z włóknami celulozowymi. Zatem

w przeciwieństwie do istniejącego Invasanu OC-CLD sieciowanie przy użyciu żywicy nie jest konieczne do otrzymania trwałości na pranie w temperaturze 40 ° C. Jednakże wykończenie z żywicą celem uzyskania parametrów kurczliwości i kątów mięcia (to daje wykończenie Easy - Care) może być wykonywane po aplikacji Invasanem RCD i nie wpływa negatywnie na końcowy efekt świeżego zapachu.

Proces aplikacji INVASAN[®]em RCD



Proces wyciągowy po barwieniu



Textile Effects

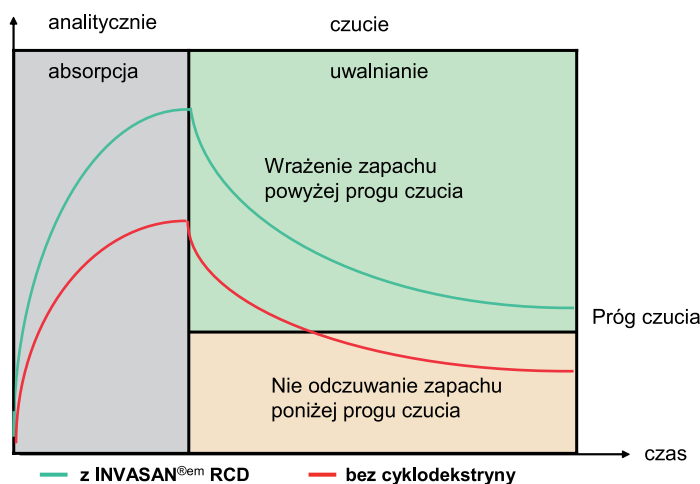
Mechanizm uwalniania

Absorpcja zapachu wynikająca z obecności reaktywnej cyklodekstryny.

Porównując tkaniny tej samej jakości niewykończone i aplikowane Invasanem RCD stwierdzamy, że tkaniny z tym środkiem przyjmują znacznie więcej cząsteczek zapachowych obecnych podczas domowego prania.

W wyniku wysokiej absorpcji molekuł świeżości i specyficznych właściwości uwalniania się dłuższa i trwała świeżość zapachu w przypadku tkanin uszlachetnionych.

Absorpcja zapachu / diagram uwalniania



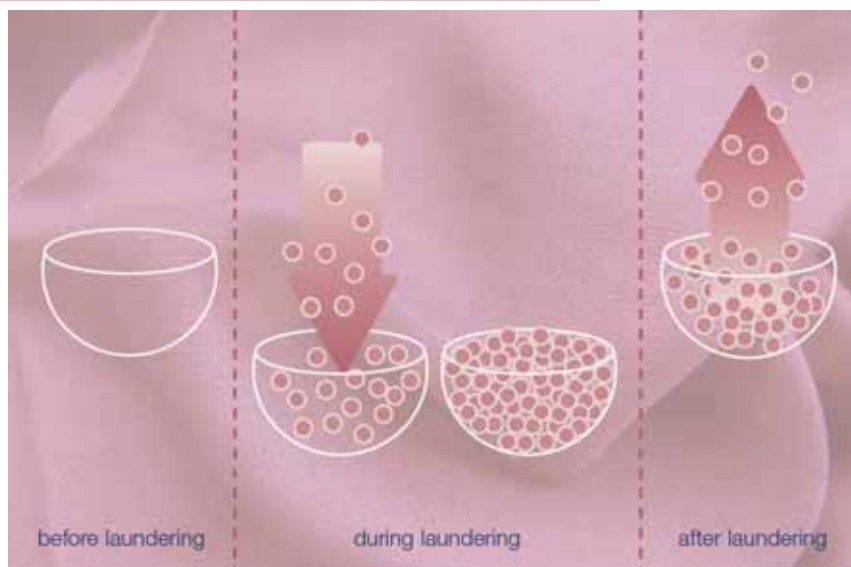
Textile Effects

Ten pożądaný efekt uwalniania zapachu jest wspierany przez temperaturę i wilgotność ciała podczas noszenia.

Invasan RCD może być ładowany ponownie preferowanymi cząsteczkami zapachowymi podczas kolejnego domowego prania.

Ilustracja uwalniania

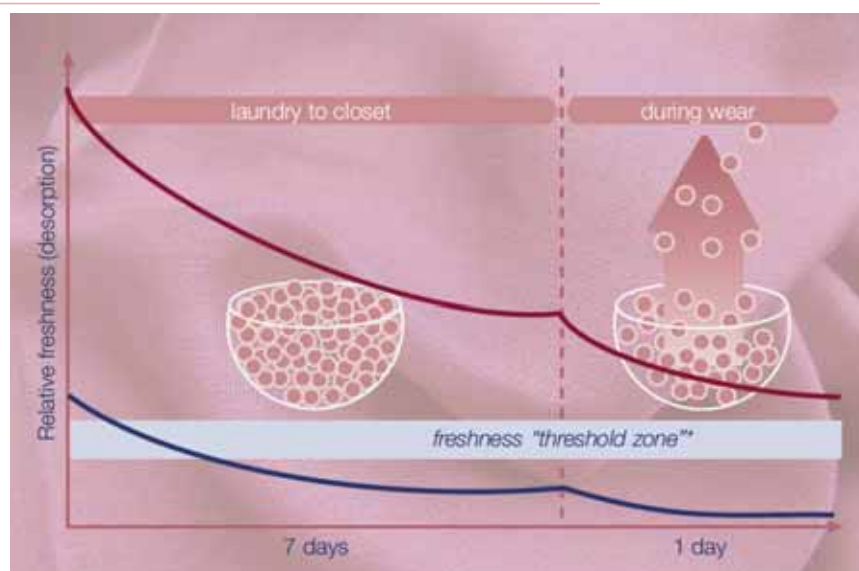
HUNTSMAN
Enriching lives through innovation



Textile Effects

Ilustracja uwalniania

HUNTSMAN
Enriching lives through innovation



Textile Effects

Reasumując mechanizm uwalniania reaktywnej cyklodekstryny stwierdzamy:

- tkaniny zawierające reaktywną cyklodekstrynę wykazują wyższą absorpcję molekuł ze świeżym zapachem niż tkaniny niewykończone,

- molekuły świeżości pochodzące od reaktywnej cyklodekstryny będą utrzymywały efekt świeżości i nie zginą podczas przechowywania w szafie,
- zjawisko uwalniania się zapachu pojawia się i jest przyspieszone w momencie kontaktu z ciałem (wilgotność i temperatura jest bodźcem do uwalniania zapachu).

Tkaniny wykończone Invasanem RCD dostarczają znacznie mocniejszy zapach przez długi okres czasu.

Wskaźnik odczuwania zapachu po wykończeniu

Invasan RCD był aplikowany w ilości 10% w stosunku do ciężaru dzianiny bawełnianej lub bawełnianych ręczników kąpielowych w metodzie wyciągowej. Po pierwszym etapie dzianina była napawana zmiękcaczem. Ręczniki nie były wykończone zmiękcaczem. Po wykończeniu wszystkie próbki były prane w pralkach z użyciem zmiękcacza (LENOR) w ostatnim płukaniu. Później testujące osoby były pytane o ocenę zapachu różnych próbek po pewnym okresie składowania. Poniżej zilustrowano wyniki testów.

Rezultaty testu dzianiny bawełnianej



Reprezentatywne próbki poddane ocenie zapachu.

Czas składowania przed testem	Nie wykończane	Wykończane z 10% Invasanu RCD
Dzień 1 i 2	17%	83%
Dzień 3-10	0%	100%

For in-house use

Textile Effects

Rezultaty testu na bawełnianych ręcznikach



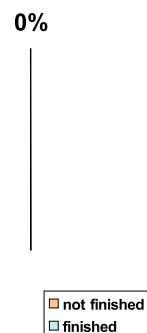
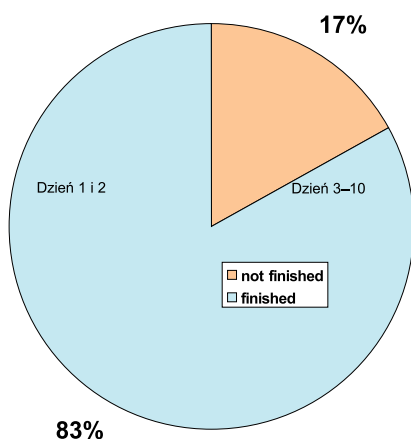
Reprezentatywne próbki poddane ocenie zapachu

Czas składowania przed testowaniem	Nie wykończane	Wykończane z 10% Invasanu RCD
Dzień 1 i 2	50%	50%
Dzień 3-10	15%	85%

For in-house use

Textile Effects

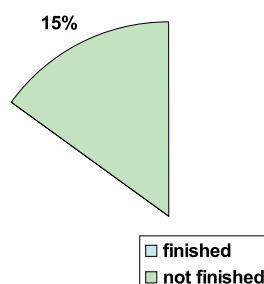
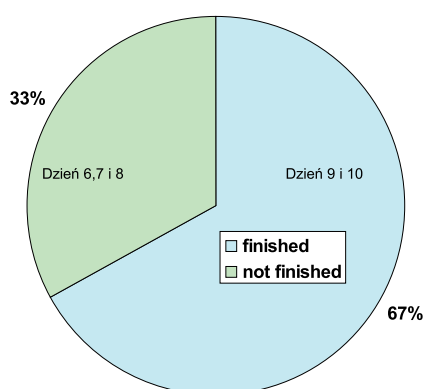
Dzianina bawełniana – wybrane próby



For in-house use

Textile Effects

Ręczniki kąpielowe – wybrane próby



For in-house use

Textile Effects

Skrót rezultatów testu

Badania wyraźnie pokazują, że bardziej intensywny zapach może być odczuwany jeśli obecny jest Invasan RCD.

Ten efekt jest bardziej oczywisty po kilku dniach składowania potwierdzając dłuższy, trwały, świeży zapach.

Pewny świeży zapach może być również utrzymany na tkaninach ręcznikowych.

Na koniec zadajmy sobie pytanie „**Jak ważna jest świeżość?**”

Obserwacje pokazują, że większość konsumentów wierzy iż dostarczana świeżość przez perfumowanie podczas domowego prania jest „**bardzo ważna a nawet ekstremalnie ważna**”.

W południowych krajach Europy jest to szczególnie istotne (we Francji i Włoszech liczba ta dochodzi do 90%). Nawet w północnej Europie (Niemcy, W. Brytania, Holandia i kraje skandynawskie) gdzie perfumy są mniej ważne świeżość domowego prania jest ciągle poważnie rozważana i liczba waha się od 70 do 80%.

Ludzie interpretują świeży zapach jak znak dobrze wykonanej pracy podczas prania domowego.

Kiedy pytamy konsumentów czego oczekują od domowego prania w detergentach oni odpowiadają: „**dłuższej trwałej świeżości**” - świeży zapach po praniu odzieży, po suszeniu i przede wszystkim w szafie i podczas noszenia.

Pranie garderoby w nieperfumowanych detergentach jest często uważane przez konsumentów, że odzież nie może być czysta z powodu nieobecności świeżego zapachu. Kiedy ubranie nie pachnie świeżo ludzie czują potrzebę ponownego prania.

Używanie odzieży aplikowanej Invasanem RCD daje możliwość nadania swojej odzieży, ręcznikom i domowym tekstyliom ulubionego, własnego zapachu.

Literatura:

1. *Bernd Jakob – Intelligent Textiles*
2. *Materiały informacyjne Huntsman Textile Effects*

Jadwiga Bemska

Instytut Architektury Tekstyliów, Politechnika Łódzka

Kazimierz Blas

Instytut Technologii Polimerów i Barwników, Politechnika Łódzka

Wpływ niejonowych związków powierzchniowo-czynnych na proces barwienia włókien celulozowych barwnikiem C.I. Reactive Blue 217

Effect of Nonionic Surfactant on the Dyeing Process of Cellulose Fibers with C.I. Reactive Blue 217

Studies have been undertaken on the effect of nonionic surfactant on the sorption of C.I. Reactive Blue 217 by cellulose fibers, focusing on the influence of the surfactant concentration and type on the spectroscopic properties of this dye. It has been found that surfactants in dyeing baths change the spectroscopic properties of dye solutions resulting in the decomposition of aggregates and agglomerates to form a surfactant-dye complex. The surfactants in baths counteract the aggregating action of sodium chloride. The performed studies concerned the sorption kinetics of dye from dyeing baths containing various surfactants and its exhaustion coefficients. It has been found that nonionic surfactants retard the sorption processes of dye from the dyeing bath, improving the dyeing quality.

Key words:

Anionic reactive dye – nonionic surfactant intreraction; Effect of surfactants on dyeing processes; Sorption kinetics of C.I. Reactive Blue 217; Nonionic surfactants.

Wyroby tekstylne z mieszanek włókien poliestrowych i celulozowych stanowią około 18% całkowitego zużycia materiałów włókienniczych. Pod względem tonażowym produktów stosowanych przy wytwarzaniu odzieży i materiałów na inne potrzeby gospodarstw domowych oraz tkanin technicznych, ustępują tylko wyrobom z czystych włókien poliestrowych i czystych włókien celulozowych. Ze względu na istotne różnice w budowie obydwu tych włókien, problemy

efektywnego barwienia tego typu mieszanek od wielu lat są obiektem licznych prac badawczych.

