

STOWARZYSZENIE POLSKICH CHEMIKÓW KOLORYSTÓW

FUNDACJA ROZWOJU POLSKIEJ KOLORYSTYKI

XXV SEMINARIUM

POLSKICH KOLORYSTÓW

TECHNOLOGIE WYKOŃCZALNICZE
BEZPIECZNE
DLA ŚRODOWISKA I ZDROWIA CZŁOWIEKA

TARNÓW

23.09.-26.09.2009 r.

Za treść i formę publikowanych referatów oraz prezentacji
odpowiedzialność ponoszą autorzy

Copyright© 2009 by Fundacja Rozwoju Polskiej Kolorystyki

Wszystkie prawa zastrzeżone

Wydawca: Fundacja Rozwoju Polskiej Kolorystyki

Plac Komuny Paryskiej 5a, 90-007 Łódź

Druk i oprawa:

Zakład Poligraficzny

90-734 Łódź, ul. Więckowskiego 43/45

tel.: (042) 633 33 57

ISBN 978-83-927176-1-4

KOMITET ORGANIZACYJNY XXV SEMINARIUM

Teresa Basińska

Włodzimierz Dominikowski

Bogumił Gajdzicki

Alicja Kawiorska

Stanisław Pruś

Rada Stowarzyszenia Polskich Chemików Kolorystów

Bogumił Gajdzicki – Prezes Stowarzyszenia Polskich Chemików Kolorystów

Teresa Basińska – członek Rady SPChK

Krystyna Chrzanowska – członek Rady SPChK

Wojciech Czajkowski – wiceprezes SPChK

Włodzimierz Dominikowski – członek Rady SPChK

Prezes Fundacji Rozwoju Polskiej Kolorystyki

Alicja Kawiorska – sekretarz SPChK

Edyta Matyjas-Zgondek – członek Rady SPChK

Stanisław Pruś – wiceprezes SPChK

Jadwiga Sójka-Ledakowicz – wiceprezes SPChK

Jerzy Szczeciński – skarbnik 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

Zastosowania modyfikacji wyładowaniami koronowymi do optymalizacji procesów chemicznej technologii wyrobów z włókien syntetycznych <i>prof. dr hab. Stefan Brzeiński, prof. dr hab. Stefan Połowiński, prof. dr hab. Marian Żenkiewicz, dr inż. Danuta Kowalczyk, mgr inż. Grażyna Malinowska, mgr inż. Stanisław Lutomirski</i>	6
Ekologiczne aspekty barwienia i drukowania wyrobów włókienniczych <i>Assoc. Prof. Miroslav Prasil, PhD.</i>	23
Wykończenia antybakteryjne poprawiające właściwości higieniczne wyrobów włókienniczych <i>Ing. Dominik Zimmermann, mgr inż. Elżbieta Duńska</i>	33
Rozwój środków barwiących dla włókiennictwa <i>prof. dr hab. Wojciech Czajkowski</i>	39
Eriofast – reaktywne barwniki do barwienia poliamidu <i>mgr inż. Marta Kucharska, inż. Łucja Wyrębska, mgr inż. Anna Kwiecień, mgr inż. Stanisław Gosławski</i>	52
Barwniki kwasowe do barwienia włókien poliamidowych <i>dr inż. Kazimierz Blus</i>	70
Postęp w technologii powlekania wyrobów włókienniczych <i>mgr inż. Tomasz Cieślak, mgr inż. Andrzej Zawadzki</i>	88
Na ile i komu potrzebna jest znajomość teorii procesów chemicznej obróbki włókna? <i>mgr inż. Zenon Grabarczyk</i>	102
Włókna polipropylenowe – właściwości i rozpoznanie możliwości barwienia kąpielowego <i>prof. dr hab. Tadeusz Wódka, dr inż. Bogumił Gajdzicki</i>	108
Spis referatów wygłoszonych w okresie ćwierćwiecza seminariów Polskich Chemików Kolorystów <i>dr inż. Bogumił Gajdzicki</i>	125
Funkcjonalizacja polimeru włóknotwórczego poprzez modyfikacje jego powierzchni <i>Prof. Dr. Eckhard Schollmeyer</i>	139

**Stefan Brzeziński^{a)}, Stefan Połowiński^{b)}, Marian Żenkiewicz^{c)},
Dorota Kowalczyk^{a)}, Grażyna Malinowska^{a)}, Stanisław Lutomirski^{d)}**

^{a)} Instytut Włókiennictwa w Łodzi, Zakład Naukowy Niekonwencjonalnych Technik i Wyrobów Włókienniczych; ^{b)} Uniwersytet Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy, ^{c)} Politechnika Łódzka, Katedra Chemii Fizycznej Polimerów; ^{d)} Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu.

Zastosowania modyfikacji wyładowaniami koronowymi do optymalizacji procesów chemicznej technologii wyrobów z włókien syntetycznych

The use of corona discharge modification for the optimization of the chemical technology of synthetic fiber fabrics

Abstract

Corona discharge as one of the forms of atmospheric plasma is a future pro-ecological alternative of many conventional wet treatment processes but it can also significantly assist in performing these processes. This is however conditioned by the adaptation of corona discharge characteristics to the properties of textiles being treated and the use of plasma under controlled, appropriately optimized process conditions to the expected results. To accomplish the aim of this study, there was designed and made a generator adapted to the needs of corona discharge treatment of textiles, equipped with special, original multi-segment electrodes that make it possible to obtain the expected high extent of fiber surface modification, and to maintain the fiber original strength properties at the same time.

The treatment of synthetic fiber fabrics with corona discharge by means of this generator under specified optimized process conditions, which allow one to provide the fibers under modification with an optimized unit energy of activation, results in both physical and chemical changes in the top layer of these fabrics and consequently causing a significant modification of the technological and performance properties of the fabrics. The changes in the basic surface properties of fabrics from three major types of synthetic fibers – polyester, polyamide and polypropylene fibers, taking place due to this modification, are presented in relation to three selected woven fabrics made from multi-filament continuous yarns. All in all, the preliminary modification of such woven fabrics with corona discharge and the resultant changes in surface properties results in the expected improvement in the technological and performance properties of the modified textiles, including first of all wettability, which exerts a positive influence on the conditions of applying various auxiliary agents or fiber dyeability, as well as considerable increase in the adhesion to various poly-

meric coats, quality improvement of laminate bonding, water-tightness of coated fabrics and fastness of pigment printed fabrics. Another important use of the energy of corona discharge for the activation of synthetic fiber top layer makes it possible to impart new performance properties to modified fabrics by the formation of activated functional nano-layers. The positive effects of the improvement in the technological and/or performance properties of textiles treated with corona discharge justify the usefulness of using this treatment as pro-ecological assistance in performing various fiber finishing processes, and in some application even as the alternative to conventional processes.

Under present conditions of growing water and energy shortage and increasing hazard to the environment and its protection costs, this pro-ecological aspect of the plasma processes is of paramount importance.

Streszczenie

Referat ten stanowi podsumowanie wyników badań, prowadzonych w okresie lat 2006-2009 w Zakładzie Naukowym Niekonwencjonalnych Technik i Wytrobów Włókienniczych Instytutu Włókiennictwa w Łodzi (d. Instytutu Inżynierii Materiałów Włókienniczych), w ramach kierowanego przez prof. Brzezińskiego Projektu Badawczego Rozwojowego nr 3 R08 035 01 „Zastosowanie wyładowań koronowych do trwałego uszlachetniania wyrobów z włókien syntetycznych”.

Ze względu na aktualność tematyki oraz – uzyskaną w wyniku badań - wiedzę o realnych szansach i ograniczeniach ewentualnego wdrożenia w polskich przedsiębiorstwach tej nowoczesnej i przyjaznej dla środowiska techniki, a także celowość jej rozpowszechnienia w środowisku polskich chemików i kolorystów włókienniczych, uznaliśmy za celowe zaprezentowanie rezultatów projektu, w odniesieniu do możliwych zastosowań użytkowych, na forum Seminarium. Ze względów technicznych, nie mogliśmy zamieścić w materiałach Seminarium bardzo licznych, w części kolorowych, zdjęć i rysunków. Zostaną one przedstawione w czasie prezentacji referatu.

Konwencjonalne procesy chemicznej technologii wyrobów włókienniczych mają w większości charakter obróbek powierzchniowych i przeprowadzane są głównie w środowisku wodnym. Procesy te są ogólnie wodo-, energo- i materiałochłonne, a nadto stwarzają poważne zagrożenia dla środowiska naturalnego. Źródłem tych zagrożeń są głównie ścieki poprodukcyjne o ogólnie wysokim ładunku trudno degradowalnych zanieczyszczeń. Z tych wszystkich względów, z uwagi na pogłębiający się deficyt wody i energii, a także szybki i znaczny wzrost kosztów tych mediów, jak również kosztów ochrony środowiska, od wielu lat prowadzone są badania ukierunkowane na opracowanie procesów alternatywnych do - obecnie stosowanych - technologii konwencjonalnych. Z samego założenia, procesy te powinny być bardziej przyjazne dla środowiska i ekonomiczne. Procesy takie powinny nadto zapewniać dobre właściwości użytkowe wyrobów. Wśród wielu różnych koncepcji nowych

technologii uszlachetniania wyrobów włókienniczych, jak barwienie czy druk sublimacyjny, druk cyfrowy czy barwienie w nadkrytycznym CO₂, szczególną pozycję zajmują technologie modyfikacji powierzchniowej w środowisku plazmy niskotemperaturowej [1-5].

Plazmę taką stanowi częściowo zjonizowany gaz, będący mieszaniną jonów, elektronów, neutronów, fotonów, wolnych rodników, metastabilnych form wzbudzonych atomów tego gazu oraz atomów i fragmentów cząsteczek elektrycznie obojętnych. Plazma ta ma temperaturę mniejszą niż 10⁴ K i jest generowana w komorze próżniowej pod wpływem szybkozmiennego pola elektromagnetycznego. Średnia temperatura, panująca w komorze, niewiele przewyższa temperaturę otoczenia. Energia pola elektromagnetycznego powoduje ruch elektronów i jonów, a tym samym zderzenia cząstek plazmy. Prowadzą one do powstawania cząstek chemicznie reaktywnych, głównie takich jak wolne rodniki i cząstki wzbudzone. Generowane w plaźmie cząstki energetyczne i fotony, silnie wzajemnie oddziałują z tworzywem warstwy wierzchniej substratu – włókien, głównie wg reakcji wolnorodnikowych. W wyniku tych oddziaływań następują istotne zmiany właściwości chemicznych i fizycznych warstwy wierzchniej włókien, przy czym wymieniane są cztery istotne uzyskiwane efekty, a to: oczyszczanie – usuwanie zanieczyszczeń, wytrawianie – zmiana topografii w skali mikro- i nanoskopowej, sieciowanie cząsteczek oraz modyfikacja chemicznej struktury warstwy. Każdy z wymienionych efektów zawsze występuje w wyniku obróbki plazmowej, lecz - w zależności od właściwości chemicznych substratu i składu atmosfery/środowiska wyładowań, konstrukcji reaktora i parametrów procesowych obróbki, jeden z wymienionych efektów uzyskuje znaczenie podstawowe [1-5].

Zmiany chemiczne następują w wyniku dysocjacji wiązań makrocząsteczek w warstwie wierzchniej polimeru przez cząstki plazmy, uderzające z wysoką energią kinetyczną w powierzchnie włókien wprowadzonych do międzyelektrodowej komory wyładowczej. Powoduje to dysocjację wiązań makrocząsteczek polimeru włóknotwórczego, a tym samym powstawanie w jego warstwie wierzchniej wysokoreaktywnych tlenowych ugrupowań chemicznych - jego utlenianie, a w rezultacie znaczny wzrost polarności powierzchni włókien i zwiększanie ich ujemnego ładunku. Ugrupowania te mogą reagować również z atomami i cząsteczkami różnych substancji nanoszonych celowo na powierzchnię tekstyliów w czasie ich modyfikowania. W rezultacie uzyskuje się możliwość odpowiednich funkcjonalizacji warstwy wierzchniej włókien, poprzez tworzenie związanych z nią chemicznie, a więc w sposób trwały, inkrustacji lub powłok. Powłoki te, których grubości nie przekraczają zazwyczaj 200 nm, nadają tekstyliom nowe właściwości, często lepsze od uzyskiwanych za pomocą konwencjonalnych sorpcyjnych procesów wykończalniczych [1,3-5].

Efektom fizycznym oddziaływań plazmy niskotemperaturowej, zależnym od warunków modyfikowania, są zmiany chropowatości powierzchni włókien, w skali mikro- i nanoskopowej, zachodzące głównie pod wpływem uderzających w nią elek-

tronów o dużej energii kinetycznej. Efektem tego są nano- lub mikrozmiiany warstwy wierzchniej włókien, polegające na jej utlenianiu i wytrawianiu (ablacji). Zmiany te zachodzą na ogół w warstwie cieńszej niż 100 nm i powodują bardzo znaczne rozwiniecie powierzchni właściwej włókien, bez niekorzystnego wpływu na ich właściwości mechaniczne [1,3-5]. Teoretycznie, modyfikacja powierzchni włókien w wyniku obróbki plazmowej, wykazuje wiele istotnych zalet, stanowiąc bardzo efektywną i bezpieczną technologicznie metodę obróbki materiałów włókienniczych.

Potencjalne korzyści wynikające z zastosowania techniki obróbki w środowisku plazmy niskotemperaturowej, w porównaniu do konwencjonalnych procesów obróbki chemicznej w środowisku wodnym, odnoszą się przede wszystkim do braku potrzeby zużycia wody, a więc i nie są źródłem szkodliwych ścieków oraz mniejszego zużycia energii elektrycznej, jak też całkowitego braku zużycia energii cieplnej. Z drugiej strony procesy plazmowe powodują modyfikację wyłącznie wierzchniej warstwy włókien, o grubości rzędu 100 nm, nie wpływając na właściwości tworzywa włókna, a zachodzące reakcje mają charakter kompleksowy i wielofunkcyjny i nie zostały dotychczas w pełni rozpoznane [1,3-5,15-26].

Przez długi czas duże nadzieje wiązano z plazmą niskotemperaturową, generowaną w warunkach niskiego ciśnienia (najczęściej w zakresie 0,1 - 1,0 hPa). Efektem badań prowadzonych od ponad 40 lat nad zastosowaniem tej tzw. plazmy niskociśnieniowej do uszlachetniania włókien i wyrobów są opracowania wielu nowych procesów technologicznych. Jednak, pomimo ogólnie dobrych wyników technologicznych, metody modyfikowania włókien/wyrobów za pomocą plazmy niskociśnieniowej nie znalazły szerszego zastosowania przemysłowego. Głównymi przyczynami tego stanu są duża energochłonność i mała wydajność tych metod oraz konieczność modyfikowania materiałów włókienniczych w specjalnych komorach, w warunkach niskiego ciśnienia, które przez cały czas modyfikowania musi być utrzymywane na stałym poziomie. Spełnienie tego ostatniego warunku jest kosztowne i trudne technicznie (duże zużycie energii elektrycznej przez pompy próżniowe, konieczność utrzymywania szczelności komory wyładowczej), szczególnie w przypadku tekstyliów, a więc materiałów o bardzo dużej porowatości i zawierających znaczne ilości powietrza. Ponadto uzyskiwanie odpowiednich efektów modyfikowania wymaga stosunkowo długiego czasu oddziaływania plazmy niskociśnieniowej, co praktycznie uniemożliwia stosowanie procesów ciągłych, na rzecz mało wydajnych procesów okresowych [1,3-5].

Przedstawione wyżej ograniczenia spowodowały, że mimo wieloletnich i nadal prowadzonych badań oraz angażowania znacznych środków finansowych, zarówno na badania, jak i opracowywanie prototypów aktywatorów i ich promocję, technika modyfikowania materiałów włókienniczych za pomocą plazmy niskociśnieniowej nie uzyskała większego znaczenia przemysłowego. W Europie, po 1995 roku, praktycz-

nie zaniechano prac wdrożeniowych w tym zakresie i brak jest przesłanek dla zmiany tej sytuacji [1,3-5,18,24].

Niepowodzenia w zakresie wdrożeń metod modyfikowania tekstyliów za pomocą plazmy niskociśnieniowej spowodowały znaczny wzrost zainteresowania techniką wyładowań niezupełnych, ale generowanych i aplikowanych w środowisku o ciśnieniu atmosferycznym, potocznie określanych jako plazma atmosferyczna. Podstawową odmianą takiej plazmy są wyładowania koronowe. Powstają one w przestrzeni międzyelektrodowej, w wyniku różnicy napięć między elektrodami wysokiego i niskiego napięcia, wynoszącej na ogół około 15 kV. W zdecydowanej większości urządzeń częstotliwość tego napięcia jest utrzymywana w granicach 20-100 kHz, a elektroda niskiego napięcia jest uziemiona. Plazma może być generowana zarówno w atmosferze powietrza, jak i różnych gazów aktywnych lub obojętnych, przy czym jej skład i mechanizm oddziaływania na powierzchnie polimerów, a więc i włókien, jest zbliżony do uzyskiwanych w przypadku plazmy niskociśnieniowej, generowanej w środowisku powietrza [1,3-5,15,18,24].

Modyfikowany materiał przemieszczany jest w przestrzeni międzyelektrodowej, przy czym znajduje się on na ogół w bezpośrednim kontakcie z elektrodą niskiego napięcia, niekiedy izolowaną. Pod wpływem zmiennego pola elektromagnetycznego, elektrony znajdujące się w przestrzeni międzyelektrodowej uzyskują energię kinetyczną wynoszącą średnio około 10 eV. Zderzają się one z cząsteczkami powietrza lub powietrza z domieszką innego gazu (np. He, Ar lub N), co powoduje powstawanie ozonu oraz tlenków azotu. Elektrony o energii kinetycznej większej niż energia dysocjacji wiązań makrocząsteczek warstwy wierzchniej modyfikowanego materiału polimerowego, uderzając w powierzchnię tego materiału, powodują fizyczną i chemiczną modyfikację jego warstwy wierzchniej. Uznaje się, że podstawowe mechanizmy modyfikowania warstwy wierzchniej materiałów polimerowych plazmą atmosferyczną - wyładowaniami koronowymi - są podobne jak w przypadku plazmy niskociśnieniowej [3,4,7,15,18].

Ze względu na swoją zdolność do modyfikowania warstwy wierzchniej polimerów w bardzo krótkim czasie rzędu ułamków sekund, co umożliwia prowadzenie tego procesu metodą ciągłą, wyładowania koronowe znalazły powszechne zastosowanie przemysłowe w procesach przygotowania folii polimerowych (głównie poliolefinowych) do drukowania, klejenia i laminowania. Pod wpływem tych wyładowań zwiększa się swobodna energia powierzchniowa tych folii oraz poprawia ich zwilżalność [3]. Te dobre wyniki były stymulatorem podjęcia prób zastosowania wyładowań koronowych do modyfikowania wyrobów włókienniczych, przede wszystkim z włókien syntetycznych, a więc wytwarzanych z takich samych polimerów, co folie polimerowe modyfikowane od dawna tą metodą. Zadanie to początkowo wydawało się stosunkowo proste, jednak przeprowadzane próby nie przynosiły pozytywnych rezultatów. Niepowodzenia te wynikały głównie z odmiennych właściwości folii po-

limerowych i materiałów włókienniczych, mimo że były one wytworzone z takich samych polimerów. Folie charakteryzują się powierzchnią gładką, zwartą i jednorodną, natomiast tekstylia mają powierzchnię niejednorodną i rozbudowaną oraz skomplikowaną strukturę przestrzenną materiału, którego charakterystyczną cechą jest wysoka makro- i mikroporowatość, co ma istotny wpływ na efekty oddziaływania wyładowań koronowych [3,4,7-10]. W odróżnieniu od warunków oddziaływania plazmy na powierzchnię folii polimerowych, w przypadku tekstyliów, energia wyładowań ulega dużemu rozproszeniu w wysokoporowatej rozbudowanej strukturze materiału włókienniczego.

Rezultatem tego jest konieczność stosowania znacznie większych wartości tzw. jednostkowej energii aktywacji E_j , niż podczas modyfikacji powierzchniowej folii. Jednakże, w miarę zwiększania mocy wyładowań, co warunkuje odpowiednie zwiększenie E_j , równocześnie następuje wzrost nierównomierności wyładowań oraz pojawiają się wyładowania snopiastych - kanałów plazmy, potocznie określanych jako strimery, które powodują miejscowe uszkodzenia termiczne - poddawanych obróbce plazmowej - wyrobów [3,4,7].

Występuje tu więc swoista sprzeczność, przy ustalaniu warunków procesu plazmowania wyładowaniami koronowymi. Sprzeczność ta jest powodowana dążeniem do jednoczesnego spełnienia dwóch przeciwstawnych warunków: - z jednej strony - konieczności doprowadzania wysokiej energii aktywacji E_j , warunkującej uzyskiwanie oczekiwanych rezultatów modyfikacji, co wymaga stosowania wysokiej mocy generowanych wyładowań, a z drugiej strony - konieczności wyeliminowania występowania niszczących strimerów i zapewnienia możliwie najwyższej równomierności wyładowań, a tym samym uniknięcia niebezpieczeństwa miejscowych uszkodzeń poddawanych obróbce materiałów.

Głównie z tego względu modyfikowanie tekstyliów metodą wyładowań koronowych napotykało na duże trudności.

Przedstawione wyżej ograniczenia spowodowały, że w wielu ośrodkach, zarówno europejskich, jak i amerykańskich czy azjatyckich, podjęto badania ukierunkowane na określenie takich warunków generowania wyładowań koronowych, które umożliwiałyby uzyskiwanie ich większej równomierności i oczekiwanej efektywności modyfikacji warstwy wierzchniej materiałów polimerowych, a jednocześnie nie powodowały uszkodzeń tych materiałów. Wynikiem tych badań były opracowania różnych odmian wyładowań niezupełnych – koronowych - takich, jak np. dielektryczne wyładowania barierowe, dyfuzyjne wyładowania barierowe oraz dielektryczne wyładowania barierowe z nadmuchem plazmy lub reaktywnych gazów, jak też wyładowania jarzeniowe w środowisku atmosferycznym, stanowiące alternatywne źródło jednorodnej plazmy niskotemperaturowej. Wyładowania te mogą być generowane zarówno w powietrzu, jak też w różnych gazach, głównie w helu, argonie lub azocie, a przede wszystkim w mieszaninach powietrza z tymi gazami. Ogólnie, charakteryzują się one większą równomiernością od typowych wyładowań koronowych

i brakiem strimerów o dużej mocy, powodujących uszkodzenia termiczne wyrobów włókienniczych. W celu uzyskania tego typu wyładowań skonstruowano nowe typy elektrod wyładowczych, jak np. elektrody pokrywane izolacją ceramiczną czy zataplane w bloku ceramicznym, a także opracowano i zbudowano prototypy nowych konstrukcji aktywatorów. Takie prototypowe urządzenia są oferowane przez kilka wyspecjalizowanych firm, jednakże ze względu na skomplikowanie konstrukcji, a zwłaszcza techniczne trudności wykonawcze specjalnych elektrod, aktywatory takie są bardzo kosztowne. Ponadto, brak jest odpowiednich wiarygodnych analiz określających rzeczywiste możliwości i ograniczenia techniki obróbki różnymi rodzajami plazmy atmosferycznej w zastosowaniach włókienniczych [1,3-5,14-25,32-35]. Sytuacja ta istotnie ogranicza zainteresowanie przedsiębiorstw i powoduje, że potencjalnie efektywna, ekonomiczna i przyjazna dla środowiska, technika obróbki tekstyliów w środowisku plazmy atmosferycznej dotychczas nie została wprowadzona na skalę produkcyjną w światowym przemyśle włókienniczym [4].