Włókna poliestrowe posiadają charakter hydrofobowy, trudno ulegają przebarwieniu. Procesy barwienia tych włókien są przeprowadzane pod ciśnieniem w temperaturze 130-135 °C w kąpielach wodnych o pH 5-7 w obecności dyspergatorów, oraz niejonowych związków powierzchniowo-czynnych. Rola niejonowych związków powierzchniowo-czynnych nie jest jednoznaczna [1 –8]. Związki powierzchniowo-czynne (surfaktanty) działają na barwniki znajdujące się w kąpeli, powodując ich solubilizację, jak i na włókno rozluźniając jego strukturę i tym samym wpływają na szybkość sorpcji i szybkość migracji wewnątrz włókna.

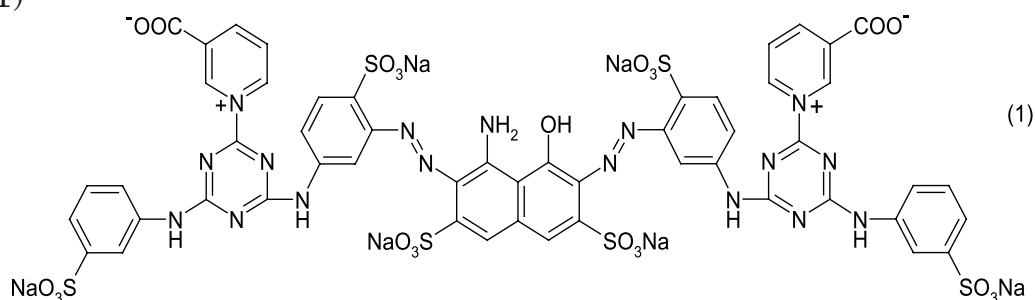
Problemem badawczym, jaki od dawna próbuje się rozwiązać jest jednokąpielowy, jednoetapowy sposób barwienia mieszanek poliestru-bawełna kompozycjami barwników reaktywnych i zawieszinowych. Jedyną grupą barwników zdolną do reakcji z celulozą w środowisku zbliżonym do obojętnego jest grupa barwników typu Kayacelon React [9]. Barwniki Kayacelon React wywodzą się z barwników Procion HE -XL. Obie grupy barwników stosuje się do barwienia włókien celulozowych metodami wyciągowymi w obecności elektrolitów. Elektrolity powodują agregację barwników w kąpielach.

Interesujące wydały się zatem badania dotyczące wpływu niejonowych związków powierzchniowo-czynnych na barwniki znajdujące się w kąpielach barwarskich, nie zawierających i zawierających elektrolity, wyczerpywania z kąpeli, związania z włóknom oraz agregacji barwników na włóknach celulozowych.

Za istotne uznaliśmy badania zjawisk zachodzących w kąpielach barwarskich zawierających barwnik reaktywny typu Kayacelon React, związki powierzchniowo-czynne oraz elektrolity. Badania dotyczyły wpływu związków powierzchniowo-czynnych na własności spektrokolorymetryczne roztworu barwnika, procesy sorpcji oraz wydajność barwienia.

Barwnik

Do badań wytypowano i zsyntezowano barwnik C.I. Reactive Blue 217 (wzór 1)



Zawartość chlorku sodowego w barwniku, oznaczona metodą potencjometryczną, wynosiła 36.5%.

C.I. Reactive Blue 217 charakteryzuje się pasmem absorpcji w wodzie o $\lambda_{\max} = 605 \text{ nm}$.

Związki powierzchniowo-czynne

Do badań użyto niejonowe związki powierzchniowo-czynne będące etoksylowanymi alkoholami tłuszczowymi, których budowę i właściwości przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Budowa i właściwości związków powierzchniowo-czynnych.

Symbol związku	Masa cz.	Budowa chemiczna związku [10]		HLB [10]	pH 0,1% roztw.	Napięcie powierzchniowe [mN/m] [10]	CMT Temperatura zmętnienia 0,1% roztw.
		Woda				72,88	
S - 1	430	Etoksylowane alkohole tłuszczowe: RO-(CH ₂ CH ₂ O) _n H	R=C ₉ ÷C ₁₁ n ~ 6	12,5	3,65	29,81	50
S - 2	530		R = C ₁₂ ÷C ₁₅ n~ 7	ca.12	4,73	27,74	53
S - 3	500		R= C ₁₂ ÷C ₁₄ n ~7	12,9	4,33	28,6	54
S - 4	640		R = C ₁₂ ÷C ₁₄ n ~ 10	14,1	5,22	30,47	89
S - 5	1060		R= C ₁₈ n ~18	16,3	4,23	42,66	100
S - 6	4600		R= C ₁₈ n ~100	18,8	5,28	53,54	>100

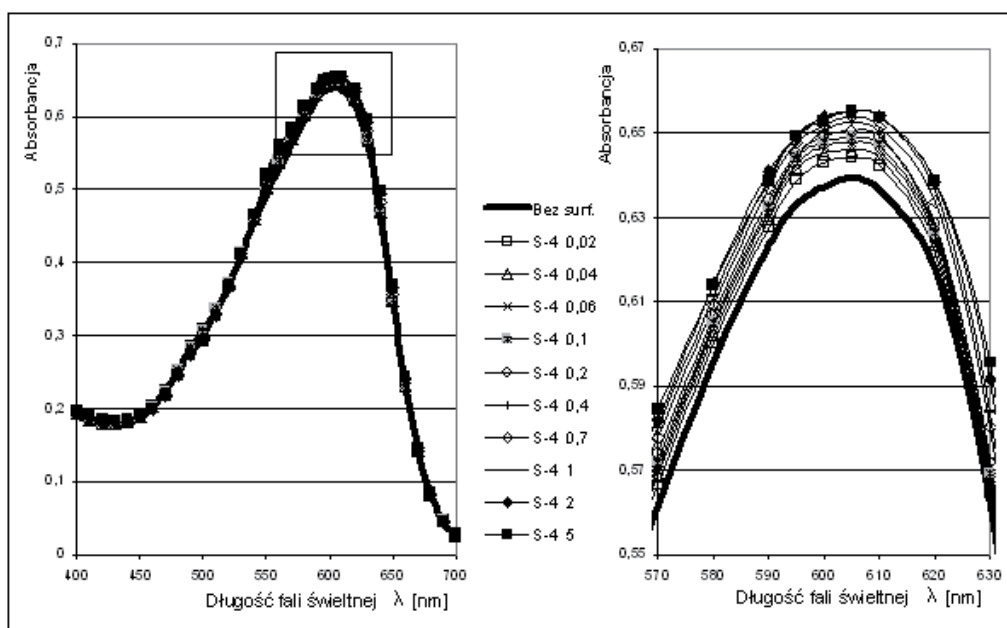
Bufor

W badaniach aplikacyjnych użyto buforu fosforanowego o pH 7.0 powstałego przez zmieszanie 1/15M roztworu KH₂PO₄ z 1/15 M roztworem Na₂HPO₄ w stosunku objętościowym 2:3.

Badania spektrofotometryczne

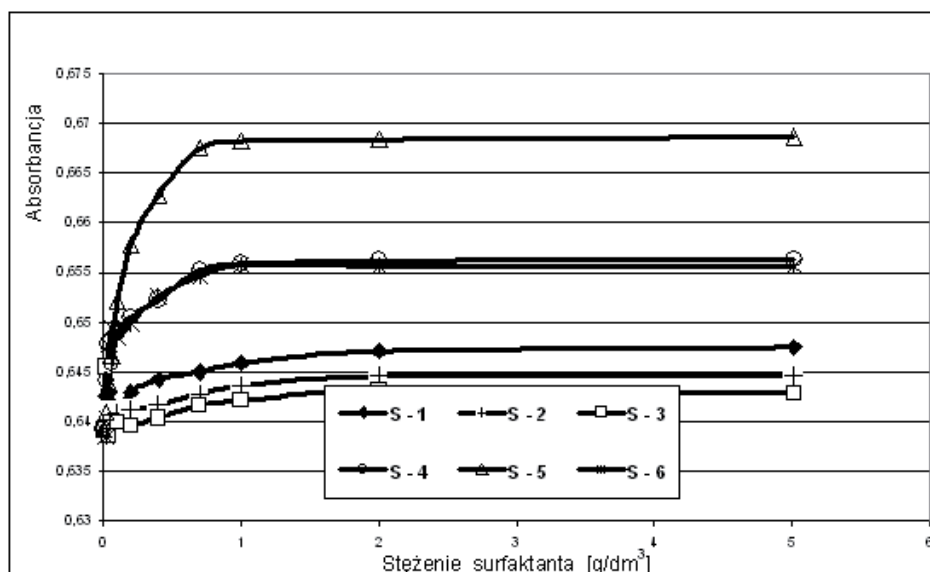
Badania spektrofotometryczne przeprowadzono dla roztworu barwnika w wodzie o stężeniu $1,72 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ i stężeniach związków powierzchniowo-czynnych: 0, 0,02, 0,04, 0,06, 0,1, 0,2, 0,4, 0,7, 1, 2, 5 g/dm³.

Przed pomiarami roztwory barwnika i związków powierzchniowo-czynnych poddano stabilizacji w temp 40°C w ciągu 60 min. Widmowe charakterystyki absorbancji wodnych roztworów barwnika z dodatkiem związku powierzchniowo-czynnego S - 4 o określonych stężeniach przedstawiono na rys. 1.



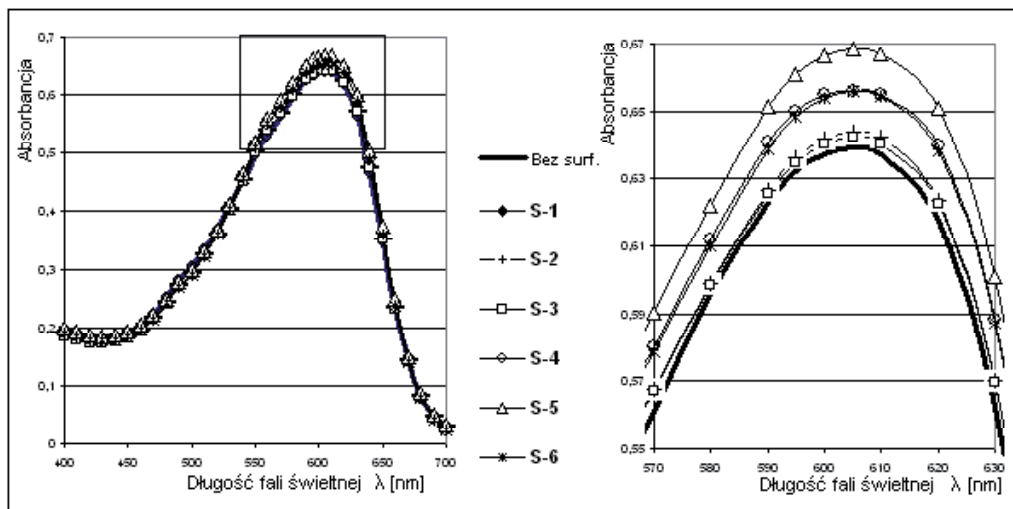
Rys 1. Widmowe charakterystyki absorbancji wodnych roztworów barwnika C.I. Reactive Blue 217 z dodatkiem związku powierzchniowo-czynnego S-4 w ilości 0 - 5 g/dm³.

Wpływ stężenia badanych związków powierzchniowo-czynnych na wartości maksymalnej absorbancji barwnika C.I. Reactive Blue 217 przedstawiono na rys. 2.



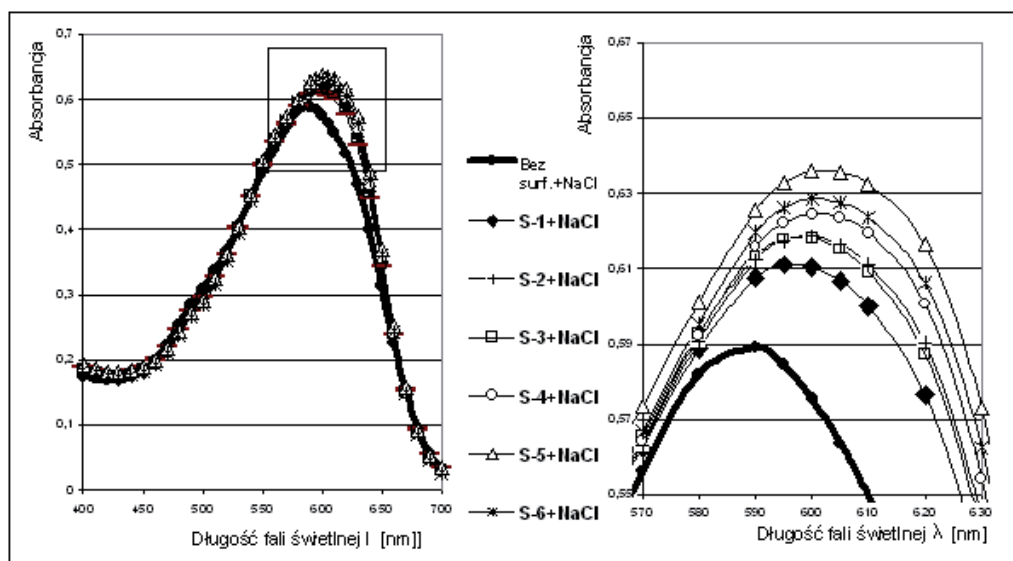
Rys 2. Zależność między stężeniem wybranych związków powierzchniowo-czynnych w roztworze, a wartością absorbancji maksymalnej barwnika C.I. Reactive Blue 217.