W tej sytuacji, w Zakładzie Naukowym Niekonwencjonalnych Technik i Wyrobów Włókienniczych Instytutu Włókiennictwa (dawniej Instytucie Inżynierii Materiałów Włókienniczych) w Łodzi, w ramach Projektu Badawczego Rozwojowego PBR nr 3 R08 035 01 „Zastosowanie wyładowań koronowych do trwałego uszlachetniania wyrobów z włókien syntetycznych”, zostały podjęte badania mające dwa podstawowe cele:

- I. Zaprojektowanie i wykonanie aparatury badawczej, umożliwiającej prowadzenie całości badań o charakterze technologicznym - aktywatora generującego i aplikującego wyładowania koronowe o określonej charakterystyce. Założenie to wynikało z dwóch względów, a to wysokich kosztów zakupu odpowiedniego aktywatora laboratoryjnego u wyspecjalizowanego producenta, a przede wszystkim z powodowanego takim zakupem oparcia całości badań technologicznych na konstrukcji aktywatora generującego określony rodzaj wyładowań, np. typu dielektrycznych wyładowań barierowych (DBD). Takie postępowanie, eliminowałoby jednak możliwość opracowania własnej konstrukcji, stwarzającej szansę jej wykorzystania dla projektowania krajowych aktywatorów przemysłowych, dostosowywanych do lokalnych potrzeb zainteresowanych przedsiębiorstw, a także po prostu tańszych.
Ma to zasadnicze znaczenie dla przyszłych działań wdrożeniowych w polskim przemyśle włókienniczym w sytuacji, gdy poziom kosztów zakupu – stale jeszcze prototypowych aktywatorów zagranicznych – istotnie przekracza gotowość do podejmowania ryzyka inwestycyjnego i możliwości finansowe znanych nam i potencjalnie zainteresowanych projektem - przedsiębiorstw.
- II. Realizacja obszernego programu badań technologicznych, ukierunkowanych na ustalenie rzeczywistych możliwości i ograniczeń zastosowania obróbki wyładowaniami koronowymi do celów trwałego uszlachetniania wyrobów

z włókien syntetycznych – PET, PA6 oraz PP i szans zastosowań tej nowoczesnej i proekologicznej techniki w warunkach przemysłowych.

W wyniku realizacji PBR, na podstawie analizy literaturowej stanu wiedzy i techniki oraz własnych doświadczeń i wyników badań wstępnych, opracowano założenia konstrukcyjne prototypowego laboratoryjnego aktywatora wyładowaniami koronowymi, przystosowanego do obróbki płaskich tekstyliów. Aktywator ten, skonstruowany przez członków zespołu realizatorskiego PBR - prof. M. Żenkiewicza oraz inż. S. Lutomirskiego, został zbudowany w Instytucie Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników (IIMPiB) w Toruniu, dawnym I.P.T.Szt. METALCHEM.

Z zastosowaniem tego aktywatora podjęto badania, mające na celu poznanie mechanizmu i podstawowych parametrów samego procesu modyfikacji wyładowaniami koronowymi oraz określenie wpływu wyładowań, generowanych i aplikowanych w różnych warunkach procesowych, na zmiany właściwości powierzchniowych włókien i wyrobów włókienniczych z trzech rodzajów włókien – PET, PA6 oraz PP. Na podstawie wyników tych badań dokonywano licznych sukcesywnych zmian w konstrukcji elektrod oraz całego aktywatora laboratoryjnego, a w rezultacie zaprojektowano i wykonano, również w IIMPiB, prototypowy aktywator doświadczalny, wyposażony w cztery zespoły oryginalnych elektrod wielosegmentowych, przystosowany do obróbki wyładowaniami koronowymi, metodą ciągłą, płaskich wyrobów włókienniczych, o szerokości do 50 cm, w różnicowanych w szerokim zakresie i kontrolowanych warunkach procesowych [6].

Konstrukcja tego aktywatora zostanie bliżej przedstawiona w czasie prezentacji. Aktywator ten stał się podstawowym narzędziem badawczym, przy czym jego podstawową zaletą jest prowadzenie procesu modyfikacji w warunkach zbliżonych do rzeczywistych warunków przemysłowych, co ma zasadnicze pozytywne znaczenie dla wiarygodności i praktycznej przydatności uzyskiwanych wyników badań, a w rezultacie i ich perspektyw wdrożeniowych.

Na zmiany zachodzące w warstwie wierzchniej włókien/wyrobów pod wpływem wyładowań koronowych zasadniczy wpływ mają następujące czynniki [3,4,6,7]:

- warunki procesu, a w tym: jednostkowa energia modyfikowania (E_j) (tzn. energia wyładowań przypadająca na jednostkę powierzchni modyfikowanego wyrobu włókienniczego), czas oddziaływania wyładowań oraz częstotliwość napięcia przykładanego do elektrod [3,6,7]; wartość E_j oblicza się na podstawie wzoru:

$$E_j = \frac{P_x B \times 60}{LA} \times 10^{-4} \left[\frac{J}{cm^2} \right]$$

przy czym : P oznacza maksymalną wykorzystywaną moc generatora (2100 W),
A – prędkość przesuwu wstęgi tkaniny przez szczelinę międzyelektrodową,

B – wykorzystywanie maksymalnej mocy wyładowań w %, a L – długość elektrody w cm;

- właściwości modyfikowanego WMP, w tym rodzaj polimeru i stopień jego krystaliczności;
- odległość między elektrodami wyładowczymi (szczelina międzyelektrodowa) wpływająca istotnie na wartość napięcia, przy którym rozpoczyna się proces powstawania plazmy, równomierność wyładowań i na ilość powstającego ozonu;
- właściwości gazu, w którym zachodzą wyładowania koronowe i zawartość w nim cząsteczek wody, mającej wpływ na powstawanie grup OH biorących udział w reakcjach zachodzących w warstwie wierzchniej modyfikowanego wyrobu włókienniczego;
- cechy konstrukcyjne urządzenia do wyładowań koronowych.

Jak to już wyżej przedstawiono, w przypadku wyładowań koronowych występuje bardzo istotny problem sprzeczności między koniecznością stosowania dużej mocy wyładowań koronowych - doprowadzania do modyfikowanego wyrobu dużej jednostkowej energii aktywacji - niezbędnej dla uzyskania oczekiwanego stopnia modyfikacji włókien/wyrobów, a jednoczesnego zapewnienia możliwie dużej równomierności tych wyładowań i eliminacji występowania szkodliwych strimerów.

Problem ten rozwiązaliśmy, opracowując oryginalny system dzielenia wymaganej do modyfikacji dawki energii wyładowań koronowych, której skwantyfikowaną miarą jest E_j , na szereg – „n” – cząstkowych dawek energii E_{jn} , których łączne oddziaływanie na włókno/wyrób zapewnia uzyskiwanie oczekiwanego poziomu ich modyfikacji plazmowej

$$E_j = n * E_{jn}$$

Jednocześnie takie "składowe" dawki energii wyładowań są na tyle niskie, że zapewniają niezbędną równomierność wyładowań oraz eliminację występowania strimerów.

Na podstawie przedstawionej koncepcji została skonstruowana oryginalna elektroda wielostrzowa/ wielosegmentowa, a wyniki przeprowadzonych badań potwierdziły jej skuteczność. Elektrody takie zostały zastosowane w zbudowanym prototypowym aktywatorze doświadczalnym [6,7].

Jak to już przedstawiono, aktywator ten stanowił podstawowe narzędzie w realizacji całego programu badawczego PBR.

Celem zapewnienia porównywalności wyników, w prowadzonych badaniach zastosowano zunifikowane rodzaje tkanin o charakterystyce przedstawionej w Tabl.1.[10].

Tabl. 1. Charakterystyka tkanin użytych do przeprowadzonych badań

Lp.	Rodzaj włókien (polimeru)	Osnowa		Wątek		Masa pow. tkan. g/m ²	Sposób przygotowania tkaniny do aktywacji
		Charakter przędzy	Liczność nitek/10 cm	Charakter przędzy	Liczność nitek/10cm		
1	PET	84 dtex f48 bezskrętowy szepiany punktowo	390	150 dtex f216 bezskrętowy	320	79	pranie, stabil. termiczna 20s. 190°C
2	PA6	72 dtex f17	380	160 dtex f144	310	81	pranie, stabil. termiczna 20s. 185°C
3	PP	84 dtex f33	460	84 dtex f33	330	72	pranie

Do badań fizycznych i chemicznych zmian właściwości powierzchniowych włókien i tkanin, uzyskiwanych w wyniku modyfikacji wyładowaniami koronowymi, stosowano nowoczesne metody badawcze, w tym: tensjometryczne badania kąta zwilżania i swobodnej energii powierzchniowej, badania zwilżalności techniką mikroskopii optycznej z analizą obrazu, badania topografii warstwy wierzchniej techniką skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM – badania w skali mikro) oraz, mikroskopii sił atomowych (AFM - badania w skali nanoskopowej), oznaczania ładunku elektrycznego na powierzchni tkaniny metodą PCD (Partical Charge Detector). W celu oceny zmian budowy chemicznej warstwy wierzchniej, ustalenia stopnia jej utlenienia, polarności i rodzaju wykształczanych grup chemicznych stosowano spektroskopię w podczerwieni (FTIR), spektroskopię fotoelektronową (XPS), mikroanalizę rentgenowską (EDX), analizę chemiczną oraz kolorymetryczną zawartości grup kwasowych. Ponadto badano zwilżalność i hydrofilowość tkanin metodą pomiaru włoskowatości oraz wytrzymałość tkanin na rozciąganie metodą dynamometryczną [7-10,27,28].

W odniesieniu do badania właściwości wyrobów aktywowanych – powlekanych wodoszczelnie, laminowanych oraz drukowanych techniką pigmentową, stosowano odpowiednio: - badania wodoszczelności metodą hydrostatyczną, zarówno wyrobów nowych, jak i po wielokrotnych praniach użytkowych [30,31], - badania siły rozwarstwiania laminatów [29] oraz - badanie odporności użytkowych wydruków pigmentowych, głównie na tarcie, w tym przede wszystkim, najostrzejszą znaną, metodą firmy BASF prania we wrzeniu z następującym szczotkowaniem, przy czym miarą odporności jest zmiana intensywności zabarwienia próbki [2,10,36]. We wszystkich badaniach stosowano przede wszystkim metody znormalizowane, a w przypadkach ich braku – metody zalecane przez producentów barwników lub środków pomocniczych oraz własne procedury badawcze.

W wyniku badań stwierdzono, że celem uzyskiwania najkorzystniejszych rezultatów aktywacji, konieczne jest dostosowywanie warunków procesowych obróbki wyładowaniami koronowymi do charakterystyki wyrobów – rodzaju włókien, struktury przędz i samych wyrobów płaskich, charakterystyki używanego aktywatora oraz oczekiwanych technologicznych efektów obróbki. Warunki te należy każdorazowo ustalać przy zmianie asortymentu modyfikowanych wyrobów, co wymaga odpowiedniego doświadczenia.

W rezultacie badań ustalono pojęcie tzw. zoptymalizowanej jednostkowej energii aktywacji $E_{j\ opt}$ i sposób jej ustalania. Pod tym określeniem należy rozumieć maksymalną dawkę energii aktywacji dostarczanej na jednostkę powierzchni np. tkaniny, powodującej w określonych warunkach (rodzaj włókien, przędz, tkanin, charakterystyka aktywatora) uzyskiwanie najwyższego osiągalnego stopnia modyfikacji powierzchniowej włókien, przy jednoczesnym wykluczeniu występowania ich uszkodzeń termicznych – obniżenia wskaźników wytrzymałościowych np. tkanin [10].

$E_{j\ opt}$ jest więc wskaźnikiem o charakterze względnym, zależnym zarówno od charakterystyki wyrobów poddawanych aktywacji, jak charakterystyki aktywatora oraz celu technologicznego stosowania aktywacji wyładowaniami koronowymi i oczekiwanego efektu użytkowego.

Nie we wszystkich przypadkach modyfikacji tkanin konieczne jest prowadzenie procesu przy doprowadzaniu do tkaniny $E_{j\ opt}$, a często wystarczy jej zmniejszona dawka, jak np. przy stosowaniu aktywacji celem poprawy właściwości zwilżalności wyrobów z włókien syntetycznych, w szczególności PP.

W każdym jednak przypadku konieczne jest przeprowadzenie odpowiednich prób wstępnych i ustalenie - niezbędnej dla określonego rodzaju tkaniny i przewidywanego celu technologicznego - dawki E_j . Postępowanie takie stwarza ponadto możliwość istotnego zmniejszenia zużycia energii elektrycznej oraz zwiększenia stopnia wykorzystania aktywatora, a w rezultacie określonych korzyści ekonomicznych.

Zoptymalizowane (dla badanych rodzajów tkanin oraz charakterystyki aktywatora doświadczalnego) dawki jednostkowej energii aktywacji E_j i uzyskiwane w tych warunkach wartości wskaźników określających właściwości powierzchniowe badanych włókien/ tkanin, przedstawiono w Tabl. 2.

Tabl.2. Właściwości powierzchniowe tkanin z włókien PET, PA6 oraz PP aktywowanych wyładowaniami koronowymi w zoptymalizowanych warunkach procesowych [10].

Rodzaj Tkaniny	Jednostk. Energia aktywacji [J/cm ²]	wybrane właściwości powierzchniowe tkanin									
		swobodna energia powierzchniowa [J/cm ²]		stopień zwilżalności/ włośkowatość [cm]		kąt zwilżania wodą [deg]		zawartość grup kwasowych [mol/g]		stosunek O/C met. EDX	
		przed aktyw.	po aktyw.	przed aktyw.	po aktyw.	przed aktyw.	po aktyw.	przed aktyw.	po aktyw.	przed aktyw.	po aktyw.
PET	75,6	38,45	48,16	5,45	10,65	63,35	51,03	0	1,7*10 ⁻⁵	0,7588	0,7915
PA6	18,9	41,79	45,02	5,05	8,7	60,00	56,92	0	2,81*10 ⁻⁵	0,3112	0,3440
PP	22,68	43,45	73,50	0,1	7,1	112,07	13,40	0	1,94*10 ⁻⁵	0,0808	0,1748

W rezultacie oddziaływania wyładowań koronowych w ustalonych zoptymalizowanych warunkach, nastąpiły również istotne zmiany mikro- i nanotopografii warstwy wierzchniej włókien w aktywowanych tkaninach, co przedstawiono na zdjęciach SEM oraz AFM.

Zdjęcia te zostaną przedstawione w prezentacji referatu.

W wyniku badań ustalono, że w przypadku obróbki płaskich wyrobów włókienniczych z objętych projektem rodzajów włókien syntetycznych, obróbkę wyładowaniami koronowymi najkorzystniej jest prowadzić jako proces obróbki wstępnej. Stąd też, we wszystkich dalej przedstawianych procesach czy technologiach, obróbka wyładowaniami koronowymi (o różnej jednostkowej energii aktywacji E_j) prowadzona była jako proces obróbki wstępnej, przed np. powlekaniem, laminowaniem, drukowaniem, napawaniem czy barwieniem.

W rezultacie prowadzonych badań opracowano szereg procesów technologicznych uszlachetniania wyrobów włókienniczych - tkanin PET, PA6 i PP, z zastosowaniem wstępnej obróbki wyładowaniami koronowymi, generowanych przez skonstruowany w ramach projektu aktywator, w których obróbka ta powoduje istotną poprawę jakości wyrobów w porównaniu do technologii konwencjonalnych, tzn. realizowanych z zastosowaniem tkanin nieaktywowanych, a mianowicie:

- bardzo dużą poprawę zwilżalności tkanin ze wszystkich rodzajów włókien w wyniku aktywacji, ocenianą poprzez wzrost kapilarności; poprawa ta jest szczególnie duża w przypadku najtrudniej zwilżających się tkanin z włókien PP [7,10].
- wytwarzanie materiałów powłokowych – wodoszczelne materiały powlekane, - uzyskano istotną poprawę jakości wyrobów - ponad dwukrotne pod-

wyższenie wodoszczelności zarówno materiałów nowych, jak i po 5-krotnym praniu użytkowym [10,12,13].

- wytwarzanie włókienno-tworzywowych warstwowych materiałów łączonych – laminatów, - uzyskano istotną poprawę jakości wyrobów, prawie dwukrotne zwiększenie siły rozwarstwiania materiałów [10,11,13].
- drukowanie pigmentowe - uzyskano istotną poprawę odporności wydruków na ścieranie wg bardzo ostrego testu BASF; poprawa ta jest relatywnie niewielka w przypadku tkanin PET, na których wydruki wykazują stosunkowo dobre rezultaty również bez wstępnej obróbki wyładowaniami koronowymi, bardzo wyraźna w przypadku wydruków na tkaninie PA6, a ogromna – w przypadku wydruków na tkaninie PP; w tym ostatnim przypadku, obróbka taka w ogóle umożliwia uzyskiwanie tkanin drukowanych o wartości użytkowej [10].
- realne możliwości otrzymania funkcjonalizowanych nanopowłok polimerowych z zastosowaniem metody „layer-by-layer” na tkaninach wstępnie aktywowanych; uzyskiwane stopnie aktywacji warstwy wierzchniej włókien umożliwiały związanie pierwszej - naszczepianej - nanopowłoki w stopniu analogicznym do osiąganego przy stosowaniu innych znanych metod aktywacji chemicznej lub radiacyjnej [8].
- jak to wykazały wyniki odpowiednich badań - uzyskane korzystne zmiany właściwości powierzchniowych tkanin PET, PA6 i PP uzyskiwane w wyniku ich obróbki wyładowaniami koronowymi w ustalonych zoptymalizowanych warunkach procesowych, wykazują dobrą stabilność w czasie składowania tkanin; cecha ta ma istotne pozytywne znaczenie dla możliwości zastosowań przemysłowych tej innowacyjnej techniki obróbki [10].

Uzyskane wyniki zostaną bliżej przedstawione w czasie prezentacji referatu.

Rozpatrując wyniki badań należy wziąć pod uwagę:

- ogromne znaczenie – praktycznie w całym obszarze uszlachetniania (wykończenia) oraz zastosowań użytkowych w odniesieniu do wielkiej grupy wyrobów z włókien syntetycznych objętych badaniami, a w szczególności PP – ma znaczący wzrost zwilżalności materiałów włókienniczych stwarzanej przez wyładowania koronowe. Można również oczekiwać, że modyfikacja wyładowaniami koronowymi i następująca w jej rezultacie poprawa zwilżalności tkanin, istotnie poprawi równomierność i szybkość wchłaniania kąpieli wodnych, nanoszonych technikami napawania, a tym samym pozytywnie wpłynie na efektywność i równomierność barwienia, zwłaszcza metodami ciągłymi, jak też efektów różnych sorpcyjnych wykończeń powierzchniowych. Lepsza zwilżalność / wyższa hydrofilowość modyfikowanych tkanin ma również istotne znaczenie dla ich właściwości higienicznych w zastosowaniach odzieżowych, umożliwiając lepszą chłonność potu i jego odprowadzanie na zewnątrz ze strefy kontaktu ze skórą,

a tym samym pozytywnie wpływając na komfort użytkowania takiej odzieży [1,2,4,7-10,13].

- bardzo duże znaczenie i powszechne zastosowania wodoszczelnych (i nie tylko) włókiennie-tworzywowych warstwowych materiałów powłokowych, jak również bardzo znaczny wzrost parametru wodoszczelności w rezultacie wstępnej obróbki wyładowaniami koronowymi [1,10,13]. Podobnie, należy oczekiwać poprawy jakości - trwałości użytkowej - wszelkiego rodzaju wykończeń powłokowych, uzyskiwanych na bazie polimerowych produktów powłokotwórczych, w tym w formie dyspersji wodnych nieusieciowanych polimerów, np. akrylanowych. Uzyskiwane pozytywne rezultaty należy przypisywać zarówno lepszej zwilżalności/kompatybilności powłok do zmodyfikowanej powierzchni włókien/tkanin, jak i znacznemu zwiększeniu powierzchni właściwej przylegania powłoki do powierzchni nośnika włókienniczego, jak wreszcie możliwości tworzenia wiązań chemicznych między zaktywizowanymi grupami reaktywnymi na powierzchni włókien, a grupami funkcyjnymi środków polimerowych.
- bardzo duże i zróżnicowane zastosowania warstwowych materiałów łączonych - laminatów [1,9,13] oraz
- ogromne znaczenie druków pigmentowych i ich przeważający oraz dalej rosnący udział w globalnej produkcji tekstyliów drukowanych [2].

Przedstawione aspekty praktycznego wykorzystania obróbki wyładowaniami koronowymi mają istotne znaczenie i duży potencjał wdrożeniowy. Jednakże, prowadzone badania wykazały brak pozytywnych efektów obróbki wyładowaniami koronowymi na zabarwalność materiałów włókienniczych.

Mimo przeprowadzenia wielu badań, nie potwierdziły się niektóre entuzjastyczne doniesienia publikacyjne dot. możliwości znacznego wzrostu intensywności zabarwienia w wyniku zastosowania wstępnej obróbki plazmą atmosferyczną [14,21,23,25,26]. Najprawdopodobniej w badaniach tych zastosowano specjalne warunki procesowe, które jednak z reguły nie są ujawniane (w publikacjach tych brak szczegółowych informacji o charakterystyce zastosowanej aparatury aktywującej, a także warunkach procesowych aktywacji i samego barwienia). W naszych badaniach, stosowana obróbka wyładowaniami koronowymi ogólnie nie spowodowała widocznej poprawy właściwości farbiarskich aktywowanych tkanin lub umożliwiła uzyskiwanie tylko miernego zwiększenia ich zabarwalności. Problem jest o tyle istotny, że podobnie niekorzystne wyniki, w odniesieniu do powodowanych modyfikacją plazmową zmian właściwości farbiarskich, uzyskaliśmy w przypadku - równolegle prowadzonych - badań naszych tekstyliów modyfikowanych z zastosowaniem dwóch innych typów aktywatorów, generujących dielektryczne wyładowania barierowe odmiennych rodzajów.

Uzyskane korzystne wyniki zastosowania obróbki badanych rodzajów tekstyliów wyładowaniami koronowymi pozytywnie świadczą o możliwościach techno-

logicznych, opracowanej w ramach PBR, konstrukcji prototypowego doświadczalnego aktywatora, wykonanego w IIMPiB w Toruniu.

Stworzyło to podstawę do zaprojektowania konstrukcji prototypowego aktywatora przemysłowego, przeznaczonego do modyfikowania warstwy wierzchniej włókien metodą wyładowań koronowych i przystosowanego do współpracy z istniejącymi liniami produkcyjnymi w przedsiębiorstwach.

Istotne jest, że zaprojektowana konstrukcja aktywatora przemysłowego uwzględnia możliwości wytwarzania go w warunkach krajowych, w IIMPiB, co pozwoli na każdorazowe uwzględnianie specyficznych wymagań i warunków eksploatacji aktywatorów w różnych przedsiębiorstwach.

Mamy nadzieję, że pozytywne wyniki badań technologicznych uzyskane z zastosowaniem efektywnej, przyjaznej dla środowiska i ekonomicznej modyfikacji wyrobów włókienniczych wyładowaniami koronowymi, jak też możliwość zamówienia i zakupu krajowego aktywatora, o kosztach istotnie niższych od cen – również prototypowych – aktywatorów, oferowanych przez nieliczne firmy zagraniczne, przyczyni się do rzeczywistego zainteresowania przedsiębiorstw tą nowoczesną techniką i wykorzystania stwarzanych przez nią możliwości.

W tym też celu przewidujemy zorganizowanie w najbliższym czasie w IW serii spotkań informacyjnych z potencjalnie zainteresowanymi przedsiębiorstwami, jak również prowadzenia półtechnicznych prób modyfikacji materiałów przedsiębiorstw z zastosowaniem posiadanego aktywatora doświadczalnego.

Przedstawione wyniki badań zostały zrealizowane w ramach Projektu Badawczego Rozwojowego PBR nr 3 R08 035 01 „Zastosowanie wyładowań koronowych do trwałego uszlachetniania wyrobów z włókien syntetycznych”, wykonywanego w okresie 01.08.2006 - 30.07.2009, sfinansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Literatura:

1. Brzeziński S.: „Wybrane zagadnienia z chemicznej technologii obróbki włókna”, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Filia w Bielsku-Białej. Bielsko-Biała 1999, t.II, s. 126-167., t.III. s. 146-168.
2. Brzeziński S. : Drukarstwo Włókiennicze. Wydawn. Fundacji Rozwoju Polskiej Kolorystyki, Łódź 2004. t.II str. 87-110, 119.
3. Żenkiewicz M: Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych. Wyd. Nauk-Techn. Warszawa 2000.
4. Shishoo R. „Plasma Technologies for Textiles”, Woodhead Publ. Ltd., Cambridge 2007, p. XV-XXX, 97-122.
5. Brzeziński S.: „Wybrane zagadnienia z chemicznej technologii obróbki włókna”, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź 1999, Brzeziński S.: "Perspektywy zastosowań nanotechnologii we włókiennictwie w Polsce." Rozdział w Ekspertyzie PAN: "Analiza warunków i możliwości uruchomienia w Polsce produkcji nanomateriałów polimerowych". Wydawnictwo IV Wydziału Nauk Technicznych PAN, Warszawa 2006, s.10-34.
6. Brzeziński S., Żenkiewicz M., Połowiński S., Kowalczyk D, Karbownik I., Lutomirski S., Malinowska G.: POLIMERY 2009,54, nr 6. str.421-429.

7. Brzeziński S., Żenkiewicz M., Połowiński S., Kowalczyk D., Karbownik I., Lutomirski S., Malinowska G.: POLIMERY 2009,54, nr 7/8. w druku.
8. Brzeziński S., Kowalczyk D., Połowiński S.: *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, Vol.17.2009.1(72). p. 87-90.
9. Brzeziński S., Połowiński S., Kowalczyk D., Karbownik I., Malinowska G.: *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, Vol.17.2009.3.(74). w druku
10. Brzeziński S., Połowiński S., Kowalczyk D., Malinowska G.: *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, Vol.17.2009.5.(76). w druku
11. Brzeziński S., Malinowska G., Nowak T.: *Fibres&Textiles in Eastern Europe*, Vol.13.2005.4.(53). p.52-59.
12. Brzeziński S., Malinowska G., Nowak T., Marcinkowska D., Kaleta A.: *Fibres & Textiles in Eastern Europe*. Vol.13.2005 .6(54). p.53-58
13. Brzeziński S., Malinowska G., Robaczyńska K.: *Spektrum Tekstylno-Włókiennicze - STW*. cz.I. - 2004.nr 4.s.15-18., cz.II. - 2004.nr 5. s.16-17., cz.III. - 2004. nr 6. s.18--19., cz.IV. - 2005. nr 1. s.13-15.
14. von Arnim V., Dinkelmann A., Stegmaier T., Planck H., Rau A.: *Textil Veredlung* 2008, 2008, 43, No 1/2, 7.
15. Moravej M., Hicks R. F.: „Atmospheric Pressure Plasmas Principles and Operation”, www.surfxttechnologies.com, (20.08.2008).
16. Šimor M., Ráhel J., Vojtek P., Černák M., Brablec A.: *Appl.Phys. Lett.* 2002, 81, 2716.
17. Parisi F., Pavan C., Dapra D.: „Industrial Atmospheric Pressure Plasma (APP) treatments”, *Proceedings of 21 Congress IFATCC*, Barcelona, May 2008, Paper No. F-36.
18. Rabe M., Janssen E.: „Plasma Technology - Limits and Opportunities in the Textile Finishing Industry”, *Proceedings of 21 Congress IFATCC*, Barcelona, May 2008, Paper No. B-11.
19. Černakova E., Kovačik D., Zahoranova A., Černak M., Mazūr M.: *Plasma Chem. Plasma Proces.* 2005, 25, 427.
20. Zahoranová A., Kováčik D., Buček A., Ráhel J., Černák M.: „Continuous Surface Modification of Nonwoven Fabrics by ZUP 200 Atmospheric-Pressure Plasma Device”, *Proceedings of VUTCH-CHEMITEX Conference*, Žilina, June 2007, Paper 4.
21. Fort S., Massafra M.R., Riccardi C.: „Surface modifications with plasma treatment prototype at atmospheric pressure”, *Proceedings of 21 IFATCC Congress*, Barcelona, May 2008, Paper No. B-29.
22. Carneiro N., Souto A., Foster F., Fernandes F., Dias P., Oliveira F.: „A DBD Plasma Machine in Textile Wet Processing”, *Proceedings of 21 IFATCC Congress*, Barcelona, May 2008, Paper No. F-30.
23. G. Borgia, C.A. Anderson, N.M.D. Brown;; *Surface and Coatings Technology*, Volume 201 3074 (2006)
24. R. Morent, N. De Geyter, J. Verschuren, K. De Clerck, P. Kiekens, C. Leys; *Surface and Coatings Technology*, Volume 202, Issue 14, 15 April 2008, Pages 3427-344.
25. Dumitrescu N., Borgia C.: *Surface and Coatings Technology*, Volume 201, 2006, Pages 1117-1123.
26. Wang C.X., Liu Y., Xu H.L., Ren Y., Qiu Y.P.: *Appl.Surf.Sc.* 254 (2008)2499-2505.
27. Norma PN-67/P-04633 "Wyznaczanie kapilarnosci tekstyliów".
28. Norma PN-EN ISO 13934-1:2002 „Właściwości wytrzymałościowe wyrobów - Cz.1 Wyznaczanie maksymalnej siły z zastosowaniem metody paskowej".
29. Norma PN-88/P-04950 „Wyroby laminowane i włókniny. Wyznaczanie odporności na rozwarstwianie".
30. Norma PN-EN 20811:1997 (“Tekstylia. Wyznaczanie wodoszczelności. Metoda ciśnienia hydrostatycznego"
31. Norma PN-EN ISO 6330, Wyznaczanie odporności na pranie, procedura. 5A (40 °C)

32. Materiały informacyjne Instytutu Naukowo-Badawczego VUTCH-CHEMITEX, Żilina, Republika Słowacka, 2007.
33. Materiały informacyjne firmy Ahlbrandt System GmbH, Niemcy. 2007, 2008.
34. Materiały informacyjne firmy COATEMA GmbH, Niemcy. 2008.
35. Materiały informacyjne firmy ARIOLI s.p.a., Włochy. 2007, 2008
36. Materiały informacyjne firmy BASF, Niemcy. 2005.

***Ekologiczne aspekty barwienia i drukowania
wyrobów włókienniczych***



XXV SEMINARIUM POLSKICH KOLORYSTÓW, TARNÓW 23. 09. – 26.09. 2009
Miroslav Prášil, TU Liberec, Ecological Aspects of Textile Dyeing and Printing



**ECOLOGICAL ASPECTS OF TEXTILE
DYEING AND PRINTING**



Assoc.Prof. Miroslav Prášil, PhD.

**Department of Textile Chemistry
Technical University of Liberec**

E-mail: miroslav.prasil@tul.cz

© Technical University of Liberec 2009



XXV SEMINARIUM POLSKICH KOLORYSTÓW, TARNÓW 23. 09. – 26.09. 2009
Miroslav Prášil, TU Liberec, Ecological Aspects of Textile Dyeing and Printing



DEVELOPMENTS IN TEXTILE TECHNOLOGY



The technology of textile production changed a lot recently. Emphasis is placed mainly on :

- quick response
- improvement of high-quality textiles
- digital technology
- ecological aspects of textile processes

© Technical University of Liberec 2009



ECOLOGICAL ASPECTS OF TEXTILE PROCESSES - COTTON

E.g. Printing of cotton outdoor

SINGEING

DESIZING

SCOURING

BLEACHING

MERCERISATION

SHEARING

PRINTING

STEAMING

WASHING - OFF

DRYING

CHEMICAL FINISHING

A textile product is manufactured by carrying out a range of treatments, which may be any combination of mechanical, chemical or physical in nature.

© Technical University of Liberec 2009



DESIZING

Starch desizing contributes relatively high BOD loadings to the effluent compared with synthetic desizing.

Starch sizes – BOD₅ of 500,000 to 600,000 ppm.

Synthetic sizes contribute much lower BOD loadings than starches, ranging from 10,000 to 30,000 ppm.

These BODs are approximately 15 to 60 times lower than for starch.

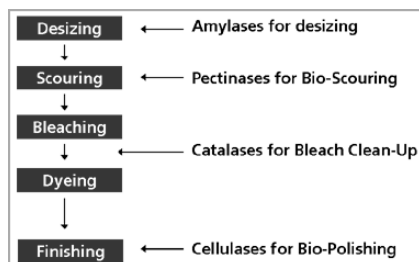
If the synthetic size is recycled, BOD loadings drop even lower for an overall reduction (compared with starch) of over 99 percent.

© Technical University of Liberec 2009

ENZYMES IN COTTON PRETREATMENT

Enzymes are often used because they :

- Target specific substrates
- Accelerate reactions
- Work under mild conditions
- Replace harsh chemicals
- Are easy to use and safe
- Are biodegradable



- We have a lot of fundamental knowledge of enzymes
- Knowledge of applying them is still lacking

© Technical University of Liberec 2009

SCOURING

EXPERIMENTAL STUDY

Enzymes – different pectinases

Softer conditions compare to classic alkali scouring

pH – 7,5 - 8,5

Temperature – 50 – 60 °C

Time – 15 – 45 min.

Agents – sequestrants, surfactants

Results : saving time, water, energy

© Technical University of Liberec 2009



ECOLOGICAL PROBLEMS IN TEXTILE DYEING AND PRINTING

AOX

Adsorbable Organic Halogen (AOX) is a measurement of the overall level of organically bound halogens in e.g. drinking water, river water or waste water.

Is AOX toxic?

AOX as a sum parameter covers a wide range of substances with a large variability in toxicological and ecological properties. This ranges from persistent polychlorinated biphenyls (PCBs) to easily degradable substances (e.g. 1,2-dichloroethane), from toxic pentachlorophenol to volatile tetrachloroethylene and includes PVC and non-toxic dyestuffs

© Technical University of Liberec 2009



ECOLOGICAL PROBLEMS IN TEXTILE DYEING AND PRINTING

What are the major sources of AOX in textile effluent?

- bleaching with hypochlorite and chlorite,
- chlorinated solvents,
- organochlorine carriers for the disperse dyeing of polyester, dyes, pigments,
- finishing of wool with chlorine (non-felting),
- printing auxiliaries (displacement chemicals),
- conserving agents, insect proofing agents,
- pesticides in raw fibres.

© Technical University of Liberec 2009



ECOLOGICAL PROBLEMS IN TEXTILE DYEING AND PRINTING

One of the highest volume chemicals used in textile dyeing, sodium chloride, contains 60 % chlorine. Why is it not regarded as AOX?

Sodium chloride is a highly water-soluble, inorganic chlorine compound which is **not adsorbed** (if the analytical procedure is carried out correctly) onto activated carbon.

Can AOX containing products be incinerated?

Yes, the majority of AOX containing products can be disposed of in properly working municipal solid waste incinerators. Properly working means: minimal combustion temperature 800° C, residence time 2 s and an excess of oxygen.

© Technical University of Liberec 2009



ECOLOGICAL PROBLEMS IN TEXTILE DYEING AND PRINTING

Why is AOX regulated?

AOX regulations were established in years when high growth in pesticides and chlorinated solvents (e.g. use in dry-cleaning) put surface water and drinking water resources at danger.

Organo-halogen compounds are regarded as persistent (not biodegradable), bioaccumulating and toxic to man, wildlife and the environment.

© Technical University of Liberec 2009



ECOLOGICAL PROBLEMS IN TEXTILE DYEING AND PRINTING

FORMALDEHYDE HCHO

Formaldehyde has been classified as an allergen and a suspected carcinogen.

Formaldehyde uses:

- aftertreatment of substantive dyeings (improved wash fastness)
- crosslinking agent in resin finishing
- preservative
- component in disinfectant solutions

© Technical University of Liberec 2009



ECOLOGICAL PROBLEMS IN TEXTILE DYEING AND PRINTING

FORMALDEHYDE IN TEXTILES

The risk have to be reduced to an absolute minimum; if technical possible formaldehyde must be replaced.

Oeko tex standard for formaldehyde

Baby articles (Formaldehyde not detectable) < 16 ppm !!

Textiles with skin contact < 75 ppm

Textiles without skin contact < 300 ppm

Changed - January 1st 2008

Obligatory - April 1st 2008

© Technical University of Liberec 2009



ECOLOGICAL PROBLEMS IN TEXTILE DYEING AND PRINTING

TOXICOLOGY OF TEXTILE DYES

The production and use of textile dyes is now a very mature industry where the majority of commercial products have been used for many years.

As the structure–toxicology relationships of dyes and their intermediates have become better understood, those **dyes with known toxicity problems have either been withdrawn or their use strictly regulated.**

© Technical University of Liberec 2009



ECOLOGICAL PROBLEMS IN TEXTILE DYEING AND PRINTING

FUTURE TRENDS IN TOXICOLOGY OF TEXTILE DYES

Some people have called for a return to **natural dyes** at the expense of synthetic dyes . Such an approach is seriously flawed.

It has been shown that there is not enough arable land in the whole of the world to grow the plants required to generate enough raw material to produce the natural dyes!

The **new synthetic dye** has to pass before it is allowed on to the market, toxicological (and ecological) tests.

It is extremely unlikely that new dyes will have toxicity problems.

© Technical University of Liberec 2009



COLOUR REMOVAL

Colour removal from textile effluent

Problems:

- The presence of even a small fraction of dye in water is highly visible.
- Most dyes have complex aromatic structures resistant to light and biological activity and hence not readily removed by typical waste treatment processes.
- Some dyes exhibit carcinogenic or allergenic effects.

© Technical University of Liberec 2009



COLOUR REMOVAL TECHNIQUES

1. Coagulation

Disperse dyes - coagulate well and settle easily.

Reactive dyes – resulting flock does not settle easily.

2. Membrane separation (ultrafiltration, nanofiltration)

Effective removal, but expensive.

2. Chemical oxidation (hydrogen peroxide, ozone)

4. Biological treatment

Ineffective with some reactive dye.

© Technical University of Liberec 2009

DEVELOPMENTS IN TEXTILE PRINTING



THE FUTURE IS DIGITAL

Remember the special 'buzz' around digital printing at ITMA 2003?

This was many people's first opportunity to see the new generation of production machines, such as the DuPont Artistri, the Reggiani DReAM and the Monna Lisa from Robustelli.

So where is digital textile printing going?

© Technical University of Liberec 2009

OVERVIEW OF DIGITAL TEXTILE PRINTERS



Printer	Colors (system)	Printheads [no.]	Nozzles [per unit]	Practicable Speed [m ² /h]	Price [EUR]
Mimaki JV5 (with belt) 	8 (open)	4	5.760	33	90,000
DuPont Artisti 2020 	8 (closed)	16	4.096	44	175,000
Konica Minolta Nassenger V 	8 (closed)	16	4.096	50	200,000
Robustelli Monna Lisa 	8 (closed)	24	8.640	52	240,000
Reggiani DReAM 	6 (closed)	6	21.504	120	750,000

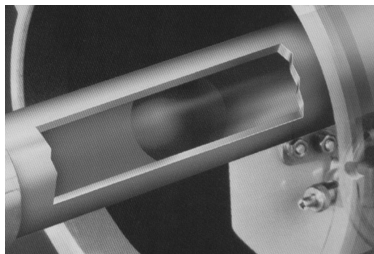
© Technical University of Liberec 2009

STORK PRINTS B.V.

ROTARY SCREEN PRINTING MACHINE

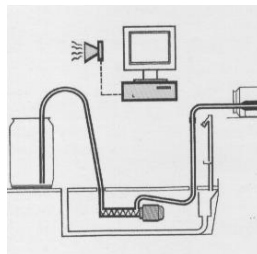
Pegasus rotary printing machine –additional options

E.g. Paste return system



Rubber ball for removing unused paste from the squeegee

Paste bucket monitor



Checking whether paste is being properly pumped to the screen

© Technical University of Liberec 2009

TRENDS FOR 21st CENTURY IN TEXTILE PROCESSING

- Global supply chain
- Applied technology for profit
- Digital communication & control
- Environmental constraints:
 - Shortage & Pollution of water
 - Carbon Tax
 - REACH

© Technical University of Liberec 2009

Dominik Zimmermann - Sanitized AG

Elżbieta Duńska - Clarchem Polska Sp. z o.o.

Wykończenia antybakteryjne poprawiające właściwości higieniczne wyrobów włókienniczych

Antimicrobial finishing improving hygienic properties of textiles

Abstract

Textiles are especially vulnerable to microbe- related problems, either due to their contact with human body or to difficult environmental conditions such as wind, weather, humidity. Microbes are able to multiply uncontrolled fast and the fabric becomes unhygienic very soon . The increase in number of microorganisms leads to undesirable consequences: besides unpleasant odours, textiles can also be infested by mould and mildew spots, loss specific properties such as tensile strength , elasticity and color. With over 50 years experience , Sanitized AG is a pioneer in innovative and reliable solutions in hygiene and materials protection. Different Sanitized products enable to finish textiles with broad spectrum of effects: Hygienic protection - antimicrobial finishing is very similar to that of a deodorant on the skin – it provides freshness and hygiene by suppressing the growth of bacteria. The new generation of silver technology is presented below. Protection against fungi ,dust mite , mildew and mould , especially for home and industrial textiles. Vector protection - vectors like mosquitoes and ticks are one of the biggest health risks in the world. They are responsible for an increased transmission and spread of life-threatening diseases e.g. malaria, yellow fever and borreliosis. Application of Sanitized AM 23-24 shows a clear reduction of landing and bites.

Antimicrobial finish give an „added value“ , the products are distinguished by new quality and image.

Szwajcarska firma Sanitized jest światowym liderem w produkcji środków służących ochronie antybakteryjnej materiałów włókienniczych i tworzyw sztucznych. Firma obecna jest na rynku od 70 lat i była pionierem tego rodzaju wykończeń. Siedziba firmy znajduje się w Burgdorf w Szwajcarii. Sanitized zajmuje się tworzeniem nowych substancji i testowaniem ich działania. Patentując wszystkie nowe rozwiązania prowadzi działania marketingowe. Obok środków stosowanych w przemyśle włókienniczym Sanitized produkuje też środki do tworzyw sztucznych i polimerów.

Rozwój mikroorganizmów w tekstyliach jest niepożądany - może powodować plamy pleśniowe, przebarwienia, powstawanie nieprzyjemnego zapachu, a także często obniża właściwości funkcjonalne wyrobu, zmniejsza elastyczność i wytrzymałość

na zrywanie. Dlatego wprowadza się antymikrobiologiczne wykończenie podczas wytwarzania gotowego produktu, które trwale zabezpiecza przed wzrostem mikroorganizmów. Tekstylna zachowują swój początkowy charakter i właściwości użytkowe. Środki bioaktywne, wytwarzane w firmie Sanitized są stosowane w szerokim zakresie obejmując obszary:

- ochrony higienicznej – hamowanie rozwoju bakterii, które powodują wydzielanie się nieprzyjemnego zapachu potu z odzieży,
- ochrony materiału – zabezpieczenie tekstyliów domowych i technicznych przed rozwojem pleśni i alg oraz butwieniem geotekstyliów,
- ochrony przed roztocznymi rozwijającymi się w materacach oraz w pościeli, co jest szczególnie ważne dla osób uczulonych na kurz domowy, w którym znajdują się odchody roztoczy,
- ochrony przed owadami i insektami - wykończenie , które ogranicza ilość ukąszeń i lądowań komarów na odzieży.

Ochrona higieniczna i antybakteryjna

Wykończenie Sanitized funkcjonuje jak dezodorant wbudowany w materiał włókienniczy. Powszechnie stosowane dezodoranty również zawierają substancje, które hamują rozwój bakterii i nieprzyjemny zapachu potu. Wykończenie Sanitized działa podobnie, lecz odpowiedni środek jest aplikowany na wyrób odzieżowy.

Bakterie , grzyby i inne drobnoustroje są wszechobecne w naszym otoczeniu . Mnożą się w postępie geometrycznym. W ciągu każdych 20 minut ich liczba podwaja się i w ciągu kilku godzin pojawia się nieprzyjemny zapach. Aby zapobiec gwałtownemu rozwojowi populacji bakterii np. w szpitalach stosuje się silne środki dezynfekujące na bazie biocydów lub gotuje się w autoklawach. Jednakże w krótkim czasie zaczynają się mnożyć nowe bakterie i po kilku godzinach koncentracja drobnoustrojów jest znowu wysoka. Sanitized proponuje alternatywne rozwiązanie – działanie bakteriostatyczne, które przy niewielkim naniesieniu substancji czynnej na tekstylna zapewnia długotrwałe zabezpieczenie, które utrzymuje liczbę bakterii na bardzo niskim poziomie i utrudnia namnażanie się nowych osobników. Szczególnie w obszarze odzieży sportowej i rekreacyjnej wykończenie antybakteryjne może być łączone z innymi efektami jak: Quick Dry, odprowadzenie wilgoci, Stay Dry. Są to wykończenia, które utrzymują skórę w suchym stanie, nawet podczas intensywnego wysiłku fizycznego. Wilgoć wydzielana przez skórę jest odtransportowana, skóra pozostaje sucha i odczuwa się komfort przyjemnego wyrobu. W kombinacji z Sanitized uzyskujemy dodatkową korzyść – otrzymujemy wyrób o podwyższonych parametrach higienicznych. Sanitized i Clariant opracowały technologię dla uzyskania efektu „Cool&Fresh” i jest ona stosowana w obszarze odzieży sportowej bielizny. Wyroby, w których zastosowano wykończenie Sanitized mogą być oznaczone

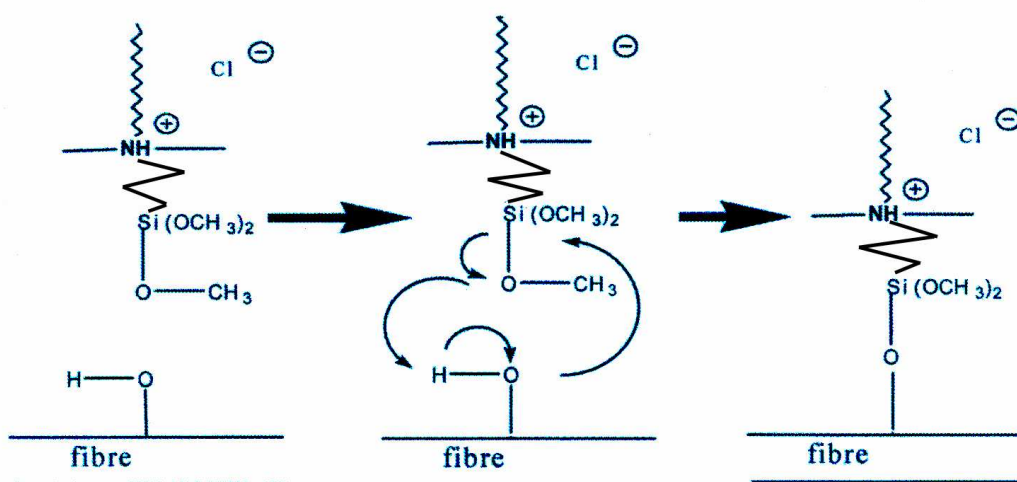
etykietą „More than clean” – która informuje o bezpieczeństwie, funkcjonalności, jakości i innowacyjności wyrobu włókienniczego. Etykieta ta jest od wielu lat rozpowszechniona na całym świecie i może być stosowana po podpisaniu odpowiedniej umowy licencyjnej. Partnerzy Sanitized korzystają z dorobku marketingowego firmy Sanitized poprzez dostęp do materiałów reklamowych i pomoc w tworzeniu akcji promocyjnych i opakowań.