Widmowe charakterystyki absorpcji wodnych roztworów barwnika z dodatkiem różnych związków powierzchniowo-czynnych o stężeniu 1 g/dm^3 przedstawiono na rys 3.



Rys 3. Widmowe charakterystyki absorpcji wodnego roztworu barwnika C.I. Reactive Blue 217 z dodatkiem różnych związków powierzchniowo-czynnych o stężeniu 1 g/dm^3 .

Ponieważ procesy aplikacyjne barwników reaktywnych prowadzi się w kąpielach barwiarskich zawierających chlorek sodowy w ilościach od 20 do 60 mg/dm^3 , dlatego też wykonano badania spektrofotometryczne barwnika w wodnych roztworach chlorku sodowego o stężeniu 40 g/dm^3 z dodatkiem różnych związków powierzchniowo-czynnych o stężeniu 1 g/dm^3 . Uzyskane wyniki przedstawiono na rys 4.



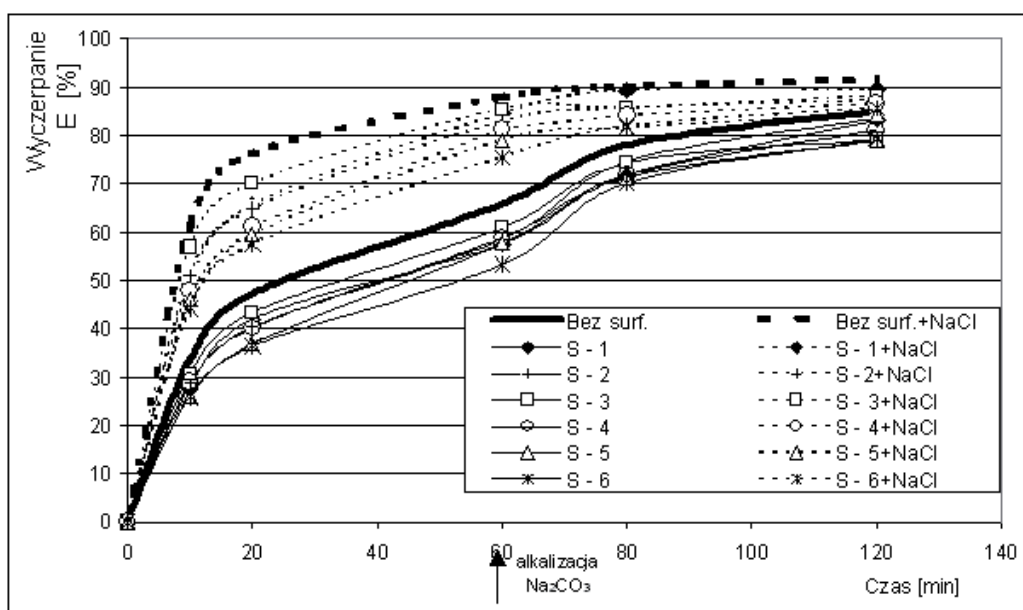
Rys 4. Widmowe charakterystyki absorpcji wodnych roztworów barwnika C.I. Reactive Blue 217 w roztworze NaCl o stężeniu 40 g/dm^3 z dodatkiem różnych związków powierzchniowo-czynnych o stężeniu 1 g/dm^3 .

Badania aplikacyjne

Badania aplikacyjne przeprowadzono na bielonej tkaninie bawełnianej typu Noris 1/150 STB.

W standardowych warunkach przeprowadzono barwienie izotermiczne tkaniny bawełnianej w temp 40 °C dla stężenia początkowego barwnika wynoszącego 0,1% ; krotność kąpeli 1:40, czas 2 godziny w różnych wariantach: bufor fosforanowy, bufor fosforanowy + związek powierzchniowo-czynny (1g/dm³), bufor fosforanowy + chlorek sodowy (40 g/l) + związek powierzchniowo-czynny (1g/dm³). W temperaturze 40°C barwnik praktycznie nie wiązał się kowalencyjnie z włóknem celulozowym.

Po 1. godzinie barwienia kąpiel alkalizowano za pomocą węglanu sodowego (15 g/dm³). Przebieg procesu barwienia monitorowano przez spektrofotometryczny pomiar stężenia barwnika w kąpeli. Przeprowadzone badania aplikacyjne pozwoliły określić współczynniki wyczerpania barwnika z kąpeli. Uzyskane krzywe sorpcji przedstawiono na rys. 5.



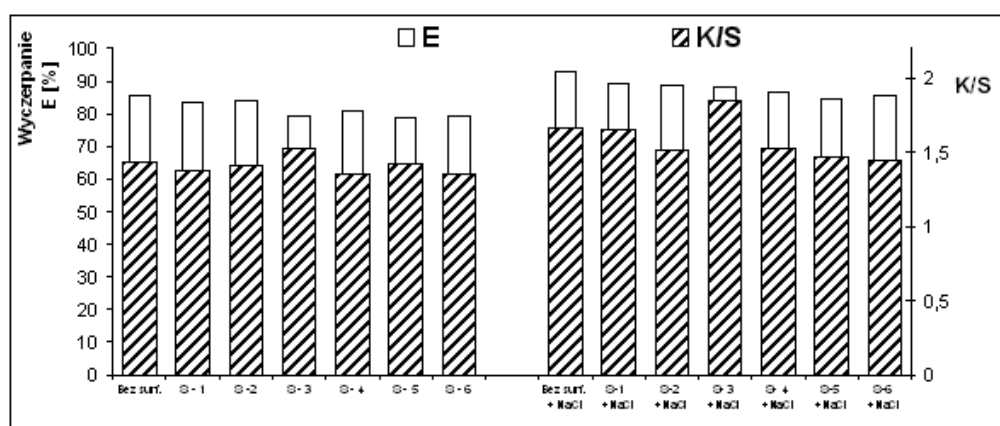
Rys 5. Krzywe sorpcji barwnika C.I. Reactive Blue 217 w temp 40 °C w roztworach związków powierzchniowo-czynnych o stężeniu 1 g/dm³.

Po procesach barwienia próby odcisnięto na bibule. Wysuszone w temp. pokojowej tkaniny poddano badaniom spektrofotometrycznym celem zbadania względnej siły wybarwień zgodnie z równaniem Kubelki Munka – (1)

$$K/S = (1 - R)^2 / 2 R \quad (1)$$

Gdzie R - współczynnik emisji
K - współczynnik absorpcji - pochłaniania
S - współczynnik rozpraszania

Uzyskane wyniki dotyczące współczynników wyczerpania oraz względnej siły wybarwień przedstawiono na rys 6.



Rys 6. Wpływ badanych związków powierzchniowo-czynnych na współczynniki wyczerpywania (E) z kąpeli barwiarskiej w temp 40°C oraz względnej siły wybarwień (K/S).

Wykonano 1% wybarwienia tkaniny bawełnianej w temp 90°C . Krotność kąpeli 1:10, czas 2 godziny w wariantach jak poniżej:

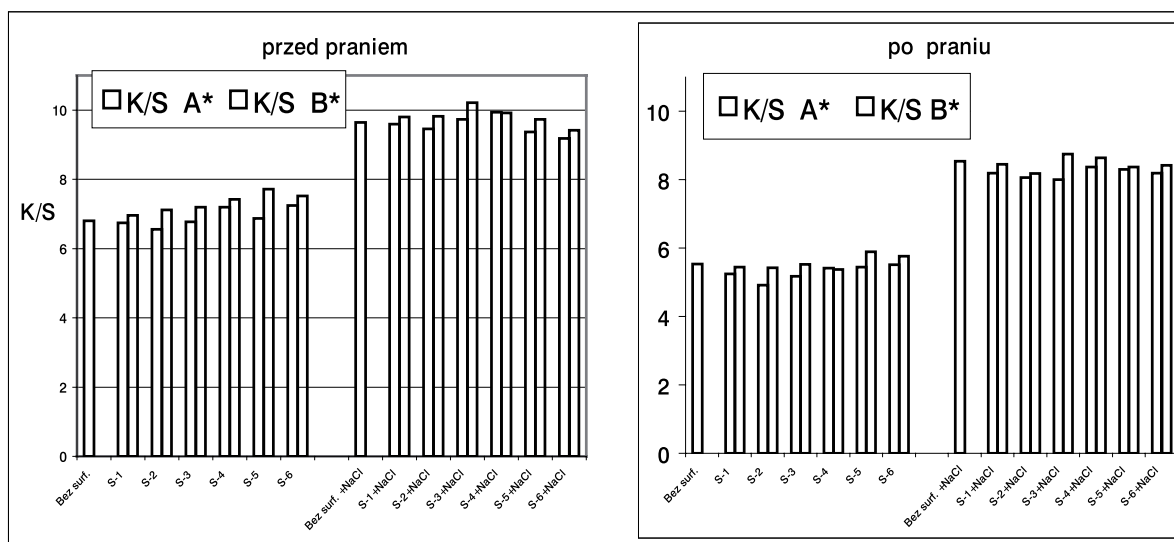
Metoda A*: Tkaninę bawełnianą wprowadzono do kąpeli zawierającej bufor, barwnik i surfaktant, ewentualnie elektrolit. Kąpiel podgrzewano do temp. 90°C i barwiono w tej temperaturze 1 godzinę, dodawano do kąpeli węglan sodowy (Na_2CO_3) (15 g/dm^3) i barwiono dodatkowo 1 godzinę, ochładzano do temp. 40°C .

Metoda B*: Tkaninę bawełnianą wstępnie obrabiano w roztworze związku powierzchniowo-czynnego w temp. 40°C a następnie dodawano bufor oraz roztwór barwnika, ewentualnie elektrolit oraz prowadzono proces barwienia w sposób analogiczny jak w punkcie A.

Połowę wybarwionej tkaniny poddano procesowi prania w kąpeli zawierającej niejonowy związek powierzchniowo-czynny Marlipal O13/120 (HLB 14,5) o stężeniu 1 g/dm^3 [11]. Parametry procesu prania: 90°C , czas 15 min, krotność kąpeli 1/40. Po procesach opierania tkaninę płukano w ciepłej i zimnej wodzie. Wyprane i wybarwione tkaniny po wysuszeniu posłużyły do spektrofotometrycznej oceny intensywności wybarwień, przez pomiar względnej siły wybarwień. Uzyskane wyniki zestawiono na rysunku 7.

Dyskusja wyników

Jak wykazały przeprowadzone badania, niejonowe związki powierzchniowo-czynne wpływają na proces barwienia włókien celulozowych barwnikiem C.I Reactive Blue 217 zawierającym w cząsteczce 2 układy 3-karboksypirydynotriazynowe. Badania wykazały, że dodatek niejonowego związku powierzchniowo-czynnego do roztworu barwnika zmienia jego właściwości spektroskopowe poprzez wzrost wartości absorbancji właściwej roztworu bez zmiany położenia λ_{max} .



Rys 7. Wpływ badanych związków powierzchniowo-czynnych użytych w procesach barwienia w temp. 90 °C na intensywność uzyskanych wybarwień.

Dodatek chlorku sodowego do wodnego roztworu barwnika powoduje przesunięcie $\lambda_{\max}$ w kierunku fal krótszych, z jednoczesnym obniżeniem absorbancji właściwej roztworu. Obecny w kąpeli chlorek sodowy zmienia bowiem jego własności fizykochemiczne poprzez wzrost agregacji oraz aglomeracji barwnika w roztworze.

Równoczesne wprowadzenie do roztworu barwnika chlorku sodowego i związku powierzchniowo-czynnego wywołuje efekt batochromowy i hiperchromowy (rys. 4). Takie działanie związku powierzchniowo-czynnego wskazuje na rozpad agregatów i aglomeratów. Działanie związku powierzchniowo-czynnego jest przeciwstawne do działania chlorku sodowego.

Wartości $\lambda_{\max}$ i $\text{Abs}_{\max}$ są wartościami pośrednimi dla wodnego roztworu barwnika, a wartościami roztworu barwnika zawierającego chlorek sodowy.

Zaobserwowano zróżnicowane działanie związków powierzchniowo-czynnych w zależności od ich budowy chemicznej. Związki powierzchniowo czynne o niższej wartości HLB w mniejszym stopniu wpływają na zmianę własności spektroskopowych roztworów barwnika. Wyjątek stanowi związek powierzchniowo-czynny S-6 (HLB 18,8), który charakteryzuje się niższymi właściwościami solubilizującymi niż związek powierzchniowo-czynny S-5 (HLB 16,3). Związki powierzchniowo-czynne z barwnikiem w środowisku wodnym tworzą kompleksy typu związek powierzchniowo-czynny – barwnik. Doświadczalnie oznaczono, że zmiany własności spektrofotometrycznych wodnego roztworu barwnika występują przy wzroście stężenia związku powierzchniowo-czynnego w roztworze od 0 do 1 g/dm³. Dalsze zwiększanie stężenia związku powierzchniowo-czynnego w roztworze nie wpływa na zmiany wartości $\lambda_{\max}$ i $\text{Abs}_{\max}$ (rys 2).