W dzisiejszych czasach zmienił się styl życia - pracujemy dłużej i często nosimy tę samą odzież do wieczora, dlatego ważne jest, aby przez cały dzień pozostała ona higieniczna i świeża. Wzrosły również wymagania odnośnie bezpieczeństwa wyrobów włókienniczych – ważne jest czy są one bezpieczne dla skóry, ale również, czy zostały wyprodukowane zgodnie z wymogami ochrony środowiska. Firma Sanitized wprowadza na rynek produkty, które są wstępnie bardzo dokładnie i długo testowane i tylko produkty bezpieczne dla ludzi i środowiska są rejestrowane. Zastosowanie wykończeń antybakteryjnych może również przyczynić się do ochrony środowiska. Na tak wykończonych tekstyliach jest znacznie mniejsza liczba bakterii, a więc nie będą one także wydzielać nieprzyjemnego zapachu, mogą być zatem rzadziej prane i w niższych temperaturach. Aby usunąć większość bakterii, które przyczyniają się do powstawania nieprzyjemnego zapachu, pranie powinno się odbywać w 70°C. Jeśli te bakterie nie mają możliwości rozwoju dzięki wykończeniu Sanitized, wówczas możemy obniżyć temperaturę prania. Pozwala to nie tylko na oszczędności energii, ale jest również łagodniejsze dla wyrobów włókienniczych – ich barwy i stabilności wymiarów. Produkty Sanitized spełniają wiele norm i wymagań, takich jak: Oeko-Standard 100 dla wszystkich klas (również klasy 1 – dla dzieci), Bluesign, Zezwolenie Allergy-UK, wymogi dla rejestracji produktów w USA (EPA) i w Europie (BPD). Również producenci znanych marek jak: Marks&Spencer, C&A, DECATHLON, którzy mają własne standardy bezpieczeństwa, współpracują z Sanitized.

Najnowszą innowacją firmy Sanitized jest nowa generacja produktów z jonami srebra. Właściwości srebra jako środka antybakteryjnego są znane od wieków – są stosowane w opatrunkach dermatologicznych. Obecność srebra na wyrobach włókienniczych pozwala na bezpieczną dezaktywację bakterii. Jony srebra oddziałują na membrany komórek bakterii w taki sposób, że nie są one zdolne do odżywiania się i giną. Produkt o nazwie Sanitized T 25-25 Silver jest jedynym w swoim rodzaju produktem na rynku. Formuła tego produktu jest opatentowana – zawiera chlorek srebra o bardzo małej cząsteczce, która jest bardzo „ruchliwa”. Dlatego w procesie wykończenia jest łatwy do stosowania i szybko jest wyciągany na włókno dając wysoki stopień związania – 90-100%. Wcześniejsza generacja produktów ze srebrem była oparta o kompleksy z ditlenkiem tytanu; cząsteczka jest wówczas duża i ciężka

i trudniej wiąże się z włóknem – stopień związania 40-60%, co powoduje większe obciążenia ścieków i mniejszą odporność na pranie.

Kolejnym nowym opatentowanym produktem jest Sanitized T 99-19 – jest to czwartorzędowa sól amoniowa, która unieszkodliwia bakterie niszcząc ich ściany komórkowe. Jest to proces fizyczny i funkcjonuje przez cały czas użytkowania tekstyliów. Odporność na pranie, szczególnie na włóknach celulozowych, jest bardzo wysoka – nawet do 100 cykliów prania, gdyż produkt reaguje z grupami – OH celulozy tworząc wiązania kowalencyjne.



Pośrednie działanie przeciw roztoczom kurzu domowego

Sanitized T 99-19 i Sanitized T 25-25 Silver oddziałują również na roztocza kurzu domowego eliminując ich elementy odżywiania. Roztocza odżywiają się cząstkami złuszczonej skóry, do trawienia potrzebują jednak specjalnego rodzaju grzyba, który nie może się rozwijać w obecności w/w produktów. Dlatego proces odżywiania roztoczy jest ograniczony i niechętnie pozostają one w takim środowisku. Mechanizm ten został potwierdzony przez niezależne Instytuty w Anglii i Francji.

	replicate	POPULATIONS REDUCTIONS	
		after 6 weeks	
100% cotton treated with 0,7% Sanitized T 99-19 after 20x ISO 6330 washing at 40°C	1	0	100,0
	2	0	100,0
	3	0	100,0
	4	0	100,0
	mean	0,0	100,0
	sq.	0,0	0,0
100% cotton treated with 0,7% Sanitized T 99-19 after 50x ISO 6330 washing at 40°C	1	279	69,5
	2	316	65,5
	3	228	75,1
	4	287	68,6
	mean	277,5	69,7
	sq.	31,7	2,0
untreated control	1	933	-
	2	910	-
	3	878	-
	4	938	-
	mean	914,8	-
	sq.	23,7	-

Ochrona materiałów

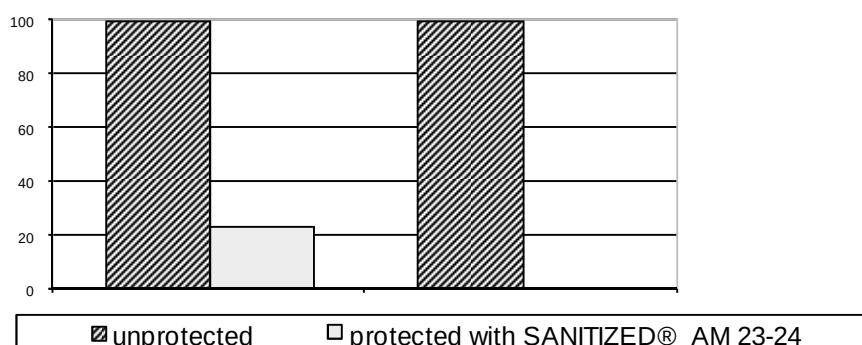
Jeżeli wyroby włókiennicze są magazynowane przez długi czas w warunkach dużej wilgotności (przykładem mogą być magazyny odzieży wojskowej) to warunki te sprzyjają rozwojowi mikroorganizmów powodujących pleśnienie i butwienie, a w konsekwencji osłabienie włókna. Rolą wybranych produktów Sanitized jest ograniczanie tego niepożądanego zjawiska.

Ochrona przed insektami – komary, kleszcze, pluskwy, mole.

Również w tym obszarze firma Sanitized opracowała środki, które powodują, że ww. insekty niechętnie siadają i pozostają na tekstyliach wykończonych Sanitized. Pod pojęciem insekty rozumiemy różne gatunki owadów, które przenoszą choroby zakaźne, takie jak: komary - malarię i żółtą febrę, wszy – tyfus, mucha tse-tse śpiączkę, kleszcze – boreliozę. Najbardziej groźne są jednak ukąszenia komarów powodujące malarię. Malaria jest na drugim miejscu na świecie pod względem liczby przypadków śmiertelnych. Firma skoncentrowała swoje badania na komarach wywołujących malarię „Anopheles gambiae”, ale stosowane środki działają również na inne gatunki komarów, kleszcze, pluskwy i mole. Produktem mającym zastosowanie do tego rodzaju wykończeń jest Sanitized AM 23-24. Produkt ten spełnia wymogi

Oeco-Tex Standard 100 w klasach I-IV i jest całkowicie bezpieczny dla ludzi i środowiska. Produkt został opracowany przede wszystkim pod kątem zastosowania do tekstyliów wojskowych – odzieży, tkanin na śpiwory i namioty, aby ograniczyć ryzyko malarii wśród żołnierzy służących w różnych strefach klimatycznych. Produkt Sanitized AM 23-24 umożliwia jedynie ochronę przeciw insektom – działanie antybakteryjne jest niewielkie i nie spełnia kryteriów jakie są stawiane wyrobom zakwalifikowanym do stosowania marki „SANITIZED – More than clean”. Aby oznaczać wyroby tym znakiem należałoby połączyć to wykończenie z innymi produktami Sanitized. Przy wykończeniu przeciw insektom można stosować etykietę „Vector – Protection

Firma Sanitized współpracuje ściśle ze Szwajcarskim Instytutem Chorób Tropikalnych (STI) w Bazylei, który potwierdza efektywne działanie wymienionego środka. Instytut ten ma własną hodowlę komarów i prowadzi badania zgodnie z zaleceniami Światowej Organizacji Zdrowia (WHO). W badaniu tym porównuje się ilość lądowań komarów na próbce wykończonej i niewykończonej. Inną metodę stosuje Laboratorium Biogents w Niemczech – w tym badaniu oblicza się ilość lądowań i ukąszeń. Okazuje się, że jeśli nawet komary usiądą na wyrobie to nie są zdolne kąsać.



Wykres 1. Ilość lądowań i ukąszeń na tekstyliach niewykończonych i wykończonych

Obszary, w jakich można stosować tego rodzaju wykończenie to poza tekstyliami wojskowymi odzież rekreacyjną, odzież roboczą dla pracowników lasu i wędkarzy, tekstylia domowe – firany, pościel. Dla uzyskania wyższej odporności na pranie produkt Sanitized AM 23-24 stosuje się razem z środkami wiążącymi, pozwala to na spełnienie wymagań dla wojska – zapewnienie efektywności wykończenia nawet do 100 cykli prania.

Przedstawione wykończenia często nie są tanie, ale wielu klientów gotowych jest zapłacić za specjalistyczne wyroby wyższą cenę, a producenci mogą wprowadzić na rynek zupełnie nowe produkty, które umożliwią uzyskanie dodatkowych zysków i pozyskanie nowej grupy klientów.

ROZWÓJ ŚRODKÓW BARWIĄCYCH DLA WŁÓKIENNICTWA

DEVELOPMENT OF COLOURING MATTERS FOR TEXTILE INDUSTRY

Abstract

This review discusses progress on synthetic colouring matters during past 25 years. Special attention was directed towards influence of new application technologies as well as ecological and toxicological aspects of dyes applications on the structure and properties of the most important groups of synthetic dyes used in textile industry.

Asortyment środków barwiących wytwarzanych na potrzeby przemysłu włókienniczego ulegał i ulega nadal ciągłym zmianom. W początkowym okresie rozwoju przemysłu barwników syntetycznych, po odkryciu w roku 1856 przez W.H. Perkina moweiny –pierwszego produktu tego typu, koncentrowano się głównie na poszukiwaniu zamienników dla stosowanych wcześniej barwników naturalnych. Sto lat po tym odkryciu znano już 25 grup barwników różniących się budową układu chromoforowego. Wiele spośród dokonanych odkryć było dziełem przypadku, ale jednocześnie szereg wprowadzonych do produkcji grup użytkowych barwników i zastosowanych w praktyce metod barwienia było rezultatem zaplanowanych i konsekwentnie realizowanych prac naukowo-badawczych. Działania tego typu nasilały się zwłaszcza wtedy, gdy zmieniały się proporcje wykorzystywanych w praktyce naturalnych surowców włóknotwórczych, z którymi w miarę upływu czasu w coraz większym stopniu zaczęły konkurować włókna syntetyczne.

W okresie ostatnich 25 lat poza podstawowymi właściwościami, jakimi zawsze były walory estetyczne finalnych wyrobów włókienniczych oraz parametry użytkowe uzyskanych wybarwień przed barwnikami postawione zostały kolejne wymagania.

Przyczyną takiego postępowania były daleko idące zmiany w stosowanych technikach barwierskich mające na celu prowadzenie tych procesów metodą „*right the first time*”, czyli „bez poprawek”. Towarzyszyła temu coraz większa automatyzacja prowadzonych procesów oraz dążenie do wykonania ich w jak najkrótszym czasie przy zminimalizowaniu ilości zużywanej wody i energii. Ocenę rezultatów barwienia zaczęto dokonywać w sposób obiektywny, za pomocą instrumentalnych metod po-

miaru barwy, która to praktyka szybko została wprowadzona do powszechnego zastosowania.

Wspomniane wyżej tendencje sprawiły, że w celu uzyskania powtarzalnych efektów kolorystycznych koniecznym stała się znacząca poprawa jakości oferowanych produktów. Doboru barwników w nowych, oferowanych asortymentach dokonywano w taki sposób, aby poszczególne produkty były ze sobą kompatybilne, to znaczy odznaczały się podobnymi właściwościami aplikacyjnymi w kąpeli barwiarskiej i odpornościami użytkowymi na wybarwionym podłożu. W większości przypadków zadowalające efekty uzyskano metodą wyboru spośród substancji już znanych i produkowanych uzupełnianych o produkty nowe. Pojawiło się pojęcie tak zwanych „trójek chromatycznych” czyli zestawu trzech barwników o barwach podstawowych – żółtej, czerwonej i błękitnej. W praktyce doprowadziło to do pewnego ograniczenia ilości oferowanych substancji barwiących, gdyż do uzyskania dowolnego efektu kolorystycznego i aplikacyjnego dla każdego spośród stosowanych w praktyce substratów włókienniczych wystarczy zestaw 10-15 barwników [1]. Dobór barwników do określonych zestawów połączony został ze szczegółową analizą toksykologiczną, jako że w tym samym okresie coraz większą uwagę zaczęto zwracać na problemy związane z bezpieczeństwem użytkowników oraz szeroko pojętą ekologią procesów barwienia. Przykładami takiego postępowania było pojawienie się niektórych uznanych obecnie marek takich jak *Lanaset* (wełna), *Nylosan* (poliamid) czy *Procion HE-XL* (reaktywne do bawełny).

W ciągu ostatnich 25 lat nastąpiły istotne zmiany zarówno w skali produkcyjnej poszczególnych asortymentów stosowanych do tej pory barwników jak i w tradycyjnej geografii ich wytwarzania. W chwili obecnej dominujące pozycje zajmują dwa asortymenty stosowane do barwienia surowców włókienniczych o najwyższym zużyciu globalnym – barwniki reaktywne do włókien celulozowych i barwniki zawieszalne do włókien poliestrowych. Ocenia się, że te dwie grupy stanowią obecnie około 70-80% tonażu wszystkich środków barwiących produkowanych na świecie.

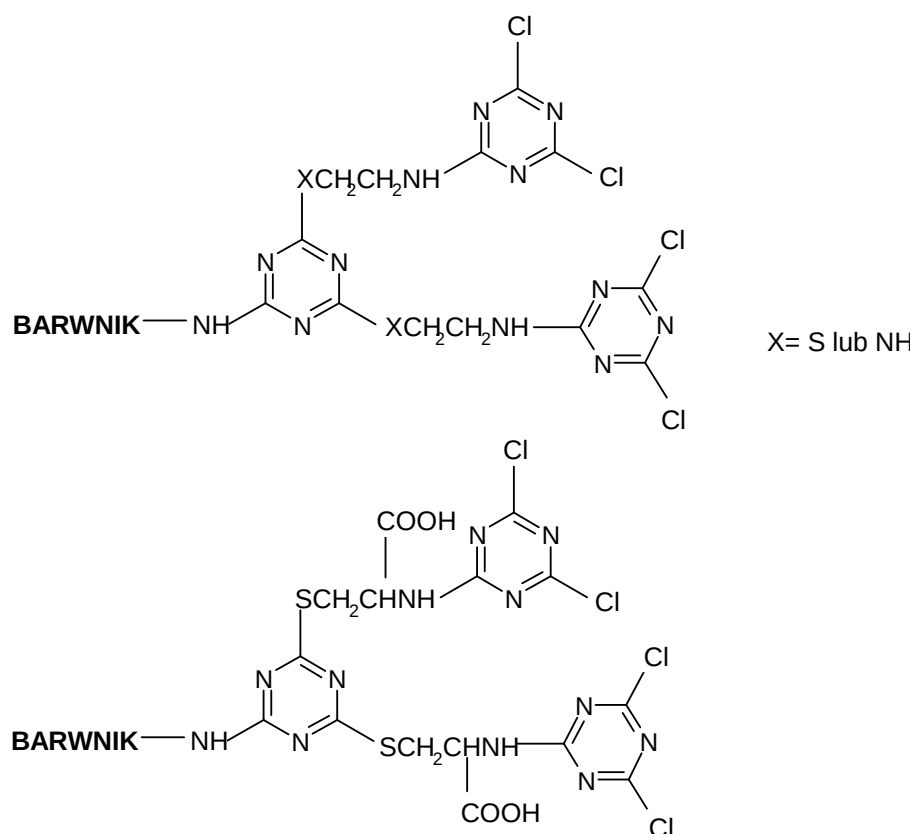
W przypadku barwników reaktywnych w omawianym okresie odnotować należy przede wszystkim wprowadzenie do produkcji i szybki wzrost tonażu barwników zawierających dwa lub więcej układów reaktywnych. Jak wiadomo produkty zawierające jeden układ reaktywny wykazują stopnie związania dochodzące maksymalnie do 60%. Zarówno z ekonomicznego (straty barwnika) jak i ekologicznego punktu widzenia (duże ilości barwnych, alkalicznych i zasolonych ścieków barwiarskich) jest to zjawisko wysoce niekorzystne.

Produkowane obecnie asortymenty reaktywnych barwników wielofunkcyjnych obejmują produkty zawierające najczęściej dwa takie same bądź dwa różne układy reaktywne. W przypadku pochodnych *bis-monochlorotriazynowych* wprowadzenie drugiego układu reaktywnego połączone jest z reguły z podwojeniem cząsteczki

barwnika. Przy zwiększeniu stopnia związania barwnika z włóknem pozwala to na zachowanie wysokiej wydajności kolorystycznej otrzymanego produktu. Barwniki tego typu przeznaczone są zwłaszcza do metod wyciągowych, dla których uzyskiwane stopnie związania przy barwieniu na odcienie średnie dochodzą do 80%. Wyniki takie uzyskuje się przy zmniejszonej ilości elektrolitów w kąpielach barwiących, stąd obecne w niektórych nazwach handlowych skróty LS („low salt”) czy EF („ecologically friendly”). Nowoczesne produkty odznaczające się bardzo zbliżonym powinowactwem do barwionego włókna, dobrze nadają się do sterowanych komputerowo procesów barwienia przy zastosowaniu automatycznego pomiaru uzyskiwanej barwy. System ten przynosi wymierne efekty ekonomiczne zwłaszcza wtedy, gdy możliwe jest zastosowanie łatwych do dozowania barwników w formach płynnych, o powtarzalnych właściwościach kolorystycznych i użytkowych.

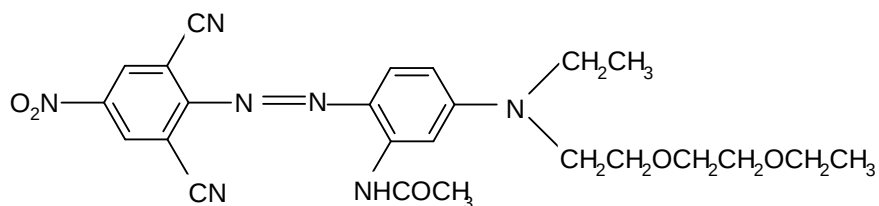
Druga grupa reaktywnych barwników dwufunkcyjnych obejmuje tak zwane barwniki *heterobifunkcjonalne*, czyli produkty zawierające dwa układy reaktywne o różnej budowie. Z reguły są to układy winylosulfonylowy i halogenotriazynowy. Zaletą heterobifunkcjonalnych barwników reaktywnych jest ich zmniejszona wrażliwość na zmiany warunków procesu barwienia – temperatury, stężenia alkaliów i elektrolitów czy krotności kąpeli. Barwniki tego typu (*Sumifix Supra*) szczególnie dobre wyniki dają w metodach barwienia typu napawanie-utrwalanie i w druku wyrobów włókienniczych. Obydwa omówione wyżej typy reaktywnych barwników dwufunkcyjnych w kąpielowych metodach barwienia reagują z włóknem celulozowym odpowiednio w temperaturze 80°C oraz 60-70°C.

W ostatnim okresie wzrasta zainteresowanie dwufunkcyjnymi „zimnymi” barwnikami dichlorotriazynowymi, które pozwalają obniżyć temperaturę barwienia do około 40°C. W odróżnieniu od stosowanych poprzednio klasycznych produktów są to barwniki, w których dwie reszty dichlorotriazynowe są wprowadzone poprzez reszty alifatyczne do trzeciego pierścienia triazynowego jak to jest przedstawione na rysunku 1. Produkty tego typu opisane po raz pierwszy w patencie firmy Procter and Gamble [2] posiadały ugrupowania reaktywne wprowadzane poprzez mostek cysteaminowy. W innych rozwiązaniach wymienia się etylenodiaminę lub cystynę [3,4]. Według opisów literaturowych wszystkie produkty tego typu odznaczają się zaskakująco wysokim powinowactwem do włókien celulozowych i stopniami związania rzędu 95-96%. Według zgodnych opinii realne jest dla tej grupy barwników uzyskanie stopnia związania z włóknem celulozowym bliskiego 100%. Modyfikacja struktury klasycznych barwników dichlorotriazynowych pozwala zwiększyć intensywność ich wybarwień od 40% (C.I. Reactive Red 1) do 160% (C.I. Reactive Blue 109) (wybarwienia 2%, 50°C, Na₂SO₄ 40g/dm³, Na₂CO₃ 20g/dm³). Jak obliczono aplikacja takich barwników po uwzględnieniu większych kosztów produkcji i wyższej ich ceny przynosi korzyści ekonomiczne pomijając trudne do oszacowania pozytywne efekty związane z ochroną środowiska [5].



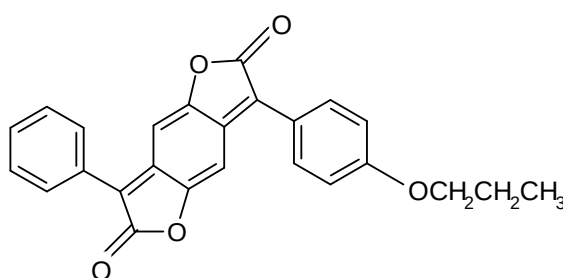
Rysunek 1. Struktura budowy nowych „zimnych” dwufunkcyjnych barwników reaktywnych

W grupie barwników zawieszinowych nadal dominującą rolę pełnią barwniki azowe. W omawianym okresie w praktyce coraz częściej zastępowano nimi zawieszinowe barwniki antrachinonowe. Proces ten zapoczątkowany w latach 70-tych ubiegłego stulecia wynika ze znacznie wyższych kosztów wytwarzania pochodnych antrachinonowych oraz mniejszej intensywności ich barwy. Nowoczesne barwniki azowe takie jak C.I. Disperse Blue 337 odznaczają się molowym współczynnikiem absorpcji rzędu 72000-73000. Jest to wartość ponad trzykrotnie wyższa niż w przypadku typowych błękitów antrachinonowych [6].