Szybkość wyczerpywania barwnika z kąpeli oraz końcowe stany równowagowe zależą od stężenia elektrolitu w kąpeli (z uwzględnieniem fosforanów i węglanu sodu). W obecności elektrolitu wzrasta szybkość

wyczerpywania barwnika, zatem wzrastają współczynniki wyczerpywania barwników z kąpeli. Istotną rolę odgrywają również związki powierzchniowo-czynne. Wszystkie badane związki zmniejszają szybkość wyczerpywania barwników z kąpeli, jednocześnie zmniejszając współczynniki wyczerpania z kąpeli o kilka procent. Dla związku powierzchniowo-czynnego S-1 o 2,2 % z kąpeli nie zawierającej soli i o 4,5 % z kąpeli z solą. Dla związku powierzchniowo-czynnego S – 5 odpowiednio 7,7% w buforze i o 9,2 % w kąpeli zawierającej chlorek sodowy. Pozostałe związki powierzchniowo-czynne również powodują zmniejszenie współczynników wyczerpywania z kąpeli farbiarskiej. Współczynniki wyczerpywania z kąpeli barwiarskiej zawarte są w przedziałach pomiędzy współczynnikiem wyczerpywania dla związku powierzchniowo - czynnego S -1 i S - 5.

Pomimo faktu, że związki powierzchniowo-czynne zmniejszają współczynnik wyczerpywania barwników z kąpeli, to intensywność wybarwień wyrażona za pomocą względnej siły wybarwień K/S nie ulega zmniejszeniu, a w wielu przypadkach nieznaczemu podwyższeniu (rys. 6 i 7). Dzieje się to głównie w przypadku wariantu B* procesu aplikacji barwnika na włókna celulozowe, po wstępnej obróbce tkaniny bawełnianej roztworem związku powierzchniowo - czynnego.

Nasuwa się wniosek, że związki powierzchniowo-czynne działają również wewnątrz włókna zapobiegając agregacji barwnika we włóknie. Najwyższą wartość K/S dla wybarwień bez chlorku sodowego w temp 90°C wykazuje tkanina wybarwiona z dodatkiem związku powierzchniowo-czynnego S-5, natomiast dla wybarwień z chlorkiem sodowym tkanina z dodatkiem związku powierzchniowo-czynnego S-3.

Podsumowanie

Niejonowe związki powierzchniowo-czynne znajdujące się w kąpielach barwiarskich wpływają na właściwości fizykochemiczne roztworów barwnika C.I. Reactive Blue 217, powodując rozpad agregatów i aglomeratów z utworzeniem kompleksów związek powierzchniowo-czynny – barwnik. Zjawisko to zmienia kinetykę sorpcji barwnika przez włókna celulozowe. Proces wyczerpywania barwnika spowalnia się, wybarwienia są żywe, gdyż barwnik absorbowany jest w postaci monocząsteczkowej przez włókna. Mniejsze tempo wyczerpywania barwnika umożliwia uzyskanie bardziej równomiernych wybarwień. Związki powierzchniowo czynne zapobiegają również agregacji barwnika C.I. Reactive Blue 217 na włóknach celulozowych powodując w wielu przypadkach wzrost względnej siły wybarwień mimo mniejszego stężenia barwnika na włóknie.

Literatura

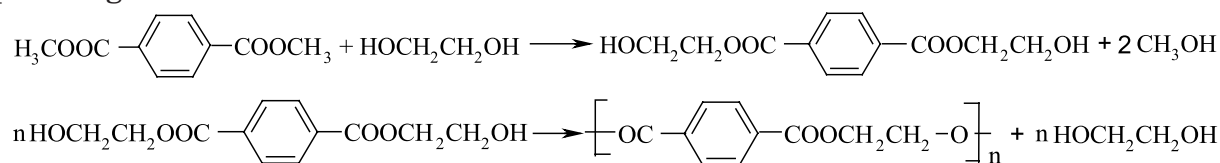
1. Oakes J., Gratton P., "Solubilisation of dyes by surfactant micelles Part 1: Molecular interactions of azo dyes with nonionic and anionic surfactants *Color. Technol.*, Vol. 119 (2) (2003) 91.
2. Oakes J., Gratton P., Dixon S., "Solubilisation of dyes by surfactant micelles. Part 3: A spectroscopic study of azo dyes in surfactant solutions" *Color. Technol.*, Vol. 119 (5) (2003) 301.
3. Shore J., "Colorants and auxiliaries" Vol II Auxiliaries Society Dyers and Colourists 1999.
4. Simončič B., Kert M. Influence of the chemical structure of dyes and surfactants on their interactions in binary and ternary mixture. *Dyes and Pigments* 76 (2008) 104 – 112.
5. Barni E., Savarino P., Viscardi G. Dye – surfactant interactions and their applications. *Acc. Chem. Res.* 24 (1991) 98 – 103.
6. Nemoto Y., Funahashi H. The interaction between dyes and nonionic surfactants: the mode of action of nonionic surfactants in dyeing. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 19 (1980) 136 – 142.
7. Stevenson D.M., Duff D.G., Kirkwood D.J. The behaviour of dyes in aqueous solutions. Part II. Anionic dye – non-ionic surfactants interactions. *JSDC* 97(1981) 13 – 17.
8. Kartal C., Akbaş H. Study on the interaction of anionic dye-nonionic surfactants in a mixture of anionic and nonionic surfactants by absorption spectroscopy. *Dyes and Pigments* 65(2005) 191-195.
9. Blus K., Paluszkiwicz J., Czajkowski W. Reactive dyes for single-bath and single -stage dyeing of polyester – cellulosic blends. *Fibres & Textiles in Eastern Europe* 13(2005) 75 – 78.
10. Rokita S.A. „Kompleks Środków Powierzchniowo Czynnych - Informacja Techniczna” <http://www.rokita.com.pl/>.
11. Sasol Documentation "Sasol olefins and surfactants - Isotridecanol Ethoxylates- Marlipal O13".

Barwienie włókien poliestrowych

Dyeing Processes for Polyester Fibers with Disperse Dyes

The polyester fibers occupy the first place among the all producing fibers. The only group of dyes applies for dyeing polyester fibers are disperse dyes. A large variety of disperse dyes are available for coloring PES fibres. The disperse dyes contain in the main azo or anthraquinone chromophores. Dyeing processes for polyester fibres lead using methods: dyeing under high-temperature conditions, Thermosol method, dyeing with using carriers, transfer printing technique, dyeing from supercritical carbon dioxide and using special methods of dyeing. In this paper, faults and virtues of these methods have been discussed. It was mention about toxicological and ecological aspects of using disperse dyes.

W 2006 roku światowa produkcja wszystkich rodzajów włókien wyniosła 74,7 mln ton w tym włókien poliestrowych 27,7 mln ton przy dynamice wzrostu 8,4% [1]. Włókna poliestrowe wytwarza się z politereftalanu etylenu będącego produktem polikondensacji kwasu tereftalowego lub dimetylotereftalanu i glikolu etylenowego. Z wykorzystaniem dimetylotereftalanu reakcja ma następujący przebieg:



gdzie $n \cong 150 - 250$

Polimer po procesie kondensacji jest kruszony, suszony i po stopieniu w atmosferze beztlenowej poddawany przędzeniu. Dalsza obróbka włókna obejmuje proces cztero-, bądź pięciokrotnego rozciągania, podczas którego makrocząsteczki polimeru orientują się wzdłuż osi włókna. Świeżo wyprzędzone włókno na skutek gwałtownego ochłodzenia ma najczęściej budowę amorficzną i krystalizuje dopiero podczas rozciągania. Gotowe włókno ma budowę krystaliczno-amorficzną z przewagą obszarów krystalicznych (50-80%) [2].

Wysoki stopień krystaliczności włókna oraz bardzo mała ilość podstawników hydrofilowych (tylko na końcach łańcucha) są odpowiedzialne za jego wysoki charakter hydrofobowy.

Z biegiem lat uwiadamnia się coraz większe znaczenie włókien poliestrowych i coraz szersze ich zastosowanie. Wiąże się to między innymi z wprowadzeniem wyrobów z mieszanych włókien poliestrowo-celulozowych (elanobawełny) oraz tzw. mikrowłókien.

Duże znaczenie mieszanek poliestrowo-celulozowych związane jest z faktem, że wyroby tego typu łączą zalety poszczególnych włókien, takie jak: hydrofilowość, wytrzymałość, niegniотliwość, odporność na działanie bakterii i pleśni oraz największą odporność na działanie światła z wszystkich włókien syntetycznych.

Najnowszą obecnie generacją włókien chemicznych są mikrowłókna i supermikrowłókna. Mianem mikrowłókna określa się bardzo cienkie włókno o masie liniowej $0,3 \div 1$ dtex. Supermikrowłókna posiadają masę liniową poniżej 0,3 dtex. Wykonane z nich wyroby włókiennicze wykazują wiele zalet, takich jak: większa wytrzymałość i hydrofilowość, a przede wszystkim „zdolność do oddychania”, co znacznie zwiększa komfort użytkowania [3].

Barwniki zawiesinowe

Praktycznie jedyną grupą barwników stosowaną do barwienia włókien poliestrowych i składnika poliestrowego mieszanek są barwniki zawiesinowe (dyspersyjne). Finalne produkty handlowe są mieszaniną zawierającą 30-50% substancji barwnej („pigmentu”) oraz różnych dodatków, głównie środków dyspersyjnych, co obrazują dane zamieszczone w tabeli 1 [4].

Tabela 1. Typowy skład handlowych form barwników zawiesinowych

Składnik	Postać użytkowa	
	Proszek	Płyn
Barwnik	30-50%	20-40%
Środki dyspergujące	40-60%	10-20%
Sole mineralne	0-20%	-
Środki zapobiegające pyleniu	0-5%	-
Środki zapobiegające pienieniu	0-5%	0-5%
Środki zapobiegające zamarzaniu	-	10-15%
Zagęstniki	-	0-5%
Woda	5-10%	40-60%

Barwniki zawiesinowe można zdefiniować jako klasę barwników obejmującą organiczne substancje barwne, wolne od zjonizowanych grup. Barwniki zawiesinowe charakteryzują się bardzo małą rozpuszczalnością w wodzie. Barwniki zawiesinowe stosowane do barwienia włókien poliestrowych są pochodnymi kilku podstawowych układów chromoforowych [5,6]. Podstawową grupę stanowią barwniki:

- azowe (monoazowe i disazowe) ok. 60% produkcji,
- antrachinonowe (25% produkcji).

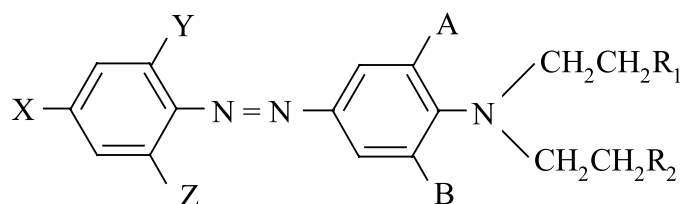
Pozostałe grupy to barwniki:

- chinoftalowe, metinowe, styrylowe, arylobenzimidazolowe,
- nitrowe, kumarynowe, benzodifuranowe,
- aminonaftyliimidowe, naftochinoiminowe.

Azowe barwniki zawieszinowe

Barwniki azowe posiadają chromofor w postaci ugrupowania azowego znajdującego się w sprzężonym układzie homo- i heterolitycznym.

Barwniki homolityczne można przedstawić za pomocą ogólnego wzoru 1.



Podstawniki w składniku czynnym X, Y, Z są z reguły podstawnikami elektroakceptorowymi, takimi jak:

- grupy nitrowe (NO_2), cyjanowe (CN), metylosulfonylowe (SO_2CH_3),
- atom chloru lub bromu.

Podstawnik X jest najczęściej grupą nitrową. Ilość i rodzaj podstawników decyduje o barwie związku oraz w mniejszym stopniu o właściwościach użytkowych.

Podstawniki R_1 i R_2 mogą być:

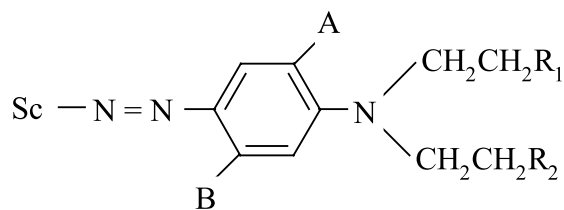
- atomem wodoru (H), grupą hydroksylową (OH), cyjanową (CN), acetyloksylową (OCOCH_3).

Podstawniki te są odpowiedzialne za właściwości użytkowe, głównie sublimację oraz wpływają w niewielkim stopniu na zmiany odcienia.

Podstawniki A i B posiadają charakter elektrodonorowy, pogłębiając barwę. Istotne znaczenie posiada podstawnik B, który jest najczęściej grupą acetyloaminową lub metylową. Powoduje on silny efekt batochromowy. Mniejszy efekt batochromowy wywołuje podstawnik A, którym jest najczęściej grupa metoksyłowa, etoksyłowa. Gdy podstawniki w pozycjach A i B są atomami wodoru otrzymuje się oranże, szkarłaty i czerwienie. Podstawniki A i B wpływają również na właściwości użytkowe, takie jak tarcie i sublimacja.

Szereg podstawników umieszczonych w składniku czynnym, takich jak: grupa cyjanowa, metylosulfonyłowa, podwyższają odporność wybarwień na działanie światła.