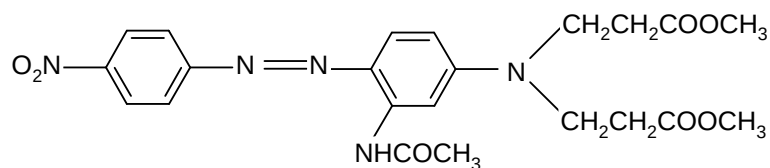
Rysunek 2. C.I. Disperse Blue 337, zawieszinowy barwnik azowy odznaczający się bardzo wysoką intensywnością barwy

Nową grupą barwników zawiesinowych, jaka zyskała popularność w omawianym okresie, są pochodne benzodifuranonu. Układ chromoforowy tych produktów należy do nielicznych nowych układów barwnych opracowanych w dwudziestym wieku. Przydatność użytkową spośród barwników z tej grupy znalazły jaskrawe, intensywne czerwienie i szkarłaty o 3-4-krotnie większej wydajności kolorystycznej w porównaniu do barwników antrachinonowych. Odznaczają się one ponadto doskonałymi odpornościami wybarwień na światło, pranie i wysoką temperaturę. Przykładem barwnika z tej grupy jest czerwień C.I. Disperse Red 356 (Rysunek 3.) stosowana między innymi do barwienia wyrobów z mikrowłókien poliestrowych [7].



Rysunek 3. C.I. Disperse Red 356, zawiesinowa czerwień pochodna benzodifuranonu odznaczająca się bardzo wysoką intensywnością barwy

Rutynową operacją, jakiej poddaje się wyroby z włókien poliestrowych po zakończeniu procesu barwienia jest obróbka redukcyjna. Proces ten prowadzony w środowisku alkalicznym ma na celu usunięcie z powierzchni włókien osadzonego barwnika, którego obecność pogarsza trwałości użytkowe wybarwień. Niekorzystnym efektem tej operacji jest pogorszenie składu ścieków, pewne osłabienie składnika naturalnego w przypadku barwienia wyrobów z włókien mieszanych typu poliester-bawełna, a niekiedy także spadek jaskrawości odcienia wybarwień. Proponowanym rozwiązaniem tego problemu jest zastosowanie barwników, których układ chromoforowy ulega rozpadowi pod wpływem środowiska alkalicznego niezawierającego reduktora. Właściwości takie wykazują wspomniane wyżej benzodifuranony oraz niektóre barwniki azowe otrzymane przy użyciu amin heterocyklicznych (na przykład pochodnych tiofenu). Do cząsteczki barwnika można także wprowadzić grupy estrowe, które hydrolizują w środowisku alkalicznym. Zhydrolizowany barwnik zawiera nadające mu rozpuszczalność w wodzie grupy karboksylowe i jest łatwiejszy do usunięcia z powierzchni włókna [8,9]. Przykładem takiego produktu jest azowa czerwień C.I. Disperse Red 278 (Rysunek 4.).



Rysunek 4. C.I. Disperse Red 278, barwnik zawieszinowy niewymagający obróbki redukcyjnej po procesie aplikacji

W omawianym okresie zrezygnowano także ze stosowania szeregu produkowanych dotąd barwników zawieszinowych wykazujących działanie alergizujące. W latach 1980. -zanotowano szereg poważnych przypadków alergii wywołanych wskutek używania rajstop i skarpet wykonanych z włókien poliamidowych zabarwionych barwnikami zawieszinowymi. Podobne zjawisko pojawiło się w następnym dziesięcioleciu wskutek mody na obcisłe spodnie wykonane z włókien octanowych. W wyniku podjętych badań ustalono grupę ośmiu barwników zawieszinowych, które według opinii Niemieckiego Instytutu Ochrony Konsumentów stanowią potencjalne zagrożenie zdrowotne i nie powinny być stosowane do barwienia odzieży. Zdecydowaną większość produktów na tej liście stanowiły barwniki azowe, w tym szereg produktów znanych i często stosowanych w przeszłości. W wyniku dalszych badań w zaleceniach dotyczących procedury ubiegania się o znak ekologiczny wyrobu nadawany na terenie Unii Europejskiej wydłużono tę listę o dalsze 13 produktów uznanych za alergizujące [10].

Na przełomie stuleci w prasie fachowej ukazało się szereg prognoz dotyczących dalszego rozwoju środków barwiących dla włókiennictwa. Najczęściej wymieniane perspektywy rozwoju tej dziedziny obejmowały:

- wprowadzenie do produkcji nowych barwników o wysokiej wydajności kolorystycznej pozwalających uzyskać równomierne wybarwienia o podwyższonej odporności na działanie światła i czynników mokrych,
- zastąpienie barwników kadziowych, siarkowych i lodowych w procesach barwienia włókien celulozowych przez barwniki reaktywne,
- opracowanie zamienników dla barwników metalokompleksowych,
- eliminację barwników wykazujących działanie alergogenne i mutagenne,

- poszukiwanie barwników, które w trakcie aplikacji umożliwią zmniejszenie ilości substancji barwnych, elektrolitów i innych substancji chemicznych w ściekach farbiarskich,
- poszukiwanie barwników „uniwersalnych” do nowych włókien i wyrobów z włókien mieszanych,
- większe zastosowanie pigmentów organicznych w procesach druku i barwienia wyrobów włókienniczych,
- nowe barwniki i pigmenty do sterowanego numerycznie druku natryskowego („ink-jet printing”) o wysokiej odporności na światło, temperaturę i czynniki mokre,
- większe zainteresowanie przemysłu włókienniczego stosowaniem barwników naturalnych, w przypadku których bezpieczne metody biosyntezy staną się alternatywą dla dotychczasowych metod ich pozyskiwania z surowców roślinnych i zwierzęcych.

Z perspektywy minionych lat można stwierdzić, że nie wszystkie z wymienionych prognoz okazały się trafne.

- W zakresie syntezy nowych barwników wdrożonych do produkcji trudno odnotować większy postęp. Przyczynami takiego stanu rzeczy są wysokie koszty wprowadzenia nowego produktu na rynek w związku z przepisami regulującymi obrót substancjami chemicznymi. Drugą przyczyną takiego stanu rzeczy było przeniesienie przez wielu tradycyjnych wytwórców swojej produkcji do krajów azjatyckich przy jednoczesnym ograniczeniu bądź likwidacji własnych ośrodków badawczych. Świadczy o tym systematycznie malejąca liczba udzielanych patentów dotyczących barwników dla włókiennictwa. Niemniej jednak, co pewien czas pojawiają się nowe asortymenty jak na przykład wysokowydajne reaktywne barwniki do włókien poliamidowych (*Eriofast* firmy Ciba-Huntsman). Nie udało się natomiast do tej pory rozwiązać problemu barwienia niemodyfikowanego polipropylenu.

- Przedwczesny okazał się zapowiadany rychły zmierzch barwników siarkowych, kadziowych i lodowych. Według szacunkowych danych zaprezentowanych w Tabeli 1. zużycie barwników siarkowych, kadziowych i liczonego w tym opracowaniu oddzielnie indyga po początkowym spadku utrzymuje się na stabilnym poziomie. Według niepotwierdzonych doniesień zainteresowanie barwnikami kadziowymi nawet ostatnio wzrasta, co wynika z większej odporności wybarwień tymi produktami na działanie nowoczesnych, agresywnych środków do prania zawierających dodatki środków bielących, przeznaczonych do stosowania w niskich temperaturach. Wyraźny spadek zużycia widoczny jest jedynie w przypadku barwników lodowych. Na

uwagę zasługuje także imponująca dynamika wzrostu zużycia barwników reaktywnych, co zresztą pozostaje w zgodzie z wcześniejszymi przewidywaniami.

Tabela 1. Szacunkowe zużycie barwników do włókien celulozowych w latach 1988-2004 [11]

Barwniki	Szacunkowe roczne zużycie (t)		
	1988	1992	2004
Siarkowe	90 000	70 000	70 000
Bezpośrednie	74 000	60 000	68 000
Kadziowe	36 000	21 000	22 000
Indygo	12 000	12 000	12 000
Lodowe	28 000	18 000	13 000
Reaktywne	60 000	109 000	178 000
Razem	300 000	290 000	354 000

- Dotychczasowe prace nad poszukiwaniem zamienników dla tradycyjnych barwników metalokompleksowych związane były z próbami zastąpienia kompleksów metali ciężkich - chromu, kobaltu i miedzi przez „bardziej przyjazne” dla środowiska naturalnego kompleksy żelaza i glinu. Największe oczekiwania wiązano z barwnikami żelazowokompleksowymi, które były stosowane już poprzednio do barwienia skóry. Okazało się jednak, że ze względu na specyficzną budowę elektronową atomu żelaza trójwartościowego w grupie barwników azowych nie jest możliwe otrzymanie innych kolorów poza brunatnymi i brunatnoczarnymi. Pewne poszerzenie zakresu barwy do odcieni fioletowych i błękitnych udało się uzyskać wśród barwników formazanowych, ale barwniki tego typu nie znalazły do tej pory zastosowania praktycznego [12]. Podobnie nie ma informacji o przydatności użytkowej opisanych w literaturze kompleksów glinu [13]. Jedyną stałą tendencją w grupie barwników do wełny jest stale zmniejszające się zainteresowanie barwnikami kwasowo-chromowymi zastępowanymi przez metalokompleksowe typu 1:2 oraz wzrost popularności barwników reaktywnych jak jest to widoczne z danych zamieszczonych w Tabeli 2.

Tabela 2. Zmiany w zużyciu poszczególnych grup barwników stosowanych do barwienia wełny [14].

Barwniki	Zużycie (%)	
	1960-1965	1990-1995
Kwasowo-chromowe	45	29
Metalokompleksowe 1:2	18	29
Kwasowe ⁽¹⁾	22	20
Kwasowe ⁽²⁾	6	10
Metalokompleksowe 1:1	8	7
Reaktywne	1	5

⁽¹⁾do barwienia w kąpielach słabo kwaśnych (pH=4-5)

⁽²⁾do barwienia w kąpielach kwaśnych (pH=2,5-3)

- Przez cały omawiany okres trwały zdecydowane działania mające na celu eliminację potencjalnego zagrożenia zdrowia użytkowników oraz ekologiczne skutki procesów wykończalniczych związane ze stosowaniem barwników. Coraz powszechniej stosuje się płynne formy barwników, aczkolwiek w tej dziedzinie notuje się wolniejszy postęp niż oczekiwano. Od lat 70-tych ubiegłego wieku z produkcji barwników azowych sukcesywnie eliminowane są aminy aromatyczne wykazujące działanie mutagenne. Sporządzony niedawno wykaz barwników, w przypadku których wskutek rozkładu wiązania azowego mogą powstawać mutagenne aminy obejmuje ponad 500 pozycji. Niemniej jednak 140 takich barwników dostępnych jest nadal w obrocie handlowym [15].

Wspomniane wcześniej przypadki alergii wskutek kontaktu z wybarwionymi wyrobami włókienniczymi oraz problem amin aromatycznych odtwarzających się wskutek biodegradacji barwników azowych przyczyniły się pod koniec lat 90-tych ubiegłego wieku do powstania pojęcia barwników przyjaznych dla środowiska (ang. *ecologically friendly dyes*). W tym też okresie Międzynarodowe Stowarzyszenie Badań i Oceny Ekologicznej Wyrobów Włókienniczych sformułowało wymagania dotyczące przyznawania międzynarodowego ekologicznego znaku towarowego Oeko-Tex Standard 100.

- W opinii ekologów procesy barwiarskie mimo znacznego postępu w technicznego w budowie stosowanej aparatury i stałemu doskonaleniu metod aplikacyjnych zużywają nadal zbyt duże ilości wody i wymagają stosowania zbyt wielu substancji chemicznych. Przykładem może być lista barwników, pigmentów i innych

środków chemicznych wykorzystywanych do tego celu w USA w roku 2001, która obejmuje ponad 1000 pozycji [16].

Jako próbę rozwiązania tego problemu podjęto liczne badania nad możliwością powtórnego wykorzystania zużytych kąpielii barwierskich do procesów barwienia. Podejście takie jest uzasadnione zarówno z ekonomicznego jak i ekologicznego punktu widzenia, gdyż pozwala zaoszczędzić stosowane w tych procesach chemikalia i jednocześnie zmniejszyć koszty związane z oczyszczaniem ścieków. Badania te są prowadzone w dwóch zasadniczych kierunkach.

Pierwszy z nich polega na rekonstrukcji początkowego składu kąpielii barwiącej poprzez jej uzupełnienie o zużyte w trakcie barwienia środki barwiące i inne dodatki. Taki sposób postępowania, stosowany po wcześniejszej analizie zużytej kąpielii, jest możliwy tylko wtedy, gdy niewykorzystany w trakcie poprzedniego procesu barwnik nie zmienił swoich właściwości. Metoda ta nie nadaje się na przykład do stosowania w przypadku barwników reaktywnych, które podczas barwienia ulegają częściowej hydrolizie.

Drugi, bardziej uniwersalny kierunek działania polega na całkowitym odbarwieniu zużytej kąpielii za pomocą jej ozonowania [17,18], ultrafiltracji lub technik membranowych [19,20] bądź nanofiltracji [21] albo zastosowania metod biologicznych [22]. Ten sposób postępowania nadaje się do wszystkich typów barwników pod warunkiem, że uzyskany stopień odbarwienia jest zadowalający.

Prezentowane w literaturze rezultaty omówionych wyżej działań wskazują, że w wielu przypadkach możliwe jest 1-2 krotne powtarzanie wykorzystania zużytych kąpielii barwierskich. Dla szeregu barwników obserwowane różnice barwy przekraczają jednak akceptowalne w praktyce wartości.

Najlepszą metodą rozwiązania problemu ścieków po barwieniu byłaby rezygnacja z używania wody jako ośrodka procesów barwierskich. Jedyną, proponowaną w minionym okresie i jednocześnie rokującą poważne nadzieje technologią tego typu jest proces barwienia włókien poliestrowych w nadkrytycznym dwutlenku węgla [23]. Do barwienia tą metodą są stosowane barwniki zawieszinowe, ale konieczna jest ich selekcja, gdyż poszczególne produkty zachowują się w odmienny sposób, jeśli porównać proces barwienia w nadkrytycznym CO₂ z procesem barwienia w wodzie. Szczególnie jest to widoczne w przypadku stosowania układów kilkuskładnikowych, na przykład podczas barwienia trójkromatycznego. Problem ten udało się już w wielu przypadkach pomyślnie rozwiązać [23,24] i przemysłowe wykorzystanie tej technologii jest w zasadzie sprawą ekonomiki całego procesu wymagającej określonych nakładów w momencie jej uruchamiania. Nie powiodły się natomiast na razie próby zastosowania tej metody do barwienia włókien naturalnych, gdyż wszystkie proponowane rozwiązania wymagają albo odpowiedniej obróbki wstępnej włókna lub końcowych operacji prania w wodzie. W metodach, w których stosuje się dodatek rozpuszczalników organicznych konieczny jest kolejny etap usunięcia tego rozpusz-

czalnika z wybarwionego włókna, pomijając znaczny wzrost nakładów na specjalistyczną w tym przypadku aparaturę.

- Nie udało się do tej pory wynaleźć „barwnika uniwersalnego”. Badania prowadzone przez ośrodki akademickie sugerują możliwość opracowania grupy barwników o charakterze reaktywno-zawiesinowym, o specjalnej strukturze budowy. W zależności od warunków stworzonych w kąpeli barwiarskiej lub obecności dodatkowych środków pomocniczych mogłyby one działać jako barwniki reaktywne barwiące włókna naturalne i poliamidowe albo ulegać transformacji do barwników zawiesinowych zabarwiających włókna o charakterze hydrofobowym [25].

- Potwierdziły się prognozy dotyczące wzrostu zastosowania pigmentów w procesach druku i barwienia wyrobów włókienniczych. Obserwowane zjawisko jest wypadkową kilku czynników. W wyniku istotnych zmian wprowadzonych do procesów wytwarzania samych pigmentów oraz charakteru stosowanych środków wiążących udało się wyeliminować wiele niedogodności związanych ze stosowaniem druku pigmentowego takich, jak nienajlepsze odporności na pranie mechaniczne, tarcie i działanie rozpuszczalników organicznych używanych podczas czyszczenia chemicznego. Poza cenionymi od dawna zaletami pigmentów, którymi były dobre odwzorowanie i powtarzalność odcieni, możliwość aplikacji w rozmaitych technikach druku stosowanie tych substancji pozwala ponadto uzyskać specjalne efekty takie jak trójwymiarowość, barwy metaliczne (srebrna, złota) czy nieosiągalny przy zastosowaniu innych środków barwiących druk biały. Ważne są także takie czynniki jak możliwość zastosowania tej metody barwiarskiej w przypadku rozmaitych rodzajów wyrobów włókienniczych w tym wyrobów z włókien mieszanych (na przykład poliester-celuloza), czy trudnych do zabarwienia w inny sposób (włókna szklane). Na korzyść stosowania pigmentów w porównaniu z innymi środkami barwiącymi wpływają również czynniki ekonomiczne i ekologiczne wiążące się z tańszym i mniej skomplikowanym parkiem maszynowym do obróbki mokrej, mniejszym zużyciem wody i energii oraz bardziej przyjaznymi dla środowiska ściekami technologicznymi. Powszechnie stosowanie nowoczesnych, pozbawionych rozpuszczalników organicznych, wodorozcieńczalnych preparacji pigmentowych sprawia, że w procesach druku coraz skuteczniej konkurują one z innymi środkami barwiącymi. Coraz bardziej popularne stają się metody aplikacji pigmentów określane terminem „barwienia pigmentowego”, w trakcie których wysoce zdyspergowany pigment wraz z emulsją środka wiążącego (zazwyczaj kopolimeru akrylowego) i ewentualnie katalizatorem nanoszony jest metodą napawania na tkaninę. Po wysuszeniu tkaniny, w trakcie utrwalania w temperaturze 170-175°C następuje sieciowanie środka wiążącego. Ponieważ cały pigment znajduje się w utworzonej barwnej powłoce procesy prania nie są zwykle konieczne chyba, że trzeba usunąć pozostałości użytych środków pomocniczych lub uzyskać bardziej miękki chwyt tkaniny. Zastosowanie pigmentów organicznych lub

nieorganicznych pozwala uzyskać doskonałe trwałości użytkowe otrzymanych jasnych i średnio głębokich „wybarwień” na światło i czynniki mokre.

- Techniki sterowanego cyfrowo dyszowego druku natryskowego należą do jednej z najszybciej rozwijających się technologii odwzorowywania i według opinii wielu specjalistów przyszłość druku włókienniczego należy właśnie do tej techniki druku, aczkolwiek obecnie podaż produktów wytwarzanych tą metodą jest jeszcze w stadium początkowym. W technikach tych obserwuje się bardzo szybki postęp polegający głównie na stosowaniu do tego celu pigmentów o odpowiednim stopniu rozdrobnienia i otrzymaniu stabilnych preparacji. Na przykład oferowany przez firmę *Clariant* asortyment *Hostajet* określony jest jako nano-dyspersyjna wodna preparacja pigmentowa. Wszystkie pigmenty posiadają średnicę cząstek poniżej 100 nm. Bliższych szczegółów na temat zastosowanej metody stabilizacji utworzonej dyspersji nie ujawniono poza wzmianką o dodatku substancji polimerycznych i specjalnych środków dyspergujących.

- Według często powtarzanych w ostatnim 25-leciu opinii środowisk proekologicznych w procesach farbiarskich należałoby rozważyć problem powrotu do uznanych za „ekologicznie bezpieczne” barwników naturalnych pochodzenia roślinnego. Obok kolejnych doniesień o zastosowaniu szeregu tradycyjnych i nowych barwników naturalnych w nowoczesnych procesach barwiarskich [26-29] przeważały jednak opracowania, których autorzy zdawali sobie sprawę, że nie jest możliwe całkowite wyeliminowanie barwników syntetycznych. Ograniczone użycie barwników roślinnych byłoby możliwe tylko w przypadku zastosowania ich do włókien naturalnych, przy zachowaniu wszystkich procedur obowiązujących w nowoczesnej barwiarni. Uwzględniając powyższe warunki wydaje się, że stosowanie barwników naturalnych na większą skalę jest w najbliższej przyszłości raczej mało prawdopodobne.

Wartość światowego rynku barwników produkowanych na potrzeby przemysłu włókienniczego w okresie ostatnich kilku lat oceniana była na 10-12 miliardów dolarów rocznie wzrastając każdego roku o około 3%. Aktualne dane są obecnie trudne do uzyskania gdyż kryzys ekonomiczny nie ominął także i tej dziedziny przemysłu. Ocenia się, że w samych Indiach - jednym z największych producentów barwników na świecie eksport tych produktów spadł o około 20%. Nie wiadomo jak długo utrzyma się recesja w gospodarce światowej, ale można bez większego ryzyka stwierdzić, że w ciągu następnych 25 lat zarówno przemysł chemiczny jak i przemysł włókienniczy ulegną dalszym zmianom w wyniku rozwoju technologii chemicznej, biotechnologii i nanotechnologii. Z całą pewnością nie pozostanie to bez wpływu na charakter produkowanych wyrobów włókienniczych i niezbędnych do ich zabarwienia barwników syntetycznych.

Literatura cytowana

1. J.Park, J.Shore; *Coloration Technology*, **123**, 209-216 (2007).
2. Procter & Gamble; WO 02/096995 (2001).
3. D.M.Lewis; K.F.Morris, P.J.Broadbent; *Coloration Technology* **124**, 186-194 (2008).
4. D.M.Lewis; *AATCC Review*; **2009**, (4) 38-41.
5. R.J.Carrig; „Process Development and Optimization for High Efficiency Fiber Reactive Dyes” NCS University, 2006.
6. M.A.Weaver; *AATCC Review*; **2003**, (1) 17-21.
7. J. Z Hu, P.Skrabal, H.Zollinger; *Dyes and Pigments*, **8**, 189,(1987).
8. A.D.Towns; *Dyes and Pigments*, **42**, 3-28, (1999).
9. S.I.Agbo, G.Hallas, A.D.Towns; *Dyes and Pigments*, **47**, 33-43 (2000).
10. W.Czajkowski; *Informator Chemika Kolorysty* **10**, 12-23, (2007); *Barwniki, Środki Pomocnicze* **52**, (1)20-30(2008).
11. M.Anbu Kulandainathan, Kiran Patil, A.Muthukumaran, R.B.Chavan; *Coloration Technology* **123**,143 (2007).
12. W.Czajkowski; „Nowoczesne barwniki dla włókiennictwa”, Łódź 2006.
13. M.Szymczyk, H.S.Freeman; *Rev. Progr.Coloration* **34**, 39-55, (2004).
14. I.Holme; *Rev. Progr Coloration*, **33**, 85-92 (2003).
15. K.Hunger; *Rev. Progr. Coloration* **35**, 76-89 2005).
16. S.B.Moore, L.W.Ausley; *J. Cleaner Production* **12**, 585-601 (2004).
17. W.S.Perkin, I.E.Reed; *Textile Chem. Col.* **24**, 25-28 (1994).
18. M.Muthukumar, D.Sargunamani, M.Senthilkumar, N.Selvakumar; *Dyes and Pigments* **64**, 39-44, (2005).
19. M.Marucci, G.Nosenzo, G.Campanelli, I.Ciabatti, D.Corrieri, G.Ciardelli; *Desalination* **138**, 75-82 (2001).
20. C.Tang, V.Chen; *Desalination* **143**, 11-20 (2002).
21. L.Shu, T.D.Waite, P.J.Bliss, A.Fane, V.Jegathesan; *Desalination* **172**, 235-243 (2005).
22. Y.H.Lee, S.G.Pavlostathis; *Water Environ. Res.* **76**, 56-66 (2004).
23. E.Bach, E.Cleve, E.Schollmeyer; *Rev. Prog. Coloration* **32**, 88-101 (2002).
24. A.Ferri, M.Banchero, L.Manna, S.Sicardi; *J. Supercritical Fluids* **37**, 107-114 (2005).
25. D.M.Lewis, P.J.Broadbent; *J.Soc.Dyers Col.* **113**, 159 (1997).
26. L.G.Angelini, A.Bertoli, S.Rolandelli, L.Pistelli; *Industrial Crops and Products* **17**, 199-207 (2003).
27. I.Dumitrescu, E.Visileanu, M.Niculescu; *Colourage Annual* 2004, 121-129.
28. G.S.Nadiger, K.P.Sharma, P.Jarag; *Colourage Annual* 2004, 130-137.
29. T.Bechtold, A.Turcanu, E.Ganglberger, S.Geissler; *Bioresource Technology* **81**, 171-177 (2002).