Barwniki heterolityczne można przedstawić za pomocą wzoru:

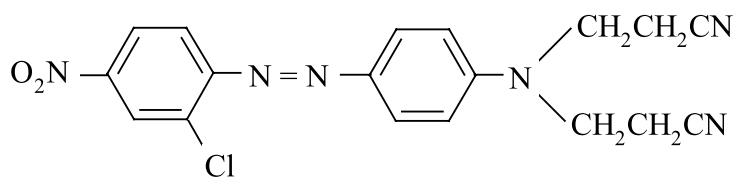


gdzie Sc - składnik czynny

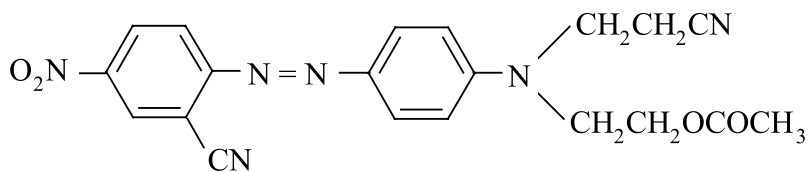
Jako składniki czynne stosuje się najczęściej pochodne 2-aminotiofenu, 2-aminotiazolu-1,3, 3-aminotiazolu-1,2, 2-aminobenzotiazolu-1,3. Heterocykliczny składnik czynny wywołuje silny efekt batochromowy, co prowadzi do syntezy błękitów i zieleni, a w przypadku zastosowania jako składnika czynnego benzotiazolu otrzymuje się szkarłaty. Podstawniki w składniku biernym w analogiczny sposób, jak w barwnikach homolitycznych wpływają na właściwości spektroskopowe i użytkowe wybarwień.

Azowe barwniki heterolityczne charakteryzują się bardzo wysokimi współczynnikami absorpcji molowej.

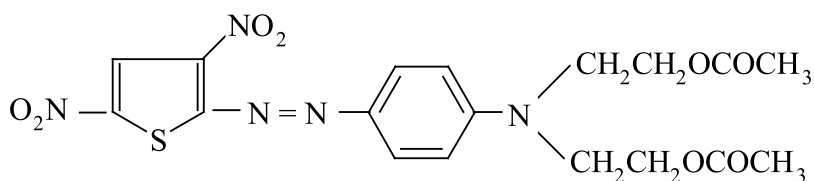
Przykłady azowych barwników dyspersyjnych:



C.I. Disperse Orange 44

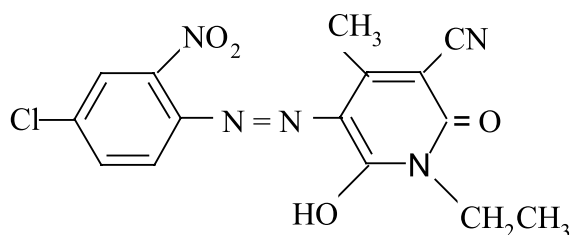


C.I. Disperse Red 72



C.I. Disperse Blue 284

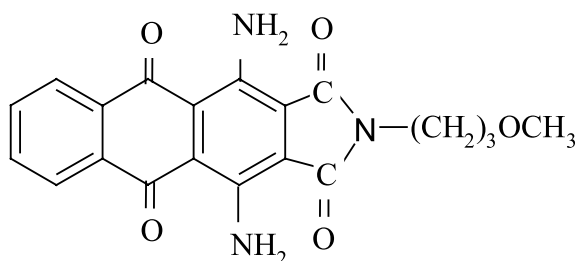
Wśród azowych barwników liczną grupę stanowią żółcienie o zielonym odcieniu, których składnikiem biernym są pochodne 3-cyjano-6-hydrokso-4-metylo-N-alkilopirydonu-2.



C.I. Disperse Yellow 211

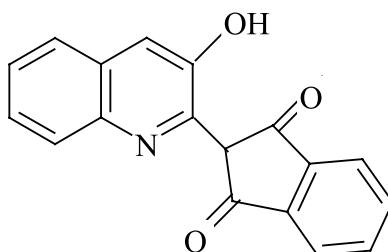
Nieazowe barwniki zawieszinowe

Antrachinowe barwniki zawieszinowe tracą na znaczeniu mimo jaskrawych odcieni, dobrego powinowactwa do włókna poliestrowego oraz dobrych odporności wybarwień na sublimację. Szerokie zastosowanie przemysłowe znalazł C.I. Disperse Blue 60, będący pochodną 1,4-diaminoantrachino-2,3-dikarboksyimidu.



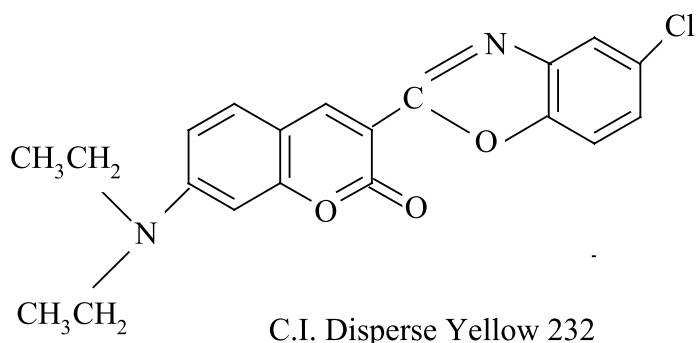
W grupie barwników zawieszinowych można znaleźć również inne układy chromoforowe.

Dobrymi odpornościami na światło i sublimację charakteryzują się pochodne chinofталowe.

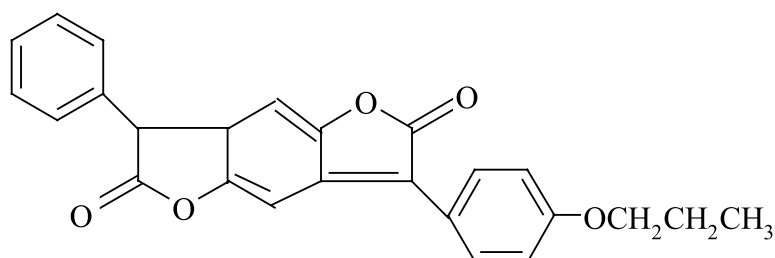


C.I. Disperse Yellow 54

Żółte i czerwone barwniki pochodne kumaryny, wykazujące silną zielonkawą lub błękitną fluorescencję.

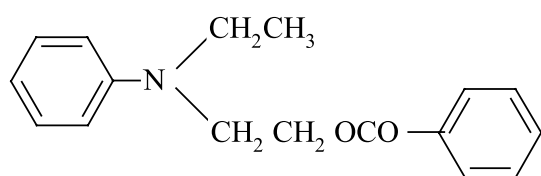


Pochodne benzodifuranonów odznaczają się wyższymi wydajnościami kolorystycznymi w porównaniu z barwnikami azowymi, wysokimi odpornościami na działanie światła i termomigrację. Polecane są do barwienia mikrowłókien poliestrowych.

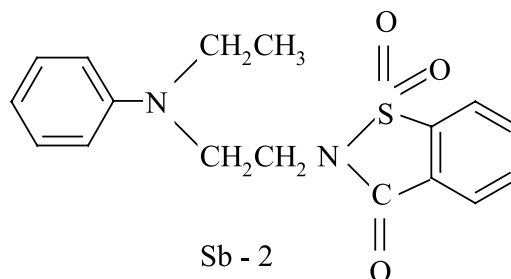


Barwniki zawieszinowe pochodne chinoftalowe, kumarynowe, pirydynowe i benzodifuranowe charakteryzują się wysokimi odpornościami na sublimację. Również szereg azowych barwników heterolitycznych jest odporne na sublimację, co tłumaczone jest faktem polaryzacji cząsteczek barwników i oddziaływaniami z włóknem typu dipol-dipol.

W grupie barwników homolitycznych syntezuje się związki odporne na działanie wysokiej temperatury np. do składnika biernego wprowadza się resztę benzoilową- Sb1 lub benzoilosulfonimidową (sacharynową-Sb2).



Sb - 1

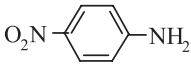
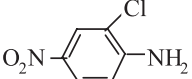
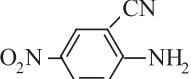
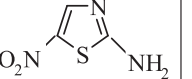
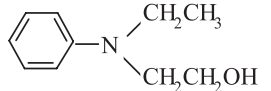
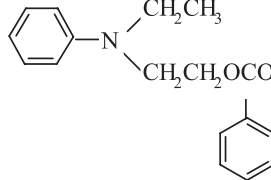
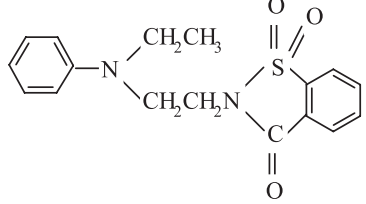


Sb - 2

Wprowadzenie reszty sacharydowej do cząsteczki barwnika powoduje nieznaczne poszerzenie pasma absorpcji, co powoduje, że wybarwienia stają się mniej żywe, a w przypadku czerwieni wybarwienia posiadają odcień brunatny.

Odporności wybarwień na sublimację z wyżej wzmiankowanymi grupami zamieszczono w tabeli 2.

Tabela 2. Odporności wybarwień na sublimację w temperaturze 150°C (A), 180°C (B) i 210°C (C)

Składnik czynny Składnik bierny	 1* 2* 3*			 1* 2* 3*			 1* 2* 3*			 1* 2* 3*		
	 A 5 3/4 4/5 B 5 2/3 3 C 4 1 2/3			5 3/4 4/5 5 3 3/4 4 1 2/3			5 4/5 5 5 4 4/5 4/5 2 3/4			5 5 5 5 3/4 4 4/5 2 3/4		
 A 5 5 5 B 5 4/5 4/5 C 4/5 2 3/4	5 5 5 5 4/5 4/5 4/5 2 4			5 5 5 5 4/5 4/5 4/5 2 4			5 5 5 5 4/5 5 4/5 2/3 4/5			5 5 5 5 4/5 5 4/5 2/3 4/5		
 A 5 5 5 B 5 5 5 C 5 4/5 4/5	5 5 5 5 5 5 5 4/5 4/5			5 5 5 5 5 5 5 5 5			5 5 5 5 5 5 5 5 5			5 5 5 5 5 5 5 5 5		

1* Zmiana barwy wybarwionej tkaniny

2* Zabrudzenie towarzyszącej tkaniny poliestrowej

3* Zabrudzenie towarzyszącej tkaniny bawełnianej

Jak wynika z tabeli 2 wprowadzenie do cząsteczki barwnika ugrupowania benzoilosulfonamidowego znacznie podwyższa odporności wybarwień na sublimację. Dotyczy to również odporności wybarwień na sublimację w temperaturze 210°C. Jednakże barwniki z tym ugrupowaniem wymagają stosowania podczas procesów aplikacyjnych wyższej temperatury (140°-150°C), aby nie następowało osadzanie się barwników na powierzchni włókien poliestrowych.

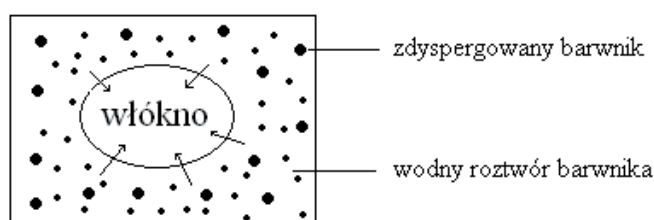
Barwienie włókien poliestrowych

Zwarta budowa włókna poliestrowego, mała zdolność do pęcznienia, odporność chemiczna oraz brak grup zdolnych do chemicznego wiązania barwnika

powodują trudności w procesie barwienia. Hydrofobowy charakter włókna, wysoka temperatura zeszklenia powoduje, że włókna poliestrowe można barwić barwnikami zawiesinowymi rozpuszczającymi się w amorficznym tworzywie włókna.

Maksymalna ilość barwnika zawiesinowego mogąca związać się z włóknem poliestrowym, czyli wartość nasycenia włókna zależy od temperatury stabilizacji, jakiej wyroby poliestrowe były poddawane przed barwieniem.

Proces barwienia polega na przenikaniu do wnętrza włókna hydrofobowego pojedynczych cząsteczek barwnika, mogących dyfundować w swobodnych przestrzeniach powstających w tworzywie włókna po przekroczeniu temperatury zeszklenia. Dzięki oddziaływaniu sił van der Waalsa i mostkom wodorowym tworzy się roztwór barwnika we włóknie



Rys.1 Mechanizm przejścia barwnika zawiesinowego do hydrofobowego włókna

Duża ilość barwnika tworzy zawiesinę krystaliczną w kąpeli farbiarskiej, a tylko mała jego ilość tworzy zawiesinę molekularną. Pojedyncze cząsteczki barwnika są adsorbowane na powierzchni włókna z wodnej zawiesiny barwnika, znajdującej się przy powierzchni włókna. Podczas gdy barwnik dyfunduje monocząsteczkowo z powierzchni do wnętrza włókna, cząsteczki barwnika z zawiesiny krystalicznej przechodzą w stan zawiesiny molekularnej. Szybkość tego przechodzenia zależy od wielkości cząsteczek barwnika zawiesinowego. Proces ten trwa, albo do wyczerpania kąpeli farbiarskiej, albo do momentu nasycenia włókna barwnikiem [7].

Zarówno szybkość, z jaką barwnik przechodzi ze stanu zawiesiny krystalicznej do zawiesiny molekularnej oraz szybkość dyfuzji barwnika w głąb włókna ma wpływ na przebieg i efekt barwienia. Na pierwszy z tych procesów wpływ mają właściwości stosowanej substancji barwnej, takie jak: jej rozpuszczalność w wodzie (wynosząca w podwyższonej temperaturze 5-50 mg/dm³), stopień rozdrobnienia oraz podatność na procesy aglomeracji, agregacji i rekrytalizacji. Na proces ten wpływa także obecność innych barwników, elektrolitów, dyspergatorów i innych składników kąpeli. Szybkość procesu dyfuzji barwnika w głąb włókna zależy od rozmiaru cząsteczki barwnika oraz od dostępności włókna, która rośnie ze wzrostem temperatury.

Sorpcja barwników zawiesinowych przez włókna poliestrowe ma przebieg liniowy i jest określana przez współczynnik podziału (K_N) barwnika między włókno

i kąpiel. Odpowiada on stosunkowi rozpuszczalności barwnika we włóknie (C_s) do rozpuszczalności barwnika w kąpeli (C_R) tzw. izoterma Ernsta.

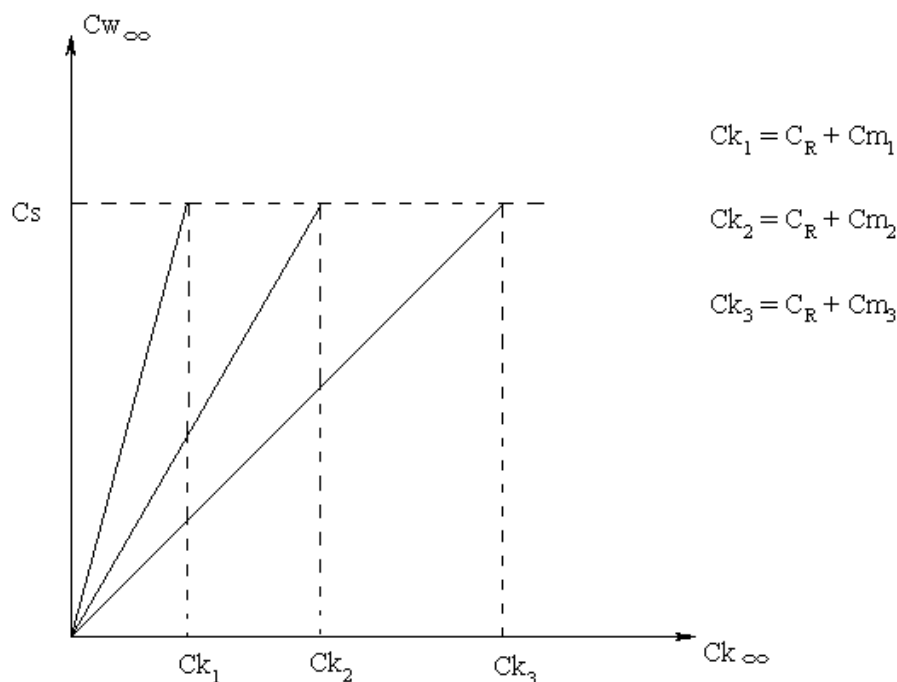
$$K_N = \frac{C_w}{C_K} = \frac{C_s}{C_R}$$

Na ogół współczynniki podziału barwników zawieszinowych do różnych typów włókien poliestrowych zawierają się w granicach 400-1500.

Dodatek dyspergatorów do kąpeli barwiącej powoduje uzyskanie trwałej zawiesiny, w której cząsteczki barwnika znajdują się w micelach dyspergatora. Ustala się równowaga pomiędzy stężeniem barwnika w micelach dyspergatora (C_m), stężeniem cząsteczek rozpuszczonych w kąpielach (C_R) i stężeniem barwnika we włóknie (C_w).



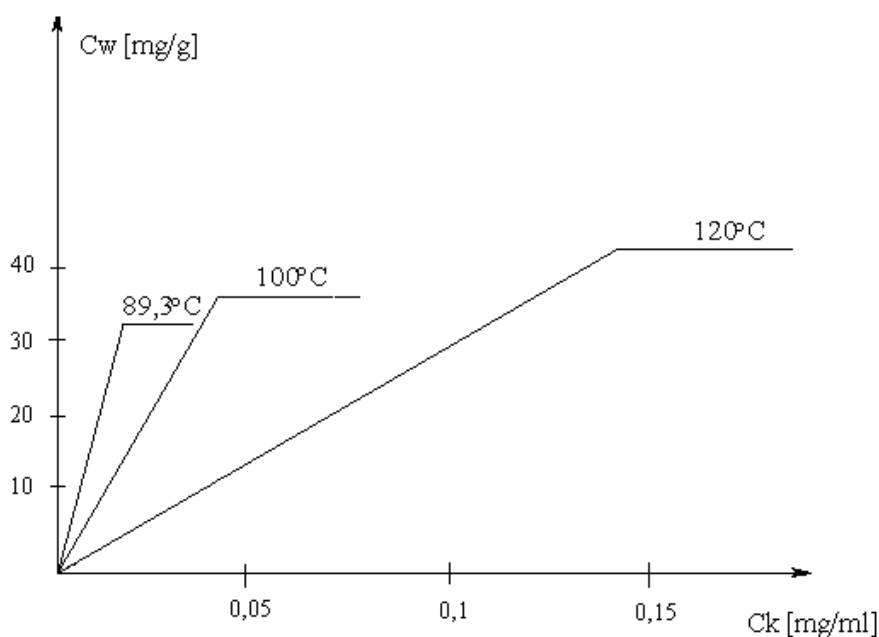
Im większe stężenie środka dyspergującego tym wyższe stężenie C_m , w równowadze ze stężeniem w kąpeli C_R i tym gorsze wykorzystanie barwnika.



Rys.2 Wpływ stężenia dyspergatorów na przebieg izoterm Nersta; C_s -nasycenie włókna, C_m - stężenie barwnika w micelach $C_{m_3} > C_{m_2} > C_{m_1}$.

Na wykresie (rys.2) przedstawiony jest przebieg izoterm dla różnych stężeń dyspergatora w kąpeli. Oś odciętych przedstawia stężenie barwnika w kąpeli (C_R), będące sumą zawartości barwnika w micelach dyspergatora (C_m) i w roztworze (C_R). Współczynnik podziału maleje wraz ze wzrostem stężenia dyspergatora.

Ze wzrostem temperatury procesu barwienia wartości nachylenia liniowego sorpcji (wartość współczynnika podziału Nersta) maleją a jednocześnie wartość nasycenia włókna barwnikiem rośnie. Wpływ temperatury na sorpcję 1-amino-4-hydroksyantrachinonu przedstawiono na rys.3



Rys.3 Wpływ temperatury na sorpcję 1-amino-4-hydroksyantrachinonu

Barwniki zawieszinowe można ze sobą mieszać w dowolnym stosunku, a handlowe produkty, głównie czernie, są mieszaniną często kilku indywidualnych chemicznych. Bardzo często niewielkie zmiany odcienia uzyskuje się przez niuansowanie innym barwnikiem. Składniki mieszaniny są adsorbowane przez włókna poliestrowe tak jak indywidualne barwniki. W obydwu przypadkach te same barwniki charakteryzują się zbliżonymi współczynnikami podziału oraz prawie identycznymi współczynnikami nasycenia włókien poliestrowych.

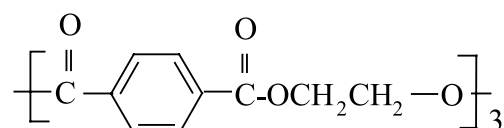
Barwienie włókna poliestrowego przeprowadza się za pomocą następujących metod:

1. metoda ciśnieniowa (HT)
2. barwienie z przenośnikiem
3. metoda Thermosol
4. metoda druku transferowego
5. barwienie w masie
6. barwienie w nadkrytycznym ditlenku węgla
7. specjalne metody barwienia

Metoda ciśnieniowa

W chwili obecnej jest to jedna z najpopularniejszych i najbardziej efektywnych metod barwienia włókien poliestrowych. W metodzie tej można uzyskać wybarwienia o bardzo wysokiej intensywności. Włókno poliestrowe barwi się w środowisku wodnym w temperaturze 130-135°C barwnikami zawieszinowymi przy pH 4.0-5.5 w ciągu 20-60 minut z dodatkiem dyspergatorów pod zwiększonym ciśnieniem. Jako dyspergatory stosuje się sole kwasów ligninosulfonowych oraz dyspergatory typu NNO. Barwniki wrażliwe na metale ciężkie barwi się w obecności

środków kompleksujących typu EDTA. Jest to metoda przyszłościowa ze względu na możliwość zwiększenia jej efektywności przez zwiększenie częstotliwości przepływu kąpeli przez włókno, zmianę krotności kąpeli oraz zmiany jakościowe stosowanych środków pomocniczych. Względy ekologiczne przemawiają za zmniejszeniem krotności kąpeli farbiarskich. Mniejsza krotność kąpeli zmniejsza ilość powstających ścieków, obniża koszty procesów aplikacji, gdyż mniejszą ilość kąpeli podgrzewa się i chłodzi. Zmniejszenie krotności kąpeli może jednak powodować obniżenie jakości wybarwień. Aby temu zapobiec, powszechnie zaczęto stosować kompozycje środków powierzchniowo-czynnych ułatwiające zachowanie dyspersji barwnika w kąpielach, poprawiające szybkości migracji barwników poprzez rozluźnienie struktury włókien poliestrowych, zapobiegające osadzaniu się cyklicznego trimeru na powierzchni włókna poliestrowego oraz osadzaniu się, głównie w trakcie chłodzenia, barwników zawieszinowych na powierzchni włókien. Cykliczny trimer jest zbudowany z trzech reszt kwasu tereftalowego i trzech reszt glikolu etylenowego, powstaje w trakcie syntezy politereftalanu etylu.



Trimer ten w procesach aplikacji w temperaturze 130-135°C przechodzi do roztworu. W czasie ochładzania kąpeli, w temperaturze 105°C wytrąca się, osadza na wyrobie włókienniczym i na ściankach barwiarki. Rozpuszczalność trimeru wynosi 0,5 mg/dm³ w kąpeli o temperaturze 100°C. Zjawiska osadzania się trimeru nie da się wyeliminować, można je jednak ograniczyć poprzez dodanie do kąpeli odpowiednich kompozycji dyspergatorów i środków pomocniczych utrzymujących cykliczny trimer w roztworze. Większość stosowanych niejonowych środków pomocniczych jest mieszaniną etoksylogowanych i protoksylogowanych alkoholi tłuszczowych, kwasów tłuszczowych, amidów kwasów tłuszczowych. Stosuje się również kompozycje niejonowych i anionowych środków powierzchniowo-czynnych. Niejonowe środki powierzchniowo-czynne w kąpielach barwiarskich z barwnikiem tworzą kompleksy typu barwnik-surfaktant. Bardzo często zastosowanie środków powierzchniowo-czynnych powoduje podwyższenie względnej siły wybarwień. W wielu przypadkach środki powierzchniowo-czynne zapobiegają agregacji barwników na włóknie. Stosowanie środków pomocniczych w procesach aplikacyjnych poprawia odporność wybarwień na tarcie suche i mokre, co pozwala często uniknąć obróbki redukująco-oczyszczającej wybarwionego włókna za pomocą hydrosulfitu w środowisku zasadowym.

Barwienie z przenośnikiem

Przenośniki, zwane też karierami, są związkami o małych cząsteczkach, używanymi w celu zwiększenia sorpcji barwnika przez włókno. Ze względu na budowę chemiczną podzielono je na następujące grupy:

- difenyl i jego pochodne,
- chloropochodne benzenu,
- estry kwasu salicylowego i benzoesowego.

Przenośniki obniżają temperaturę zeszklenia włókien poliestrowych, powodują osłabienie wiązań międzymolekularnych sąsiadujących ze sobą makrocząsteczek włókna, ułatwiając dyfuzję barwników zawieszonych w głąb włókna. Procesy aplikacji prowadzi się przy pH 5.0-5.5 w ciągu 30-60 minut w temperaturze 100-105°C. Wadą tej metody jest nieprzyjemny zapach przenośników, ich alergienność oraz obniżenie trwałości wybarwień na działanie światła. W chwili obecnej metoda ta nie posiada znaczenia użytkowego. Prawdopodobnie nastąpi jej renesans, bowiem trwają badania nad kompozycjami: wysokowrzących rozpuszczalników organicznych, emulgatorów anionowych i niejonowych oraz wody. Procesy aplikacji prowadzi się przy pH 5.0-5.5 w temperaturze 100-120°C w ciągu 60-120 minut. Tego typu środki pomocnicze polecane są do barwienia mieszanek poliestru z włóknami naturalnymi.

Metoda Thermosol

Metoda Thermosol jest procesem ciągłym barwienia wyrobów z włókien poliestrowych oraz mieszanek poliestru-celuloza. Składa się z czterech etapów:

1. napawania
2. suszenia
3. utrwalania
4. obróbki końcowej

Procesy napawania prowadzi się z wodnych kąpeli w obecności substancji przeciwpiennych. Do odpieniania nie mogą być stosowane odpieniacze silikonowe powodujące pogorszenie dyspersji barwników. Napawanie prowadzi się w kąpeli o pH 6-7. Dodatkowo w kąpeli znajdują się środki zagęszczające, głównie pochodne poliakrylowe, zapobiegające migracji barwników na powierzchni w procesach suszenia. Migracji zapobiegają również: wysokie ciśnienie podczas suszenia, niska temperatura i mała cyrkulacja powietrza. Podczas suszenia z włókna usuwa się wodę do wartości 20-30%. Temperatura i czas utrwalania zależy od urządzeń, w których prowadzi się proces, intensywności wybarwień oraz współczynników migracji barwników. Generalnie temperatura utrwalania wynosi 200-225°C, czas 15-60 sekund. W tej temperaturze barwniki sublimują i w monomolekularnej postaci dyfundują do wnętrza włókien. Obróbka końcowa to przede wszystkim procesy prania w celu usunięcia środków pomocniczych, ewentualnie obróbka redukująco-oczyszczająca.