**Marta Kucharska, Łucja Wyrębska,
Anna Kwiecień, Stanisław Gosławski**

*Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu
Oddział Zamiejscowy Barwników i Produktów Organicznych w Zgierzu*

Eriofast – reaktywne barwniki do poliamidu.

Eriofast - reactive dyes for polyamide.

Streszczenie

Pojawienie się na rynku nowych reaktywnych barwników do barwienia włókna poliamidowego o bardzo dobrych właściwościach użytkowych i nieznannej strukturze chemicznej wzbudziło zainteresowanie producentów wyrobów włókienniczych i ośrodków naukowo-badawczych. W Instytucie Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników oddział w Zgierzu przeprowadzono badania zmierzające do określenia struktury tych barwników.

W artykule przedstawiono wyniki analizy konstytucyjnej oraz syntezy, a także porównawczą ocenę właściwości spektroskopowych, aplikacyjnych i użytkowych trzech barwników: Eriofast Yellow R, Eriofast Red 2B i Eriofast Black M.

Abstract

Appearance on market a new reactive dyes (Eriofast) for polyamide aroused interest of textile products producers and research centers, including Institute for Engineering of Polymer Materials & Dyes department in Zgierz.

In article the findings of constitutional analysis, synthesis and comparative assessment of spectroscopic and applied properties of three reactive dyes: Eriofast Yellow R, Eriofast Red 2B and Eriofast Black M are presented.

1. Wprowadzenie

Włókno poliamidowe pod względem zastosowania jest trzecim najważniejszym surowcem włókienniczym po poliestrze i bawełnie. Stanowi podstawowy surowiec do produkcji bielizny damskiej, rajstop, skarpet, kostiumów kąpielowych i dywanów. Jest także często stosowane w mieszankach z innymi włóknami, zarówno naturalnymi jak i syntetycznymi, z różnym przeznaczeniem końcowym (głównie na wyroby odzieżowe i dywanowe).

Dotychczas do barwienia poliamidu najczęściej były stosowane barwniki kwasowe oraz metalokompleksowe typu 1:2. Mają one jednak podstawową wadę, mianowicie tworzą relatywnie słabe wiązania fizyczne z włóknem. W wyniku wielokrotne-

go prania powodują zabarwienie włókien towarzyszących, a także zmianę koloru wyrobu wybarwionego. Efekt ten jest szczególnie niepożądany w wyrobach tekstylnych codziennego użytku. Badania na przełomie XX i XXI wieku [2-13], w zakresie poszukiwania rozwiązań mogących wyeliminować te wady, doprowadziły do wyselekcjonowania struktur barwników charakteryzujących się, przy odpowiednio dobranych metodach aplikacyjnych, wysokimi właściwościami użytkowymi. Związki te cechują się także bardzo dobrymi odpornościami na pranie i światło. Mowa tu o nowych barwnikach reaktywnych wprowadzonych na rynek w 2002 roku przez firmę Ciba pod nazwą Eriofast.

Colour Index w najnowszym wydaniu wymienia dziewięć barwników tego typu, nie precyzując ich budowy chemicznej, definiując je jako:

C.I. Reactive Black 51	Eriofast Black M
C.I Reactive Blue 273	Eriofast Blue 3G
C.I Reactive Blue 272	Eriofast Blue 3R
C.I Reactive Orange 139	Eriofast Orange 4R
C.I Reactive Red 274	Eriofast Red 2B
C.I Reactive Red 276	Eriofast Red 3B
C.I Reactive Red 275	Eriofast Red B
C.I Reactive Yellow 213	Eriofast Yellow 5G
C.I Reactive Yellow 211	Eriofast Yellow R

Podejmując badanie o ich strukturze wiedzieliśmy tylko, że są to barwniki reaktywne zawierające chromofory monoazowe w przypadku barwników żółtych, czerwonych i czerni oraz antrachinonowe w przypadku błękitów.

Zalety aplikacyjno/użytkowe wymienionych barwników przedstawione zostały przez przedstawiciela firmy Huntsman Swisscolor J.J.Eckersdorf Sp.j. na Seminarium Kolorystów w 2007 roku w Elblągu [1]. Podkreślono, iż barwniki Eriofast są związkami nowymi, przeznaczonymi specjalnie do poliamidu. Cechują się bardzo dobrą odpornością na światło oraz pranie, a także niespotykaną dotychczas kompatybilnością (możliwością tworzenia tzw. „trójek” chromatycznych). W systemach tróchromatycznych barwniki te wyciągają i wiążą się z jednakową szybkością oraz barwią tkaninę dokładnie „ton w ton”. Ta właściwość, widoczna w fazie wyciągania, gwarantuje nadzwyczajną powtarzalność i znakomitą równomierność wybarwień. Z uwagi na reaktywny charakter wiązania barwników z włóknem poliamidowym, spełniają one najwyższe wymagania odpornościowe na wielokrotne pranie i czynniki mokre (30-60°C) według międzynarodowych norm jak: ISO lub AATCC IIA. Dotyczy to także parowania i szamponowania, parametrów ważnych w użytkowaniu dywanów. Podkreślono, że doskonałe odporności wybarwień można uzyskać dzięki zastosowaniu nowoczesnych środków i technik barwiarских.

Zaprezentowano polecane przez producenta dla tej grupy barwników dwie metody barwienia:

- ♦ **metoda klasyczna** - stosowana do barwienia standardowych włókien poliamidowych z zachowaniem optymalnych odporności,
- ♦ **metoda Eriofast micro** - opracowana w celu osiągnięcia bardzo intensywnych wybarwień w bardzo ciemnych i wysyconych kolorach przy jednoczesnym osiągnięciu najwyższych odporności na czynniki mokre.

Elementy nowej metody barwienia Eriofast micro to:

- zastosowanie chlorku wapnia CaCl_2 - podwyższa on powinowactwo barwników i jednocześnie znacznie podnosi intensywność wybarwień, jest jednocześnie taną i dostępną solą. Jest dodawany do kąpeli barwiarskiej w temp. 75^0 C , po czym wypłukiwany z towaru.
- zastosowanie nowego utrwalacza Eriofast Fix - łączy on cząsteczki barwnika trwałymi kowalentnymi wiązaniami, poprzez grupy reaktywne. Zjawisko to jest niezależne od tego czy cząsteczka barwnika jest na stałe związana z włóknem czy też nie.

Dzięki doskonałym odpornościom na czynniki mokre barwniki Eriofast umożliwiają łączenie białych i kolorowych materiałów również z czarnymi elementami, nie wykazując zafarbowania po praniu.

Powyższe walory aplikacyjne barwników Eriofast stały się impulsem do przeprowadzenia prac badawczych dotyczących określenia struktur tych barwników.

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań prowadzonych na trzech dostępnych barwnikach z palety Eriofast: **Eriofast Yellow R**, **Eriofast Red 2B** i **Eriofast Black M**. W toku analiz ustalono ich budowę chemiczną, a także opracowano metody syntezy każdego z nich i porównano z barwnikami wzorcowymi, oceniając ich właściwości kolorystyczno-aplikacyjne.

2. Analiza konstytucyjna

Materiały i metody:

- ***Chromatografia cienkowarstwowa (TLC)***

Chromatogramy wykonano na płytkach krzemionkowych firmy Merck (nr art. 1.05554.0001) stosując następujące układy rozwijające: octan etylu\ dioksan\ woda\ kwas octowy w stosunku 4:3:2:1 oraz propanol\ octan etylu\ woda w stosunku 6:1:3.

- ***Hydroliza alkaliczna***

Reakcję prowadzono pod chłodnicą zwrotną w temperaturze wrzenia w 15% NaOH w czasie 6-ciu godzin.

- ***Redukcja hydrosulfitem***

Redukcję barwników prowadzono na ciepło podsiarczynem sodu w środowisku alkalicznym.

- ***Redukcja cynkiem w środowisku amoniaku***

Metodę tę stosowano do identyfikacji kwasu H (kwas 1-amino-8-hydroksy-3,6-naftylodisulfonowy) podwójnie sprzęgniętego jako składnik bierny. Po naniesieniu na bibułę produktów powstałych w wyniku redukcji pojawia się intensywne niebieskie zabarwienie.

- ***Zstępująca chromatografia bibułowa***

Rozdział prowadzono na bibule Whatman 3 stosując jako eluent n-butanol nasycony roztworem HCl o stężeniu $2,5\text{mol/dm}^3$. Chromatogramy wywoływano za pomocą odczynnika Ehrlicha (1g aldehydu 4-N,N-dimetyloaminobenzoowego rozpuszczony na gorąco w rozpuszczalniku o składzie: 75 ml n-butanol, 25 ml stężonego kwasu solnego) oraz poprzez reakcję diazowania tlenkami azotu i sprzęgania z solą R (sól sodowa kwasu 2-naftolo-3,6-disulfonowego).

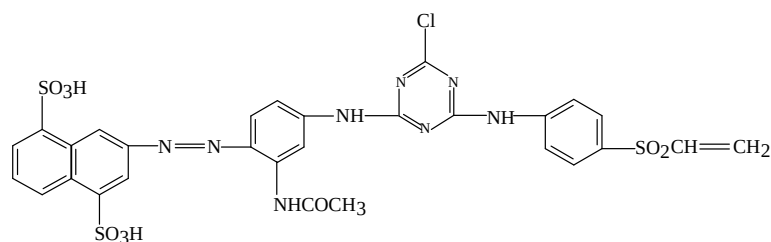
- ***Wstępująca chromatografia bibułowa***

Rozdział prowadzono na bibule Whatman 3. Stosowany eluent to mieszanina propanol\ amoniak w stosunku objętościowym 2:1. Odczynniki wywołujące jak w chromatografii zstępującej.

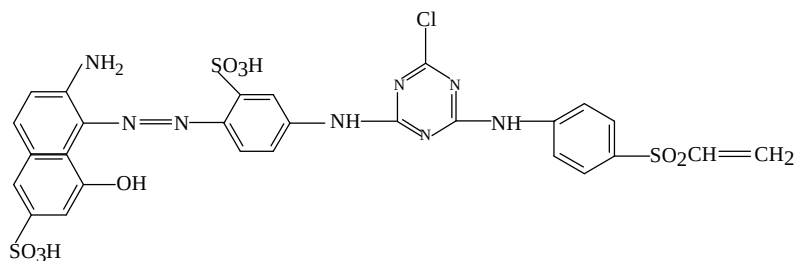
- ***Mineralizacja barwnika i oznaczanie zawartości metali***

Mineralizację prowadzono w mieszaninie stężonych kwasów siarkowego i azotowego zmieszanych w stosunku 4:1. Mieszaninę ogrzewano do wrzenia, aż do całkowitego zaniku wydzielania się tlenków azotu i do odbarwienia roztworu. Następnie otrzymany roztwór analizowano za pomocą absorpcyjnej spektrometrii atomowej na Spektrometrze ATI UNICAM 939.

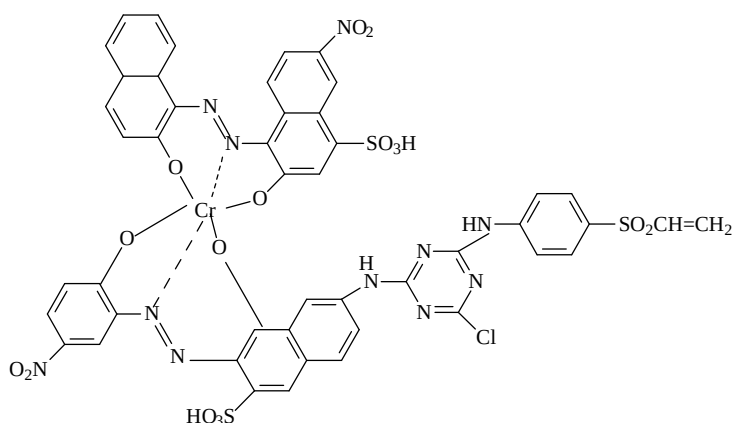
Na podstawie przeprowadzonych badań ustalono struktury trzech barwników Eriofast:



I.



II.



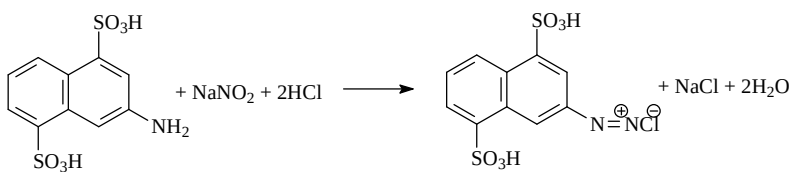
III.

Rys. 1. Wzory strukturalne zidentyfikowanych barwników: I. Eriofast Yellow R, II. Eriofast Red 2B, III. Eriofast Black M.

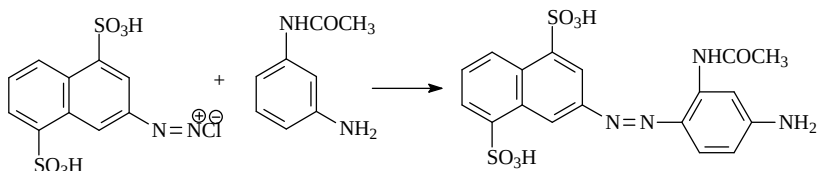
3. Synteza barwników

Dla potwierdzenia wykonanych badań analitycznych przeprowadzono syntezę rozszyfrowanych barwników. Barwniki otrzymano sposobami opisanymi w literaturze patentowej [2, 6, 7, 9, 13], wykorzystując ogólnie znane typy reakcji chemicznych: diazowanie, sprzęganie, kondensację, redukcję, chromowanie. Syntezę barwników o strukturze I, II i III wykonano według procesów składających się z etapów przedstawionych na rysunkach 2– 4.

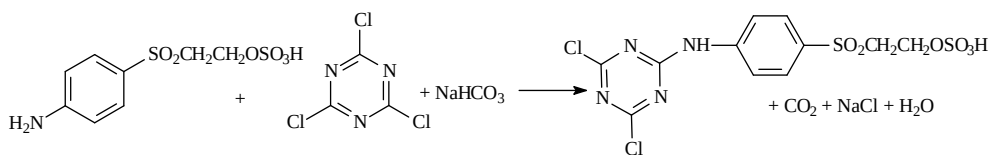
Rys. 2. Otrzymywanie żółtego barwnika o strukturze I.



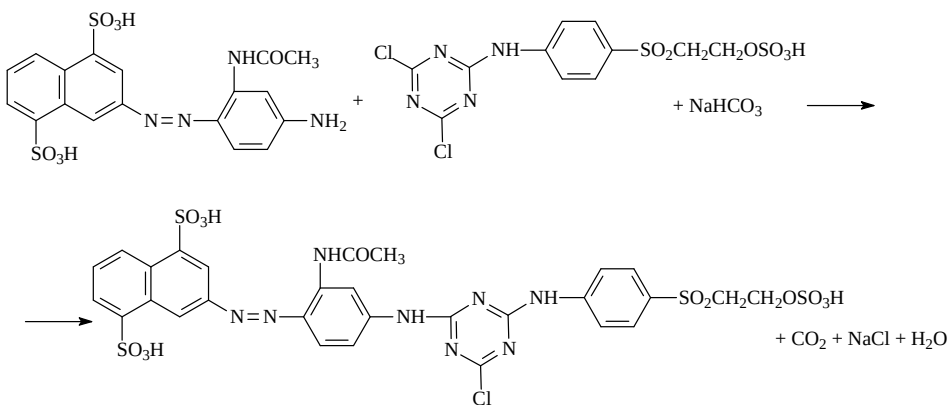
1



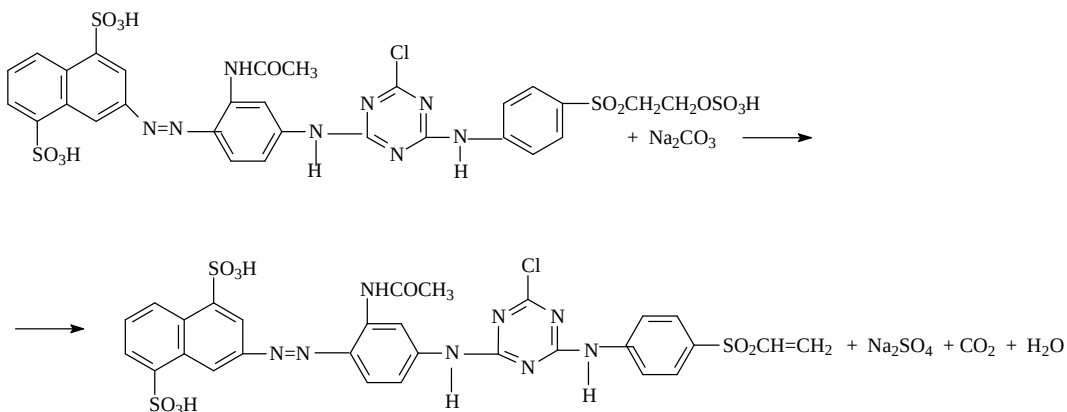
2



3



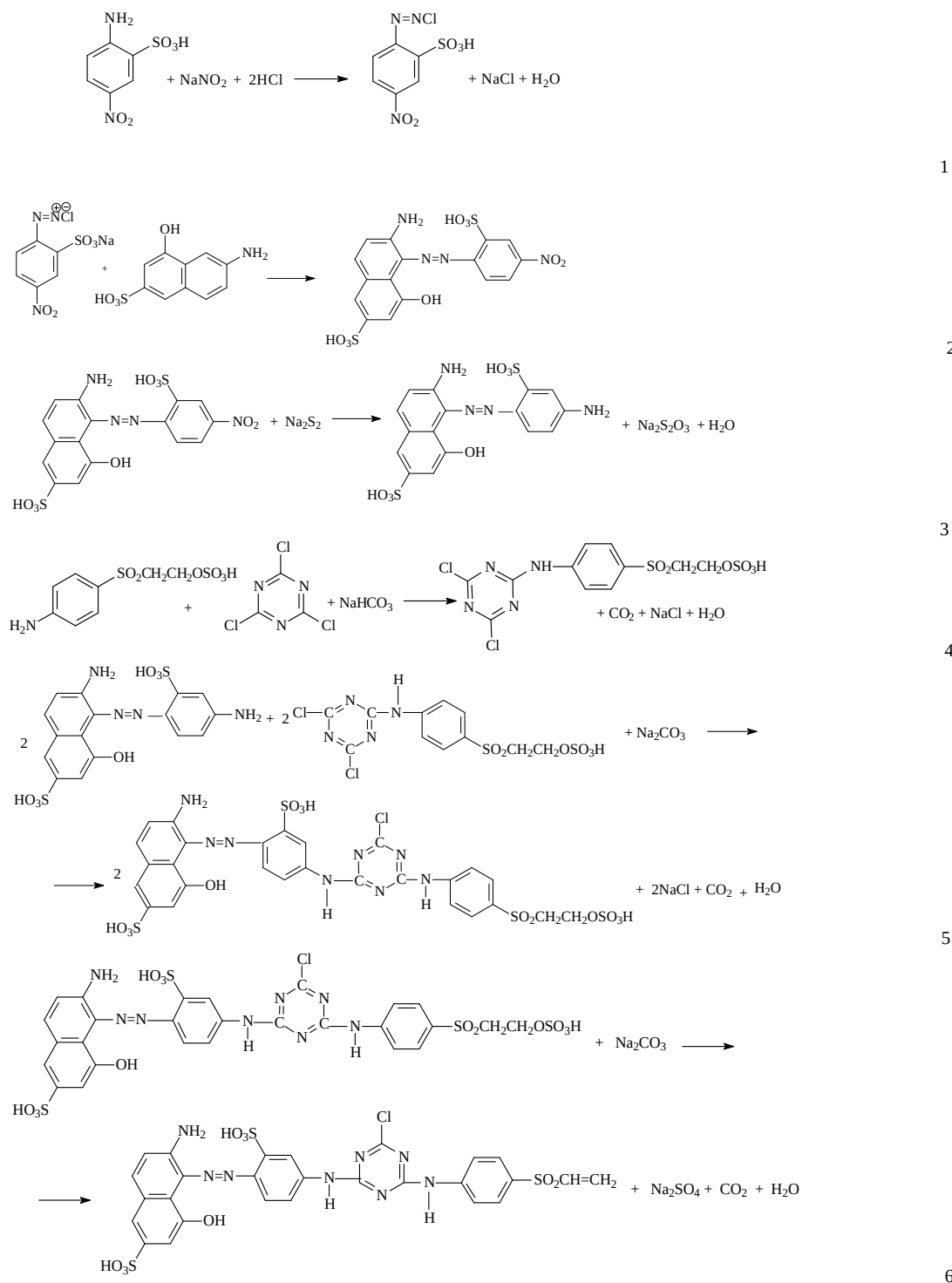
4



5

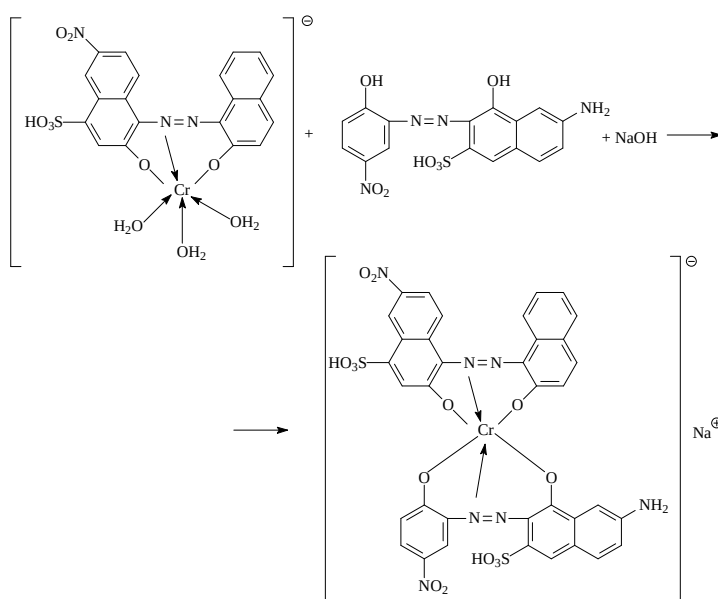
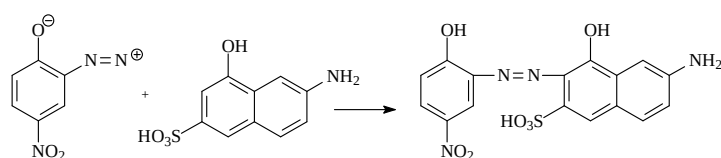
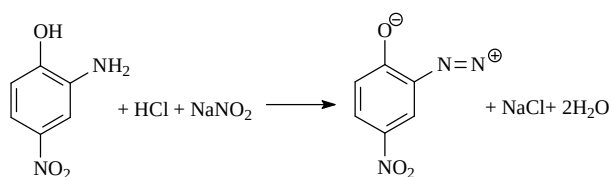
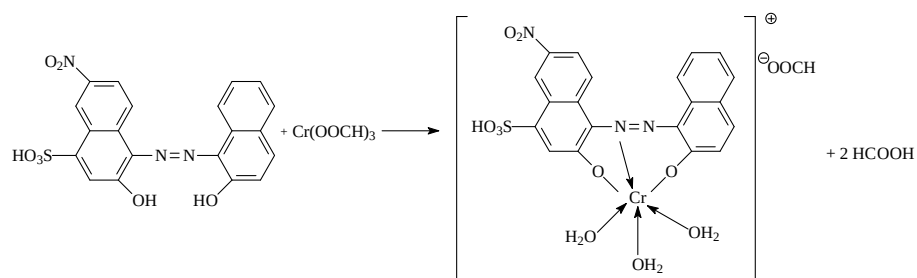
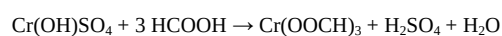
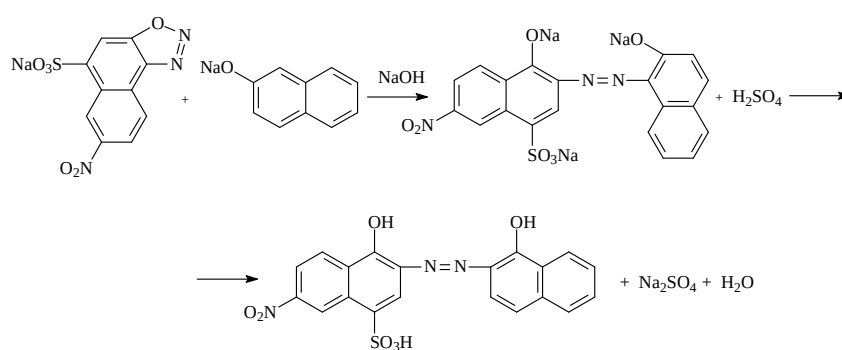
1. Dwuazowanie kwasu 2- naftyloamino-4,8-dwusulfonowego (kwas C).
2. Sprzęganie soli dwuazoniowej kwasu C z meta-aminoacetanilidem.
3. Kondensacja chlorku cyjanuru z 4-(beta-siarczanoetylosulfonyl)-aniliną (p-ester) – układ reaktywny.
4. Kondensacja barwnika monoazowego z układem reaktywnym, produktem kondensacji chlorku cyjanuru i p-estru.
5. Hydroliza grupy estrowej układu reaktywnego do formy winylowej.

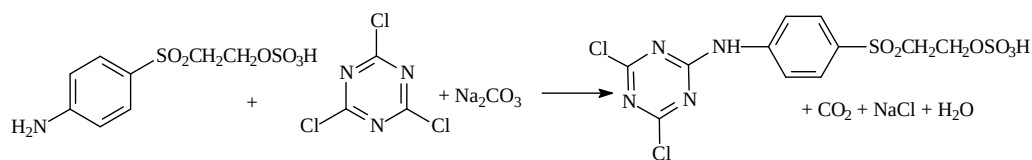
Rys. 3. Otrzymywanie czerwonego barwnika o strukturze II.



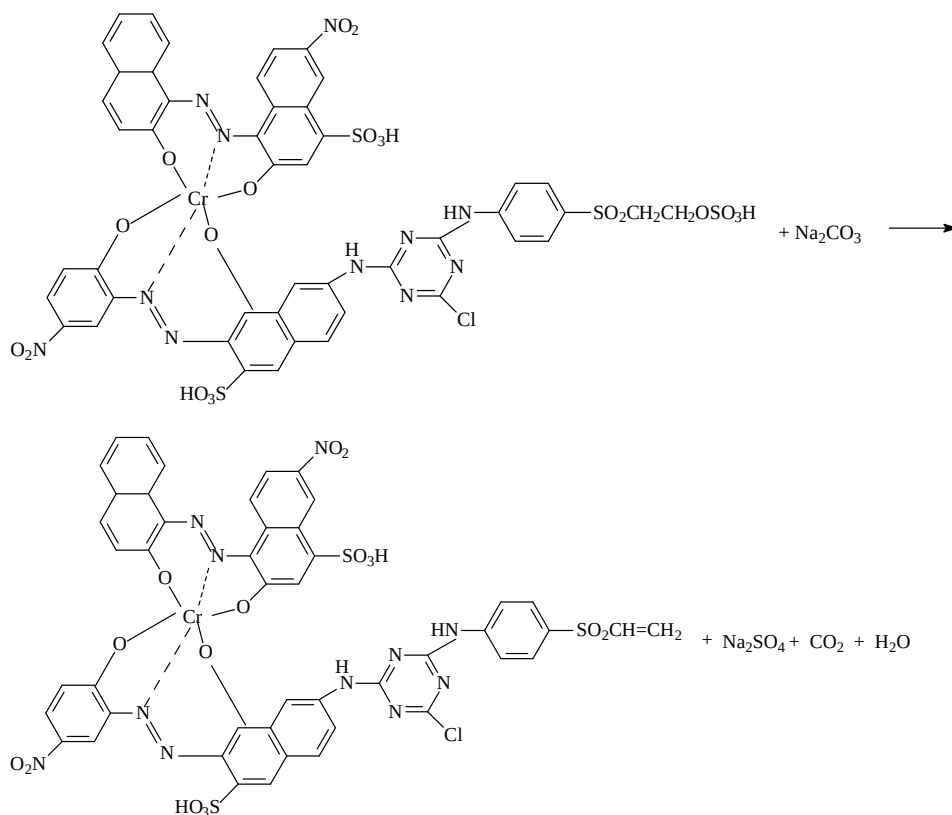
1. Dwuazowanie soli sodowej kwasu para-nitroanilino-orto-sulfonowego.
2. Sprzęganie soli dwuazoniowej kwasu p-nitroanilino-o-sulfonowego z kwasem 7-amino-1-naftolo-3-sulfonowym (kwas Gamma).
3. Redukcja grupy nitrowej barwnika.
4. Kondensacja p-estru z chlorkiem cyjanuru.
5. Kondensacja barwnika z układem reaktywnym, produktem kondensacji chlorku cyjanuru i para-estru.
6. Hydroliza grupy estrowej barwnika czerwonego i otrzymanie formy winylowej.

Rys. 4. Otrzymywanie czarnego barwnika o strukturze III.





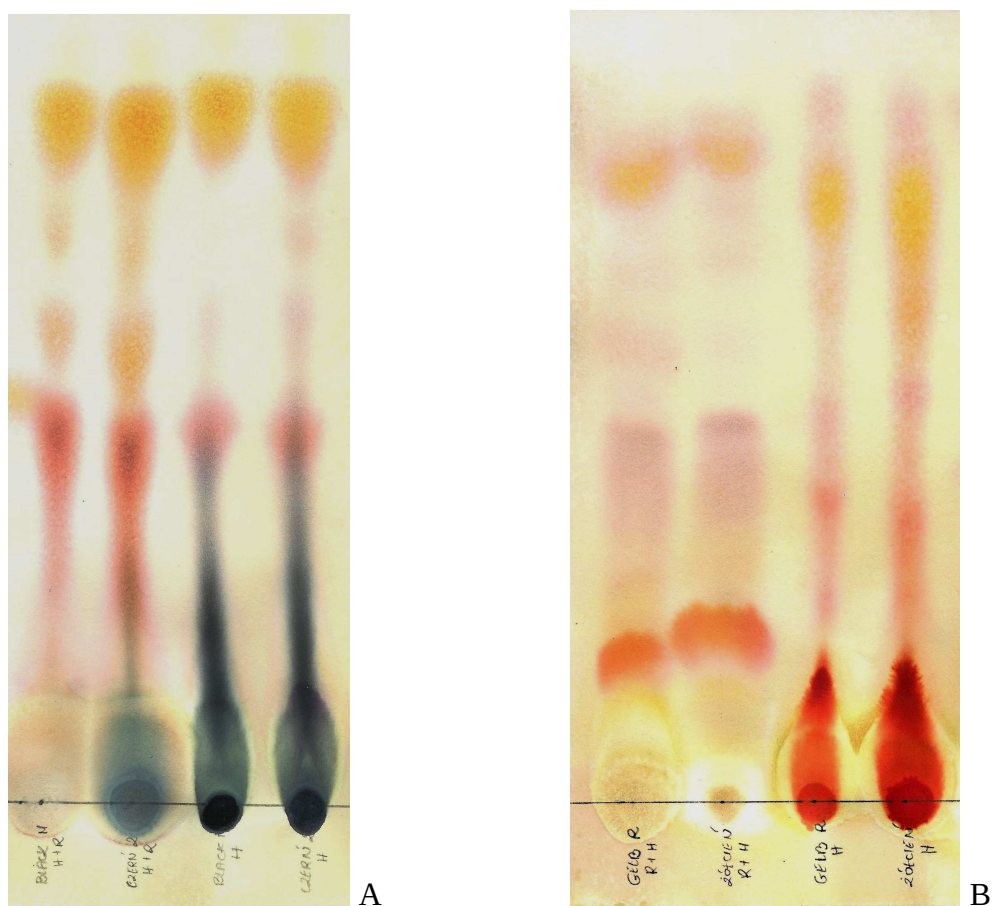
6



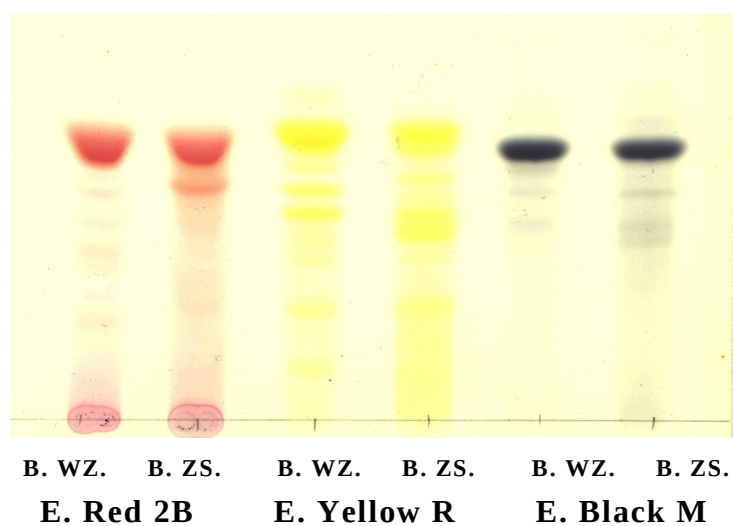
7

1. Sprzęganie kwasu 1,2-dwuazooksy-6-nitronaftaleno-4-sulfonowego z beta-naftolem (barwnik monoazowy I).
2. Otrzymywanie chromowego kompleksu 1:1 monoazowego barwnika I.
3. Otrzymywanie monoazowego barwnika II-Dwuazowanie 4-nitro-o-aminofenolu.
4. Sprzęganie soli dwuazoniowej 4-nitro-o-aminofenolu z kwasem γ .
5. Otrzymywanie niesymetrycznego kompleksu 1:2.
6. Kondensacja chlorku cyjanuru z p-estrem.
7. Kondensacja barwnika metalokomplexowego 1:2 z produktem kondensacji chlorku cyjanuru i p-estru (układem reaktywnym).

Przebieg prowadzonych reakcji chemicznych i jakość barwników finalnych oceniano metodą chromatografii cienkowarstwowej i bibułowej, wykorzystując metodykę stosowaną w analizie konstytucyjnej. Porównawczą ocenę chromatograficzną produktów powstałych na skutek reakcji hydrolizy i redukcji barwników zsyntetyzowanych i wzorców przedstawia rysunek 5. Natomiast na rysunku 6. znajduje się chromatogram przedstawiający analizę porównawczą barwników w postaci właściwej.



Rys.5. Chromatogramy bibułowe przedstawiające analizę porównawczą produktów rozpadu barwników wzorcowych i zsyntetyzowanych. A - Eriofast Black M B - Eriofast Yellow R.



Rys.6. Chromatogram przedstawiający analizę porównawczą barwników wzorcowych i zsyntetyzowanych.

W barwnikach wzorcowych i otrzymanych oznaczono metodą potencjometryczną zawartość chlorku sodowego oraz zbadano ich podstawowe właściwości spektrofotometryczne i barwiarskie.

Pomiary spektrofotometryczne obejmujące wyznaczenie $\lambda_{\max}$ roztworów wodnych o stężeniach 2×10^{-5} mol/dm³ barwnika wykonano za pomocą spektrofotometru JASCO V-550, stosując kuwety o grubości 1cm.

Wyniki badań spektrofotometrycznych i aplikacyjnych podano w tabelach 1 i 2.

4. Aplikacja

W celu potwierdzenia zgodności właściwości użytkowych barwników otrzymanych w stosunku do wzorcowych przeprowadzono porównawczą aplikację na poliamidzie.

Materiały i metody.

Barwienie tkaniny poliamidowej badanymi barwnikami Eriofast przeprowadzono metodą klasyczną [8] i metodą wobec CaCl₂ [13]. Z uwagi na niedostępność utrwalacza Eriofast Fix, polecanego przez producenta barwników Eriofast, wybarwienia wobec CaCl₂, wykonano zgodnie z metodyką podaną w cytowanych patentach, bez lub z wykorzystaniem w końcowej obróbce 1,6-heksametylenodiaminy.

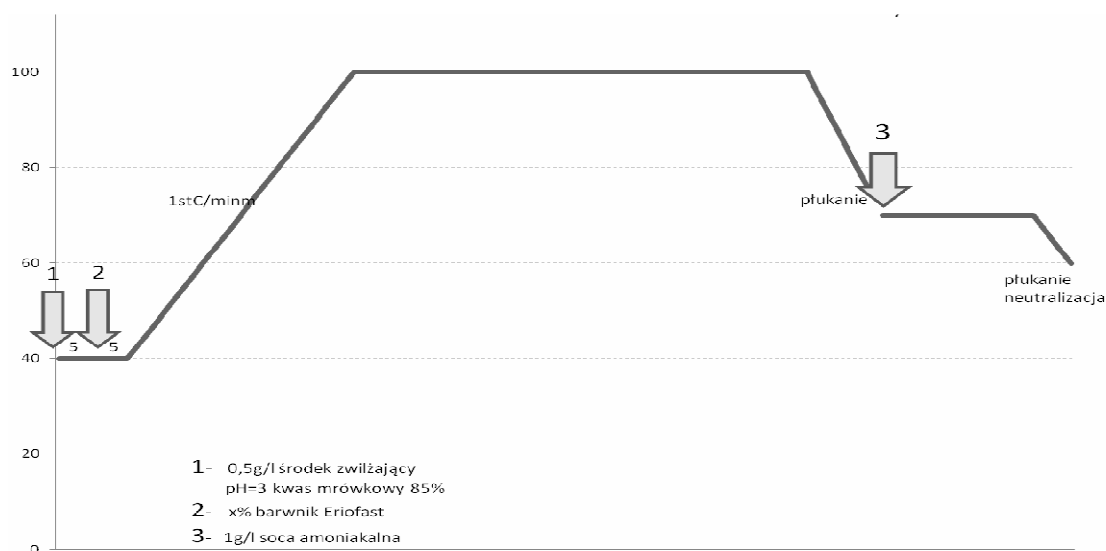
- **Materiał badawczy:** tkanina poliamidowa (100%) wstępnie oprana w roztworze niejonowego środka powierzchniowo czynnego (Rokanol O18- 0,5% w stosunku do masy włókna).
- **Wybarwienia:** 0,3%, 0,6%, 0,9%, 1,2%, 3% barwnikami zsyntetyzowanymi i wzorcowymi.

Barwienie prowadzono w barwiarce UGOLINI redkrome.

W procesach barwienia, barwniki wzorcowe przyjęto jako 100%. Koncentrację barwników zsyntetyzowanych ustalono porównując je z barwnikami wzorcowymi.

Barwienie metodą klasyczną

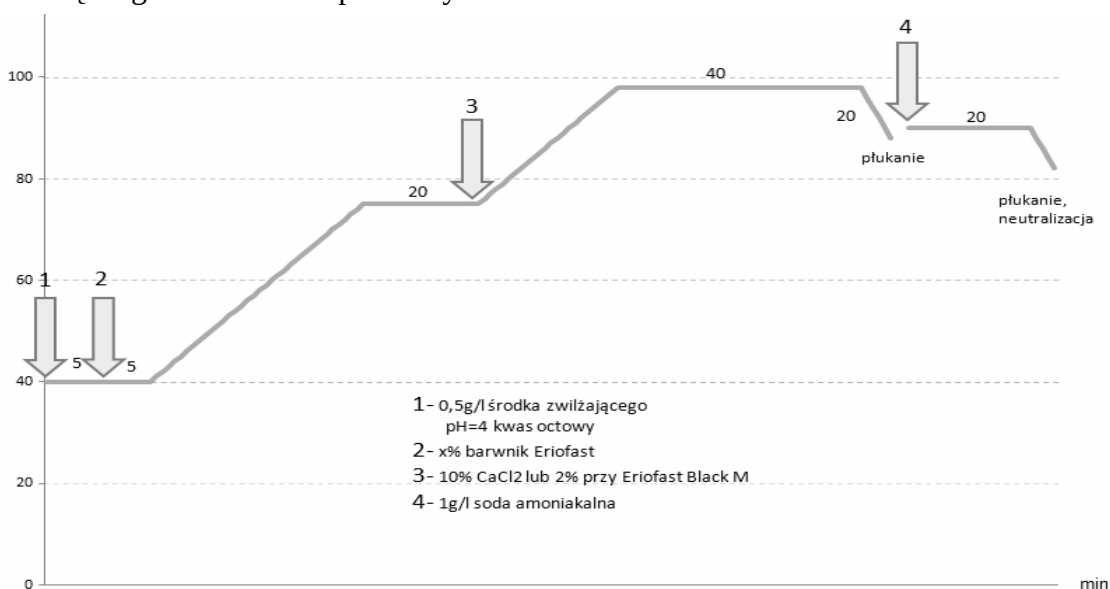
W kubki barwiarki nalano roztwór środka zwilżającego i zakwaszono do pH = 3 kwasem mrówkowym. Rozpoczęto obróbkę w 40°C. Po 5 min. dodano barwnik i kontynuowano proces dalsze 5 min., następnie temperaturę podniesiono do 100°C i barwiono 60 min. po czym obniżono temperaturę i wyjęto kubki z barwiarki. Do nowych kubków nalano roztwór sody (10% w stosunku do masy włókna). Kubki wstawiono do nagrzanej do 70°C barwiarki i prowadzono proces 20 min., po zakończeniu procesu próbki zostały wypłukane i umieszczone w roztworze neutralizującym (100ml roztworu na każdą próbkę) zawierającym 1ml CH₃COOH/ 100ml wody. Próbkę wysuszono w pozycji wiszącej w temperaturze otoczenia.



Rys. 7. Diagram barwienia metodą klasyczną.

Barwienie wobec chlorku wapnia

W kubki barwiarki nalano roztwór środka zwilżającego i zakwaszono do pH = 4 kwasem octowym. Barwienie rozpoczęto w 40°C. Po 5 min. dodano barwnik i kontynuowano proces dalsze 5 min., następnie temperaturę podniesiono do 75°C i kontynuowano barwienie przez 20 min. Dodano chlorek sodu i podniesiono temperaturę do 75°C. Proces prowadzono 40 min., po czym obniżono temperaturę i wyjęto kubki z barwiarki. Dalej postępowano jak w metodzie klasycznej, z jedną różnicą - barwiarkę nagrzano do temperatury 95°C.



Rys. 8. Diagram barwienia w obecności chlorku wapnia.

Stopień związania barwników z włóknem poliamidowym oznaczono kolorymetrycznie mierząc stężenie barwnika w kąpieli przed barwieniem i po barwieniu.

Otrzymane próbki wybarwień poddano badaniom odpornościowym na działanie prania, potu i tarcia. Badania te przeprowadzono zgodnie z obowiązującymi normami polskimi:

- na pranie wg normy: C2S PN-ISO 105-C06,
- na pot wg normy: PN- EN ISO 105-E04,
- na tarcie wg normy: PN-EN ISO 105-X12.

Wyniki analiz spektrofotometrycznych i aplikacyjnych ilustrują tabele 1. i 2. oraz rysunki 7 i 8.

Tabela 1. Odporności użytkowe barwników wzorcowych (Eriofast) i zsyntetyzowanych.

ERIOFAST		METODA	PRANIE		POT		TARCIE	
			Zabrudzenie bawełny	Zabrudzenie poliamidu	Kwaśny	Alkaliczny	Suche	Mokre
Gelb R	Wzorzec	Klasyczna	4	4/5	4/5	4/5	4/5	4
	Próba		4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4
	Wzorzec	CaCl ₂	3/4	4/5	4/5	4/5	4/5	4
	Próba		4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4
Red 2B	Wzorzec	Klasyczna	4	4/5	4/5	4/5	4/5	4
	Próba		4	4/5	4/5	4/5	4/5	4
	Wzorzec	CaCl ₂	4	4/5	4/5	4/5	4/5	4
	Próba		4	4/5	4/5	4/5	4/5	4
Black M	Wzorzec	Klasyczna	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4
	Próba		4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4
	Wzorzec	CaCl ₂	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4
	Próba		4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4

Tabela 2. Ocena spektrofotometryczna barwników wzorcowych (Eriofast) i zsyntetyzowanych.

ERIOFAST		Zawartość NaCl	$\lambda_{\max}$	Koncentracja	Stopień związania Z włóknem PA
Gelb R	Wzorzec	0,8	400	100	76,4
	Próba	8,4	398	100	77,7
Red 2B	Wzorzec	5,3	515	100	74,8
	Próba	13,9	514	110	75,3
Black M	Wzorzec	1,5	582	100	94,5
	Próba	4,7	582	100	96,4



Rys. 9. Wybarwienia barwnikami wzorcowymi (Eriofast) i zsyntetyzowanymi.

5. Omówienie wyników i dyskusja

Pierwszym etapem analizy konstytucyjnej było ustalenie czy badane barwniki są mieszaninami oraz wykluczenie obecności zanieczyszczeń. W tym celu wszystkie barwniki poddano chromatograficznemu rozdzielaniu na płytkach pokrytych krzemionką (Rys. 10.). Otrzymane chromatogramy potwierdziły jednorodność substancji.



Red 2B Yellow R Black M

Rys. 10. Chromatogram TLC potwierdzający jednorodność trzech badanych barwników.