Metoda druku transferowego

Praktycznie wszystkie syntetyczne włókna mogą być drukowane barwnikami zawieszonymi. Metoda polega na drukowaniu papieru transferowego przy

użyciu odpowiednich past drukarskich, a następnie nagrzewanie zadrukowanego papieru z przylegającym materiałem włókienniczym w temperaturze 190-200°C w ciągu 20-30 sekund. Odmianą tej metody jest bezpośrednie drukowanie na wyrobie z włókien poliestrowych pastą zawierającą barwnik zawieszinowy, a następnie na utrwalaniu barwnika na wyrobie poliestrowym. Utrwalanie barwnika przeprowadza się za pomocą następujących czynników grzejących:

- nasyconą parą wodną, w ciągu 30 minut, w temperaturze 102°C osiągając 30-50% wydajności kolorystycznej,
- nasyconą parą wodną pod ciśnieniem 0,25-0,4 MPa, w ciągu 30 minut, osiągając 100% wydajności kolorystycznej,
- przegrzaną parą wodną, w ciągu 7 minut, w temperaturze 175°C, 100% wydajności,
- suchym powietrzem w ciągu 40-60 sekund w temperaturze 200-220°C, 50-70% wydajności kolorystycznej.

Barwienie w nadkrytycznym CO₂

Jak wynika z danych literaturowych [8-11] barwienie włókien poliestrowych w ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym posiada wiele zalet. Do najważniejszych z nich można zaliczyć efekty proekologiczne dotyczące niestosowania w procesach barwienia wody, środków dyspergujących, środków pomocniczych, środków wyrównujących i środków regulujących pH. Według niektórych autorów nie jest wymagane poprocesowe redukcyjne czyszczenie wybarwionych wyrobów włókienniczych. Ditlenek węgla w stanie nadkrytycznym może być łatwo poddawany procesowi recyklingu. Ditlenek węgla w stanie nadkrytycznym rozpuszcza się częściowo we włóknie, przez co przyspiesza procesy dyfuzji barwników w głąb włókna. Jednakże, żeby uzyskać równomierne wybarwienie o dużej intensywności trzeba prowadzić procesy w temperaturze 150°C pod ciśnieniem 30 MPa. W tych warunkach uzyskuje się równomierne intensywne wybarwienie w stosunkowo krótkim czasie. Obniżenie temperatury sorpcji do wartości 80-100°C przedłuża czas barwienia do około 40 minut. Badanie przeprowadzone przez A.Safa i A.Ozcan wykazały, że procesy sorpcji barwników zawieszinowych do włókna poliestrowego w nadkrytycznym CO₂ można opisać izotermą Freundlicha

$$\ln C_w = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_R$$

gdzie: K_F i n stałe Frenndlicha.

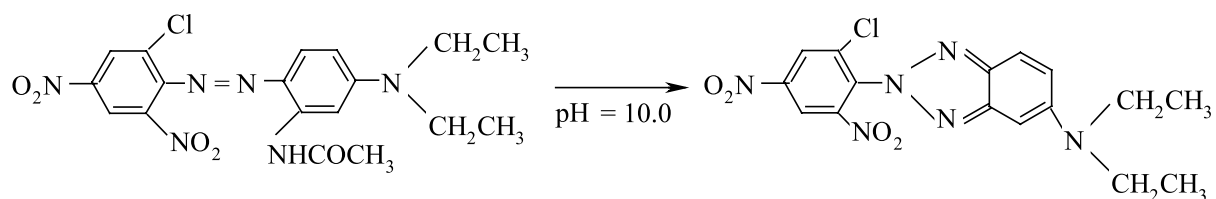
Procesy sorpcji barwników zawieszinowych do włókna poliestrowego w stanie nadkrytycznym CO₂, są podobne do procesów sorpcji barwników bezpośrednich do włókna celulozowego.

Na podstawie własnych badań nad barwieniem włókien poliestrowych w nadkrytycznym CO₂ stwierdzam, że w skali przemysłowej mogą wystąpić problemy związane z umyciem aparatury po każdym procesie barwienia.

Usunięcie barwnika ze ścian barwiarki wymaga stosowania rozpuszczalników organicznych.

Barwienie w środowisku alkalicznym

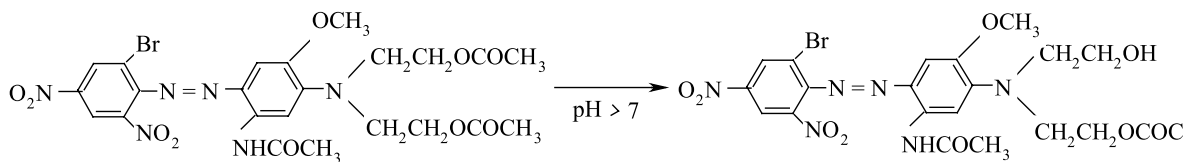
Barwienie włókien poliestrowych oraz składnika poliestrowego mieszanek polioester-celuloza można prowadzić w środowisku alkalicznym w temperaturze 130°C. Wydzielający się w trakcie procesów barwienia trimer kwasu tereftalowego i glikolu etylenowego jest hydrolizowany, w środowisku alkalicznym o pH 10.5, do glikolu etylenowego i kwasu tereftalowego. Barwienie rozpoczyna się przy pH 10.5, a następnie obniża się stopniowo pH do wartości 7.5. W tej metodzie można stosować barwniki zawieszinowe stabilne w środowisku alkalicznym. Środowisko alkaliczne w niekorzystny sposób wpływa na barwniki zawieszinowe powodując hydrolizę obecnych w nich niektórych grup funkcyjnych, takich jak: grupy estrowe, nitrylowe czy amidowe. Pogorszeniu ulega stopień dyspersji barwników. Bardzo często zmienia się struktura krystaliczna barwników na włóknie i w kąpeli, co w efekcie prowadzi do pogorszenia kolorystyki wybarwienia. Z przeprowadzonych przeze mnie badań wynika, że ugrupowanie acetamidowe ulega hydrolizie przy pH powyżej 10.0 z utworzeniem bezbarwnego benzotriazolu



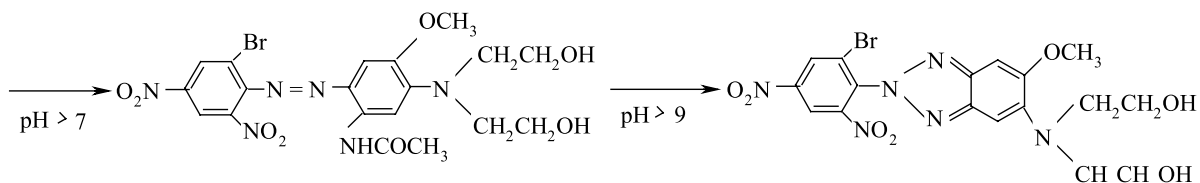
C.I. Disperse Violet 99

Równocześnie w środowisku alkalicznym barwnik ten rekrystalizuje tracąc dyspersję.

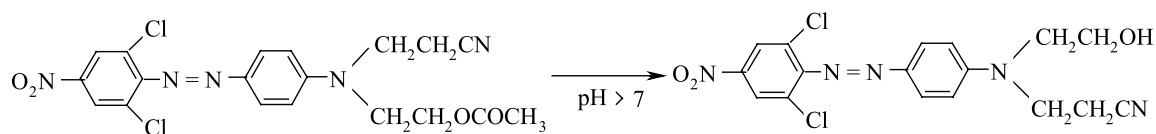
Podobnie przebiega reakcja dla innego barwnika w kąpielach alkalicznych i na wybarwionym włóknie poliestrowym.



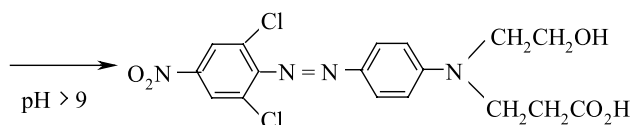
C.I. Disperse Blue 79



W C.I. Disperse Orange 30 hydroliza grupy cyjanowej w kąpeli zachodzi przy $\text{pH} > 9$.



C.I. Disperse Orange 30



Jednakże istnieje szereg barwników nie zawierających grup podatnych na hydrolizę. Najczęściej po procesie barwienia alkalicznego nie jest konieczna redukcja oczyszczająca.

Inne metody barwienia włókien poliestrowych nie posiadają praktycznego zastosowania. Do takich metod należą:

Barwienie w pianie

Wytwarza się pianę składającą się z wody, środków pomocniczych, barwników zawieszinowych i dyspergatorów. Proces prowadzi się w temperaturze $130-150^{\circ}\text{C}$ w środowisku słabo kwaśnym. Problemem jest równomierność wybarwień. Barwienie w pianie wymaga specjalnego przygotowania włókna oraz po procesie barwienia usunięcia barwnika z powierzchni włókna. W konsekwencji metoda ta jest o wiele droższa od standardowej metody HT.

Barwienie w powietrzu jako czynnika nośnym

Wytwarza się mgłę składającą się z wody będącej nośnikiem barwników i środków pomocniczych. Mgła jest transportowana przez włókno poliestrowe za pomocą gorącego powietrza. Włókna poliestrowe są nasyllane barwnikiem a następnie dogrzewane lub równocześnie nasyllane i dogrzewane.

Barwienie w parach barwników zawieszinowych

Wytworzone próżniowo pary barwników zawieszinowych lub też mieszaninę par barwnika i neutralnego gazu przepuszcza się przez włókna poliestrowe. Metoda nie znalazła zastosowania na skalę przemysłową.

Barwienie w rozpuszczalnikach organicznych

Jako medium barwiące stosowano chloroalkany. Aktualnie metoda nie jest stosowana ze względów ekologiczno-toksykologicznych.

Toksykologiczne i ekologiczne aspekty stosowania barwników zawieszinowych [4]

Stosowanie wszystkich substancji chemicznych wiąże się z pewnym ryzykiem. Muszą zdawać sobie z tego sprawę użytkownicy barwionych wyrobów włókienniczych. Stwierdzono alergiczne oddziaływanie wyrobów zabarwionych niektórymi barwnikami zawieszinowymi. Obserwowane przypadki alergii występowały głównie wtedy, gdy wybarwienia wykazywały niedostateczne odporności na czynniki mokre. W wyniku badań ustalono grupę ośmiu barwników zawieszinowych, których stosowanie do barwienia odzieży jest zabronione, ze względu na potencjalne ryzyko dla jego użytkowników.

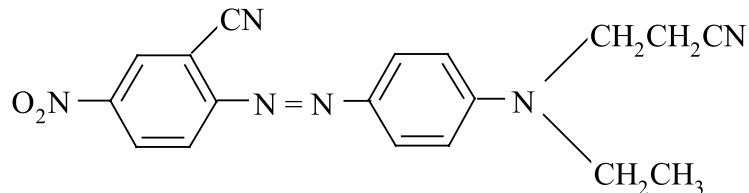
Kolejnym zagrożeniem ze strony barwników jest ich potencjalne działanie mutagenne i rakotwórcze, które wiąże się z właściwościami produktów ich metabolizmu w organizmie. Barwniki zawieszinowe, czyli związki rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych wykazują powinowactwo do tkanki tłuszczowej i ich degradacja metaboliczna przebiega poprzez różne etapy utleniania (C-hydroksylowanie, N-hydroksylowanie, dealkilowanie), przy czym wiązanie azowe pozostaje nienaruszone. Powstające w procesie produkty pośrednie mogą wykazywać zdolności łączenia się z cząsteczkami DNA i oddziaływać mutagenie.

Istotne zagrożenie stanowią również produkty fotorozkładu barwników zawieszinowych. Fotorozkład barwników katalizuje pot. Produktami fotorozkładu są produkty utleniania barwników zawieszinowych. Bardzo często powstają produkty o niezbadanych właściwościach alergennych, mutagennych czy też toksycznych.

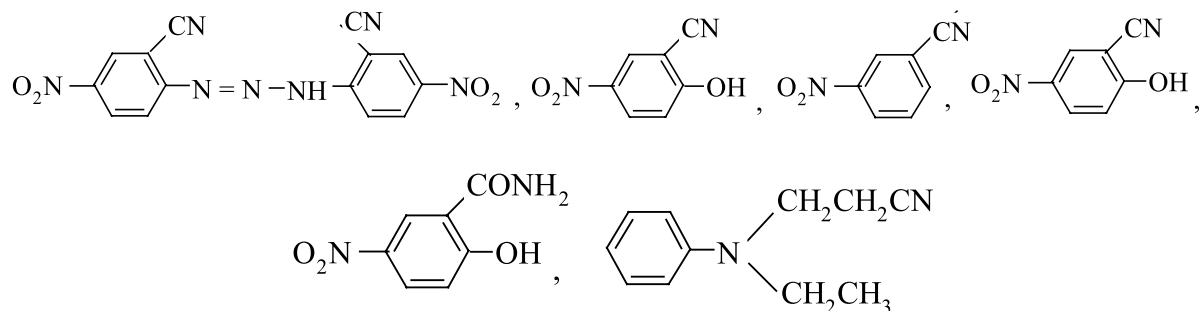
Istotnym zagrożeniem ekologicznym jest nieodpowiednie prowadzenie procesów syntezy azowych barwników zawieszinowych. Stosowane jako składniki czynne 4-nitroanilina, 2-cyjano-4-nitroanilina, 2-chloro-4-nitroanilina itp. aminy oraz aminy heterocykliczne, takie jak 2-aminotiofen, 2-aminotiazol-1,3 itp. należą do grupy trudnodiazujących się związków. Diazozwiązki tych amin są niestabilne w funkcji temperatury i pH środowiska. Procesy rozpadu diazozwiązków są katalizowane solami metali ciężkich. Jak wynika z własnych doświadczeń, w niektórych procesach uzyskuje się wydajność około 70% wyd. teoretycznej (np. podczas syntezy zawieszinowych barwników heterolitycznych). W większości przypadków zanieczyszczenia częściowo lub całkowicie zostają w produktach reakcji rozpuszczając się w nich. Ponadto nieudane partie są mieszane z partiami dobrymi. Decydują o tym względy ekonomiczno-ekologiczne. Brak odpadów obniża

koszty związane z ich utylizacją. Podczas diazowania amin aromatycznych jako produkty odpadowe mogą powstać związki diazoaminowe, fenole, nitrodiarylidy, związki arylnitrowe. Ponadto w barwnikach zawieszinowych mogą się znajdować nadmiary składników biernych.

Np. w barwniku C.I. Disperse Red 73



mogą się znajdować następujące zanieczyszczenia:



i wiele innych hydrofobowych związków.

Zanieczyszczenia jako związki hydrofobowe rozpuszczają się w tkance tłuszczowej będąc potencjalnym zagrożeniem dla zdrowia człowieka.

Literatura

1. *Textile Research Journal*, Vol. 79, No 3, 2008
2. S. M. Burkinshaw, *Chemical principles of synthetic fibre dyeing*, Blackie Academic and Professional, London 1995
3. J. Mielicki., *Zarys chemicznej obróbki wyrobów włókienniczych*, WNT Warszawa 1991
4. W.Czajkowski , *Nowoczesne barwniki dla włókiennictwa*, Monografie, Politechnika Łódzka 2006
5. H. Zollinger , *Color Chemistry*, VCH, Weinheim, New York' 2003, str.195
6. K. Hunger , *Industrial Dyes*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003, str.132
7. V. Kartaschoff , *Helv.Chim.Acta*, **8**(1925) 928
8. D.Knittel ,S. Dugal ,E. Schollmeyer., *Chemical Fibers International*, **47**(1997) 46-48
9. M.van der Kraan ,M.V.Cid ,G. F. Woerlee , *Journal of Supercritical Fluids*, **40** (2007) 470-486
10. E. Cadoni D.Maricca , A. Pines A., *Dyes and Pigments* **45** (2000) 75-79
11. A. Safa , A. Ozcan, *Journal of Supercritical Fluids*, **35** (2005) 133-19

Innowacyjne rozwiązania z Cellusoftem Combi

Dziś od menadżera fabryki oczekuje się, aby znalazł sposoby zmniejszenia całkowitych kosztów, jednocześnie utrzymując wysoką jakość i dotrzymując oczekiwanych terminów dostaw. Można to osiągnąć przez zapewnienie jak najkrótszego właściwego czasu procesu. Oznacza to, że trzeba rozumieć i ostrożnie kontrolować wszystkie parametry. Wiele czynników ma wpływ na jakość obrabianych tkanin. Są to między innymi: krotność kąpieli, koszty środków pomocniczych i barwników, praca itp. Nie można oczywiście pominąć kosztów wody używanej do procesów jak i ścieków.

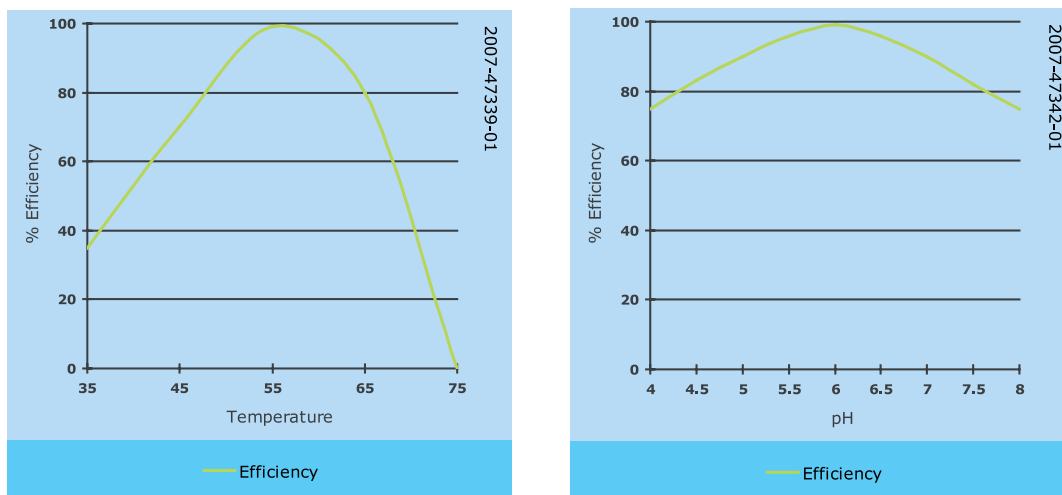
Podczas procesu barwienia jest bardzo ważne, aby zapewnić właściwe wybarwienie każdej partii produkcyjnej za pierwszym podejściem. Wiele czynników wpływa na jakość barwienia. Tradycyjnie, śladowe ilości nadtlenu wodoru muszą być usunięte przed barwieniem, aby nie wpływały negatywnie na barwnik reaktywny. Jeżeli biopolerowanie jest przeprowadzone przed barwieniem to wymaga to dwuetapowego procesu i jest wykonywane po wybielaniu a przed barwieniem. Oznacza to, że usunięcie nadtlenu wodoru następuje po procesie biopolerowania.

Cellusoft Combi jest opracowanym produktem enzymatycznym, który pozwala na jednoczesne usunięcie nadtlenu wodoru i biopolierowanie podczas jednego etapu. Tradycyjnie, proces tzw. Bleach Clean Up (usunięcie szczątkowych ilości nadtlenu wodoru) był przeprowadzany w kąpieli z neutralnym pH a biopolerowanie było wykonywane w średnio kwaśnym środowisku (pH 4,5–5,0). Zgodność tych tradycyjnych produktów była niewielka i dlatego te etapy musiały być przeprowadzane oddzielnie.

Cellusoft Combi pozwala fabrykom, które muszą przeprowadzać biopolerowanie na prowadzenie tych obu procesów jednocześnie w połączeniu z rozpoczęciem barwienia. Po prostu należy dostosować pH do wymagań technologii barwienia, tj. dodać 1-3% Cellusoftu Combi i kontynuować barwienie. Podczas procesu dodawania soli i barwienia Cellusoft Combi zagwarantuje całkowite usunięcie nadmiaru nadtlenu wodoru i zapewni rewelacyjny efekt

biopolerowania. Ta innowacja pozwoli zaoszczędzić fabrykom przynajmniej 100 minut na każdym wsadzie/partii i zaoszczędzić wodę oraz zdecydowanie zmniejszyć ilość ścieków.

Cellusoft Combi ma idealne profile pH i temperatury(patrz poniżej), które pozwalają połączyć go z procesem barwienia. Optymalna wydajność uzyskiwana jest przy pH 5-8 i temperaturze 50-60°C.



Rys.1. Profile pH i temperatury dla Cellusoftu Combi

Tabela 1. Typowe warunki procesu

Typ tkaniny	100% bawełna lub jej mieszanki
Maszyna	Jet lub podobne o dużej mechanice
Krotność kąpieli	1:4 – 1:20
pH	pH 5-8 (dla barwienia pH 6-7)
Temperatura	40-60°C
Dawka	1-3%
Czas procesu	30-60 minut
Inaktywacja	80°C przez 10 minut lub pH 10

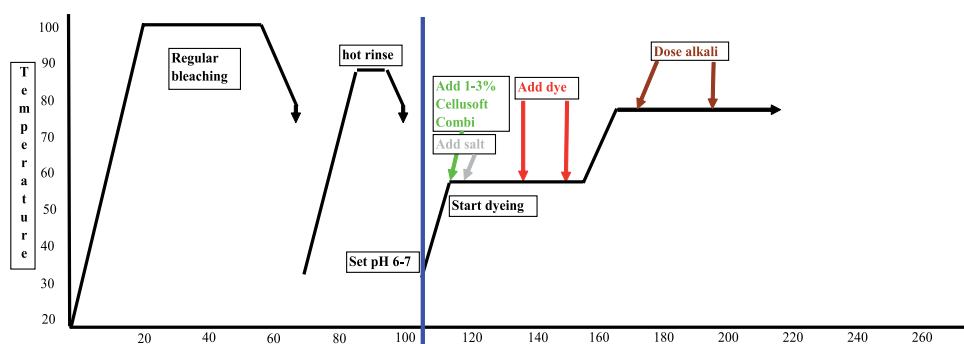
Istotne oszczędności czasu procesu: Oszczędności podczas obróbki, gdy używa się Cellusoft Combi są znaczne. Na wykresach poniżej można zobaczyć efekt różnych możliwości obróbki, gdy proces biopolerowania i usuwanie resztek wody utlenionej są przeprowadzane oddzielnie i gdy zastosujemy Cellusoft Combi. Jeżeli używamy Cellusoft Combi przed barwieniem, oszczędności czasu wyniosą przynajmniej 30 minut, zmniejszając całkowity czas obróbki barwionej partii i znacząco wzrośnie wydajność produkcji. Jeżeli Cellusoft Combi jest stosowany podczas procesu przygotowującego do barwienia oszczędności czasu mogą wynieść nawet 100 minut.

Kompleksowe badania zostały przeprowadzone w laboratorium Novozymes. W celu określenia wpływu Cellusoftu Combi na barwienie i soli zwykle używanych

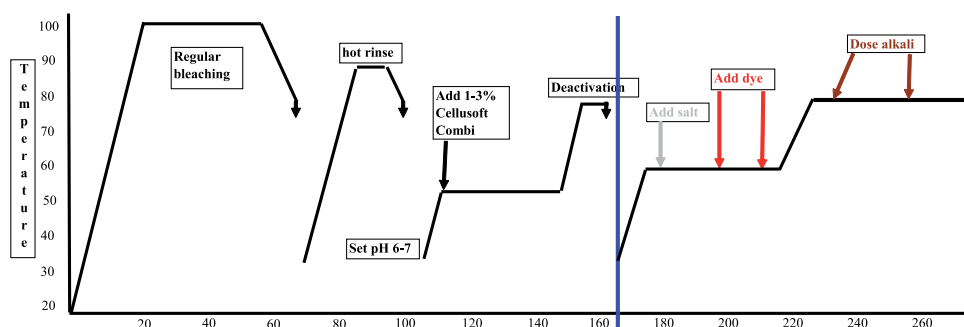
w tym procesie, które mają negatywny wpływ na biopolerowanie, dowiedziono, że zwykle kwaśne celulazy są wrażliwe na sole i tracą swoje właściwości bio-polerujące bardzo szybko. Te kwaśne celulazy pracują wydajnie w niskich pH (pH 4.5-5.5) i nie mogą być efektywnie stosowane w procesie przygotowującym do barwienia, gdzie generalnie kąpiel barwiąca ma pH 6-7

Cellusoft Combi pracuje w pH 5-8 i dlatego może być wykorzystywany w procesie przygotowującym do barwienia. Należy dodać, że Cellusoft Combi wykazuje bardzo małą wrażliwość na sole i nie jest wrażliwy na barwniki reaktywne i odwrotnie czyli barwniki reaktywne nie mają wpływu na Cellusoft Combi i dlatego nie obserwujemy żadnych negatywnych efektów procesu barwienia. Barwienie z Cellusoftem Combi daje bardzo dobrą powtarzalność koloru pomiędzy poszczególnymi partiami produkcyjnymi.

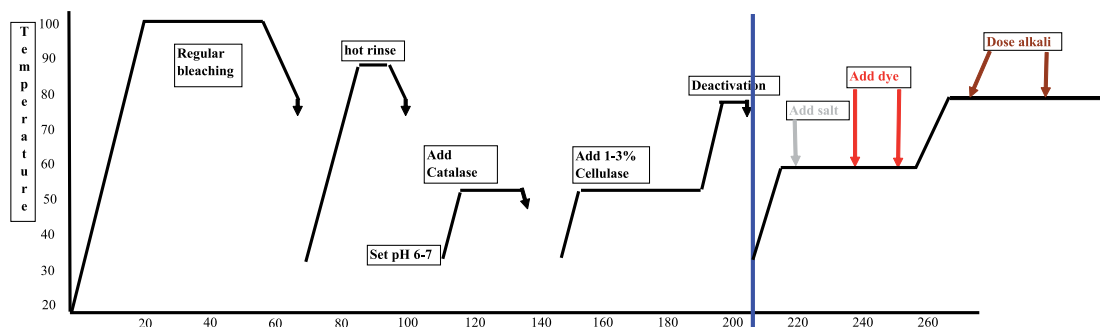
Istotne jest to, że uprzednio wykonywany proces biopolerowania można teraz pominąć. Proces ten można prowadzić razem z procesem barwienia jak ilustrują to niżej zamieszczone wykresy.



Processing profile when using Cellusoft Combi together with dyeing - total time: 110 minutes



Processing profile when using Cellusoft Combi - total time: 170 minutes



Processing profile when using a 2 step process with catalase and cellulase - total time: 210 minutes

ISBN 978-83-927176-0-7