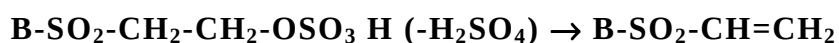
W celu określenia struktury barwników przeprowadzono ich degradację poprzez redukcję, czyli rozerwanie wiązań azowych układu chromoforowego oraz hydrolizę przyczyniającą się do rozpadu układu triazynowego bez naruszenia układu chromoforowego. Jako reduktory stosowano: roztwór hydrosulfitu bądź sproszkowany cynk.

Hydrolizę barwników prowadzono w 15% roztworze NaOH w ciągu sześciu godzin. Otrzymane w ten sposób produkty identyfikowano za pomocą chromatografii bibułowej. Dzięki uzyskaniu dobrego rozdziału amin można było porównać powstałe plamy z plamami wzorców. Na tej podstawie ustalono, że w strukturze wszystkich trzech barwników zawarty jest p-ester skondensowany z chlorkiem cyjanuru. Dodatkowo ustalono, że Eriofast Yellow R zawiera kwas 2-naftyloamino-4,8-disulfonowy (kwas C) oraz acet-p-fenylenodiaminę. Na podstawie wnikliwej analizy posiadanych informacji literaturowych uznano również, że obecność w strukturze barwnika Eriofast Black M kwasu 1-naftolo-6-amino-3-sulfonowego (kwas I) jest wysoce prawdopodobna.

Wyniki spektrometrii atomowej wykazały, że tylko Eriofast Black M jest barwnikiem metalokompleksowym zawierającym w swej cząsteczce atom chromu.

Proces syntezy trzech zidentyfikowanych struktur barwników prowadzono zgodnie z schematami reakcji 2 - 4.

Układ chromoforowy dla każdego z syntetyzowanych barwników otrzymano w wyniku reakcji sprzęgania diazozwiązku aminy aromatycznej z komponentem biernym o strukturach odpowiadającym barwnikom rozszyfrowanym. Syntezę układu reaktywnego barwników prowadzono kondensując chlorek cyjanuru z p-estrem. Reakcję prowadzono w wodzie w temperaturze 0-2°C, utrzymując pH w granicach 5-5,5 przez dozowanie roztworu wodorowęglanu sodowego. Otrzymany układ reaktywny w postaci zawiesiny, wykorzystywano bezpośrednio w reakcji kondensacji z wolnym ugrupowaniem aminowym układu chromoforowego każdego barwnika. Proces ten prowadzono w wodzie w temperaturze 35-45°C utrzymując pH 6-6,5 przez dozowanie roztworu sody. Charakterystyczne dla tej grupy barwników nienasycone ugrupowanie winylosulfonyłowe reagujące z włóknem poliamidowym na zasadzie reakcji przyłączania grupy winylowej do grupy aminowej, tworzono w wyniku reakcji hydrolizy grupy beta- siarczano- etylosulfonyłowej pochodzącej od p-estru. Reakcję prowadzono w temperaturze 70-75°C, utrzymując pH w zakresie 7,5-7,8 poprzez dozowanie roztworu węglanu sodowego.



Barwniki finalne w postaci proszków otrzymano w wyniku suszenia rozpyłowego.

Właściwości aplikacyjno-użytkowe otrzymanych barwników porównano z właściwościami barwników wzorcowych wykonując badania fizykochemiczne oraz aplikacyjne. Oznaczono również podstawowe odporności wybarwień na czynniki mokre zgodnie z Polskimi Normami.

Jak wykazują wyniki, przedstawione w tabelach 1, 2 i na rysunku 9, zsyntetyzowane barwniki typu Eriofast żółcień, czerwień i czerń nie odbiegają pod względem zarówno kolorystycznym jak i użytkowym od wzorców. Odcień i koncentracja barwników zsyntetyzowanych w metodzie klasycznej jest porównywalna do wzorcowych w przypadku żółcieni i czerni, natomiast w przypadku czerwieni koncentracja jest o 10 % wyższa a odcień czystszy. Wybarwienie z zastosowaniem CaCl₂ wg zaleceń producenta (bez proponowanego utrwalacza Eriofast Fix) nie powoduje przyrostu mocy, jedynie nieco czystszy odcień w stosunku do metody klasycznej. Efektu przyrostu mocy nie zauważono również w przypadku barwnika wzorcowego. Wybarwienia z użyciem CaCl₂ i 1,6-heksametylenodiaminy zarówno próbami laboratoryjnymi jak i wzorcami wykazują w ocenie organoleptycznej przyrost mocy ok. 10%. Otrzymane wybarwienia charakteryzują się dużą równomiernością w szerokim zakresie stężeń od 0,5 do 3%. Wykazują one dobre trwałości na tarcie suche i mokre, pot alkaliczny i kwaśny oraz pranie. Cechują się również dobrym i bardzo dobrym stopniem związania z włóknem, który wynosi dla żółcieni 77,7%, czerwieni 75,3%, a dla

czerni 96,5%, odpowiednio dla wzorców: Eriofast Gelb 76,4, Eriofast Red 74,8% i Eriofast Black M 94,5%.

6. Podsumowanie

Ustalono, zsyntetyzowano i potwierdzono budowę chemiczną trzech barwników: Eriofast Yellow R, Eriofast Red 2B i Eriofast Black M o nieznanej dotąd strukturze. Analiza chromatograficzna powstałych w wyniku reakcji redukcji i hydrolizy produktów rozpadu barwników wzorcowych i zsyntetyzowanych wykazała ich zgodność. Tym samym struktura barwników Eriofast Yellow R (I), Eriofast Red 2B (II) i Eriofast Black M (III) została potwierdzona.

Z analizy struktur barwników rozszyfrowanych i opisanych w literaturze patentowej [2-13] wynika, że „Eriofasty” są to barwniki odpowiednio dobrane pod względem aplikacyjnym poprzez selekcję spośród ogromnej liczby możliwych zsyntetyzowanych struktur barwników reaktywnych.

Stwierdzono, że analizowane barwniki oprócz układu chromoforowego, charakterystycznego dla każdego barwnika, zawierają w swej cząsteczce jeden układ reaktywny, do którego dokondensowany jest tzw. moderator wykazujący również właściwości reaktywne. Taki układ odznaczający się złożoną „obojnaczą” budową, może z włóknem reagować dwojako: jako pochodna monochlorotriazynowa uczestnicząca w chemicznej reakcji nukleofilowej substytucji, albo jak związek winylowy, zdolny do reakcji nukleofilowej addycji. Kowalencyjny sposób wiązania się badanych barwników z poliamidem powoduje, iż wybarwienia wykazują bardzo wysokie odporności na działanie czynników mokrych. Układ reaktywny w referowanych strukturach połączony jest z układem chromoforowym mostkiem zawierającym grupy aminowe -NH- albo alkiloaminowe -NAlk-, pochodzącym z półproduktu zdolnego do tworzenia układu chromoforowego. Do związków tych należą pochodne m- bądź p-fenylendiaminy.

Jako układy chromoforowe dla badanych barwników reaktywnych wykorzystano chromofory azowe w przypadku żółcieni i czerwieni oraz kompleksy barwników azowych z metalami ciężkimi typu 1:1 oraz 1:2, w przypadku czerni.

Opracowano metody analizy chromatograficznej pozwalające na ocenę przebiegu poszczególnych etapów syntez oraz ocenę jakości barwników końcowych.

W badaniach aplikacyjnych zastosowano dwie metody barwienia poliamidu. Metodę tradycyjną i wobec chlorku wapnia. Wybarwienia zarówno barwnikami zsyntetyzowanymi jak i wzorcowymi charakteryzują dobre wszechstronne własności użytkowe na tarcie suche i mokre, pot alkaliczny i kwaśny oraz pranie.

Głębsze odcienie zarówno dla barwników z prób laboratoryjnych jak i wzorcowych zaobserwowano na poliamidzie barwionym z dodatkiem chlorku wapnia.

Literatura

1. Pogoda M. "Poliamid jako funkcjonalne włókno na odzież sportową oraz wysokiej jakości bieliznę damską z najwyższymi odpornościami na czynniki mokre, bez pasiastości, ale z eleganckim miękkim chwytem- czy to sprzeczność?"-XXIII Seminarium Polskich Kolorystów, Elbląg 03.10-06.10.2007r.
2. CIBA, US 5760194 (1998).
3. CIBA, US 5760195 (1998).
4. CIBA, US 5779740 (1998).
5. CIBA, EP 1247841.
6. CIBA, EP 0775730 (1997).
7. CIBA, USA 6063137 (2000).
8. CIBA, WO 2003/104546 (2003).
9. CIBA, EP 1275700 (2003).
10. CIBA, WO 2005045125 (2005).
11. CIBA, USA 7259259 (2007).
12. CIBA, USA 2006/0019027 (2006).
13. CIBA, WO 2006/042802 (2006).

Barwniki kwasowe do barwienia włókien poliamidowych

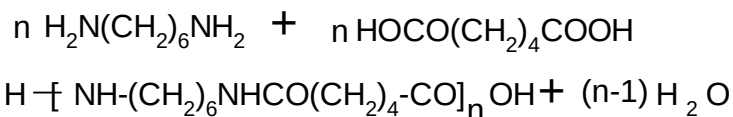
Acid dyes for dyeing of the polyamide fibres

Abstract

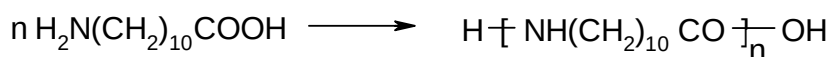
Sythetic polyamides have a structure similar to those of wool and silk but differ in having a low acid-binding power and in their capacity to dissolve nonpolar compounds. Consequently polyamide materials can be dyed with disperse dyes and with selected acid dyes including metal-complex dyes. Nowadays the main groups for dyeing polyamide are acid dyes. In this paper, the structure and properties of acid dyes derivatives of 7-amine-1-naphthol-3-sulphonic acid, pyrazolones, anthraquinone have been discussed. Also disazo dyes with various middle components for polyamide have been presented.

Światowa produkcja włókien poliamidowych ustabilizowała się na poziomie około 4,5 mln ton rocznie. Włókna poliamidowe produkuje się następującymi metodami[1-4]:

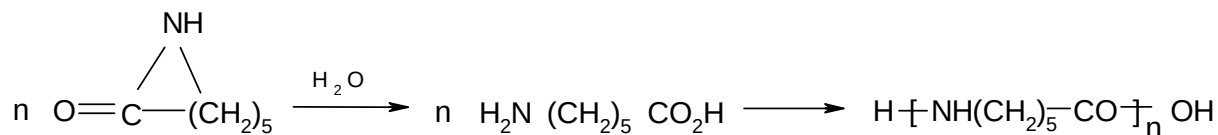
- Polikondensację diamin i kwasów dikarboksylowych
np. w wyniku polikondensacji heksametyleno-1,6-diaminy i kwasu adypinowego otrzymuje się poliamid 6,6.



- Polikondensację ω-aminokwasów
np. w wyniku polimeryzacji kwasu ω-aminonodekanowego otrzymuje się poliamid 11.



- Polimeryzację laktamów
np. w wyniku polimeryzacji ε-kaprolaktamu otrzymuje się poliamid 6.



Znaczenie przemysłowe posiadają włókna z poliamidu 6 (Europa) i poliamidu 6,6 (Ameryka Płn., Azja). Pozostałe włókna wykazują poliamidowe małą odporność na działanie wysokiej temperatury.

Włókna poliamidowe są polimerami posiadającymi na końcach swoich łańcuchów grupy aminowe: $-\text{NH}_2$ i karboksylowe: $-\text{CO}_2\text{H}$ oraz powtarzające się wewnątrz

łańcucha reszty karbamidowe: $-\text{CONH}-$. Zawartość tych grup we włóknach poliamidowych jest następująca:

Grupa	Ilość grup w mR/kg włókna
$-\text{NH}_2$	40-45
$-\text{CO}_2\text{H}$	75
$-\text{CONH}-$	~ 10000
$-\text{NHCOCH}_3$	25-30

Ilość grup aminowych we włóknie posiada istotny wpływ na sorpcję barwników anionowych przez włókna poliamidowe. Stwierdzono, że włókno poliamidowe, które posiada 30-40 milirównoważników grup aminowych na kg włókna barwi się najlepiej barwnikami z jedną grupą sulfonową. W zależności od ilości końcowych grup aminowych/ kg włókna wyróżnia się różne typy włókien poliamidowych.

Tabela 1. Typy włókien poliamidowych

Typ włókna	Ilość końcowych grup aminowych w mR/ kg włókna
Ultra deep	99
Deep	84
Regular	40-50
Low	25-30

Włókna poliamidowe charakteryzują się strukturą mikrokrystaliczną. W wyniku rozciągnięcia włókna poliamidowego, łańcuchy zostają uporządkowane w obszary zwane obszarami krystalicznymi. Obszary te mają ciasno uporządkowaną strukturę, co powoduje, że dyfuzja barwnika do tych obszarów jest mało prawdopodobna. W obszarach krystalicznych występują różnego typu wiązania między łańcuchami polimeru. Obszary krystaliczne są poprzedzielane obszarami bezpostaciowymi złożonymi z łańcuchów bezładnie splątanych. W obszarach amorficznych pomiędzy splątanymi łańcuchami polimerów są luki występujące na powierzchni włókna w postaci por lub pęknięć, przez które do włókna dyfunduje woda, a wraz z nią rozpuszczony barwnik. Średni obszar por wynosi 10 Å.

Właściwości poliamidu 6,6 nieznacznie różnią się od właściwości poliamidu 6.

Fizyczne właściwości poliamidu 6 i poliamidu 6,6 zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Fizyczne właściwości poliamidu 6 i poliamidu 6,6

Właściwości	Poliamid 6	Poliamid 6,6
Temperatura zeszklenia [°C]	60	74
Zawartość wody (21°C, wilgotność 65%) [%]	4,0-4,5	3,5-4,0
Stopień spęczenia w wodzie (15 min, 98°C) [%]	13-14	8-11
Temp. topnienia [°C]	215-220	250
Temp. mięknięcia [°C]	170	235

Włókna z poliamidu 6 posiadają strukturę bardziej otwartą niż poliamid 6,6 co sprawia, że łatwiej się barwią. Często obserwuje się, że wybarwienia włókna z poliamidu 6 mają niższe odporności na czynniki mokre niż na włóknach z poliamidu 6,6. Pewną rolę w procesach aplikacyjnych odgrywa temperatura zeszklenia włókien, poniżej której nie zachodzą procesy sorpcji. Temperatura zeszklenia włókna w kąpielach farbiarskich ulega obniżeniu.

Prowadzone są badania dotyczące modyfikacji właściwości włókien poliamidowych tj. zdolności barwienia, sorpcji wody, temperatury zeszklenia. Właściwości włókien poliamidowych można zmieniać na drodze kopolimeryzacji homopolimerów poliamidowych z innymi homopoliamidami lub stosować różne monomery. Tego typu włókna poliamidowe nie posiadają obecnie większego znaczenia. Zwiększoną zdolnością sorpcyjną wody i barwników charakteryzują się wyroby z mikrowłókien poliamidowych. Wyroby z mikrowłókna poliamidowego posiadają znacznie rozwiniętą powierzchnię, co powoduje większe zużycie od 20 do 40% barwnika w celu uzyskania takiej samej intensywności wybarwień i wymaga stosowania barwników o wysokiej wydajności kolorystycznej. Zmniejszeniu ulegają również odporności na czynniki mokre.

Do barwienia włókien poliamidowych mogą być stosowane następujące grupy barwników:

- zawieszinowe (dyspersyjne),
- metalokompleksowe typu 1:2,
- kwasowe,
- reaktywne.

Ten szeroki wybór barwników na przestrzeni lat uległ pewnym ograniczeniom związanym z ekologią wytwarzania barwników, barwienia i użytkowania barwionych wyrobów poliamidowych. Zakazano stosowania barwników kancerogennych, mutagennych i alergizujących. Dotyczy to zarówno samych barwników, jak i półproduktów stosowanych do ich syntezy oraz związków generowanych w trakcie użytkowania barwionych wyrobów pod wpływem światła, działania enzymów i bakterii oraz przemian metabolicznych.

Barwniki zawieszinowe aplikuje się na włókna poliamidowe w środowisku słabo kwaśnym. Barwniki te charakteryzują się bardzo dobrą zdolnością do wyrównywania wybarwień oraz niskimi opornościami na działania czynników mokrych, co sprawia, że mogą oddziaływać z organizmem człowieka. Barwniki zawieszinowe wykazują powinowactwo do tkanki tłuszczowej ich degradacja metaboliczna przebiega przez różne etapy utleniania (C-hydroksylowanie, N-hydroksylowanie). Reaktywne produkty pośrednie mogą reagować z cząsteczkami DNA.

Barwniki zawieszinowe pochodne nitroanilin posiadają niskie odporności na działanie światła. Barwniki te ulegają reakcji fotoredukcji, przy czym grupa nitrowa redukuje się wcześniej niż wiązanie azowe. Hydrofobowe produkty fotodegradacji (aminy aromatyczne) mogą być również niebezpieczne dla człowieka.

W przypadku barwników **metalokompleksowych typu 1:2** problemem ekologicznym są metale ciężkie wchodzące w skład ich cząsteczki, chrom i kobalt, związane w postaci barwnego kompleksu. Dodatkowo tworzą się sole z grupami sulfonowymi barwnika. W przypadku stosowania gotowych barwników metalokompleksowych - Unia Europejska wprowadziła następujące ograniczenia:

- zanieczyszczenie barwnika jonami chromu niezwiązanego w kompleksy nie może przekroczyć 100 ppm.
- kąpiel po procesie barwienia nie może zawierać więcej niż 4 mg/dm³ chromu i kobaltu,
- wyczerpywanie barwnika z kąpeli musi wynosić minimum 93%,
- maksymalna zawartość ekstrahowanych metali ciężkich z materiałów włókienniczych dla chromu i kobaltu wynosi 2 ppm.

Praktycznie we wszystkich barwnikach metalokompleksowych są przekroczone normy zawartości chromu i kobaltu. Wynika to z chemizmu reakcji. Do kompleksowania układów chelatotwórczych stosuje się nadmiar soli chromu lub kobaltu. Usunięcie tych nadmiarów po procesach metalizowania jest praktycznie niemożliwe.

Dominującą grupą barwników stosowaną do barwienia włókien poliamidowych są monosulfonowe rzadziej disulfonowe **barwniki kwasowe**. Po początkowym okresie selekcji z grupy barwników do wełny i po poznaniu zależności pomiędzy budową

a właściwościami sorpcyjnymi i użytkowymi wybarwień zsyntetyzowano barwniki do włókien poliamidowych.

Barwniki kwasowe do włókien poliamidowych powinny spełniać szereg wymagań:

- półproduktami do ich syntezy nie powinny być aminy z grupy MAK III A1 i MAK III A2 oraz aminy te nie powinny się generować z barwionych wyrobów włókienniczych.

Grupa amin MAK III A1

Numer CAS

2-naftyloamina

91-59-8

benzydyna

92-87-5

4-chloro-2-toluidyna

95-69-2

4-aminobifenyl

92-67-1

Wybrane aminy z grupy MAK III A2

2-metoksy-5-metyloanilina

120-71-8

2-toluidyna

95-53-4

2-anizydyna

90-04-0

2,4-toluenodiamina

95-80-7

3,3'-dimetoksybenzydyna

119-90-4

3,3'-dimetylobenzydyna

119-93-7

3,3'-dichlorobenzydyna

91-94-1

4,4'- diaminodifenylometan

101-77-9

3,3'-dimetylo-4,4'-diaminodifenylometan

838-88-0

4-aminoazobenzen

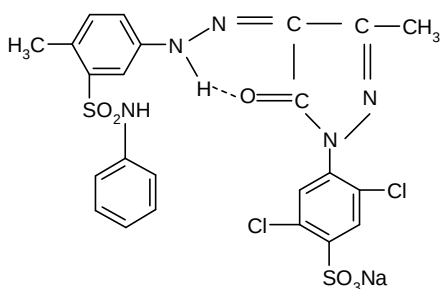
60-9-3

Aminy z grupy MAK III A1 i A2 posiadają charakter hydrofobowy, rozpuszczają się w tkankach tłuszczowych.

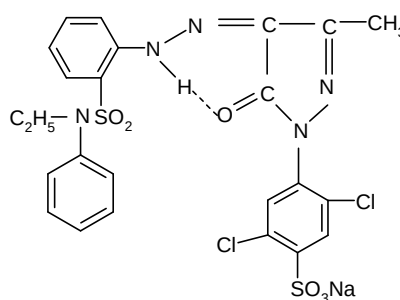
- wybarwienia powinny charakteryzować się dobrą odpornością na działanie światła (co najmniej 5 w skali ośmiostopniowej). Wśród barwników kwasowych tylko nieliczne układy chromoforowe spełniają te warunki. Do barwników o wysokich odpornościach na działanie światła należą żółcienie pochodne pirazonów, czerwienie pochodne kwasu 7-amino-1-hidroksynaftaleno-3-sulfonowego, błękity pochodne 1,4-diaminoantrachinonu oraz barwniki disazowe o budowie liniowej.
- dobrą rozpuszczalnością w wodzie (min. 20 g/dm³). Bardzo często kwasowe barwniki poddaje się standaryzacji w analogiczny sposób jak barwniki dyspersyjne.
- brakiem zjawiska blokowania w kąpeli zawierającej mieszaninę barwników kwasowych,
- dużą zdolnością do wyrównywania wybarwień,
- wysokimi wartościami wyczerpywania z kąpeli słabo kwaśnej. W środowisku kwaśnym następuje hydroliza ugrupowań karbamidowych włókien poliamidowych katalizowana niektórymi barwnikami kwasowymi.
- dobrymi odpornościami wybarwień na czynniki mokre i tarcie.

Żółcienie kwasowe

Wśród Żółcieni, obecnych w większości asortymentów barwników kwasowych, do włókien poliamidowych wymienić należy pochodne 1-(2',5'-dichloro-4'-sulfofenylo)-3-metylopirazol-5-onu i 1-(4'-sulfofenylo)-3-metylopirazol-5-onu. Jako składniki czynne wymieniane są aminy pochodne arylosulfonamidów, które zwiększają rozpuszczalność barwników w wodzie szczególnie w podwyższonej temperaturze. Przykładem takich barwników są C.I. Acid Yellow 48 (wzór 1.) i C.I. Acid Yellow 61 (wzór 2.).



Wzór 1.

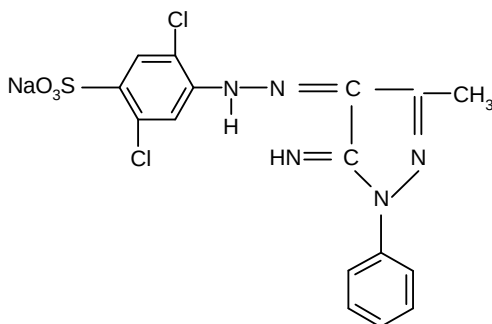


Wzór 2.

Barwniki pochodne pirazolonów charakteryzują się pasmem absorpcji o $\lambda_{\max} = 380\text{--}420\text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 18\,000\text{--}20\,000\text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{cm}$.

Pierwszorzędowa grupa sulfonamidowa obecna w pozycji meta do wiązania azowego praktycznie nie zmienia odcienia wybarwień wskutek jej jonizacji. W pozycji orto do wiązania azowego musi znajdować się drugorzędowa grupa sulfonamidowa. Ugrupowanie sulfonamidowe w pozycji orto do wiązania azowego podwyższa odporność wybarwień na działanie światła. W azowych barwnikach pochodnych pirazolonów podstawniki deaktywujące znajdujące się w składnikach czynnych powodują efekt hipsochromowy.

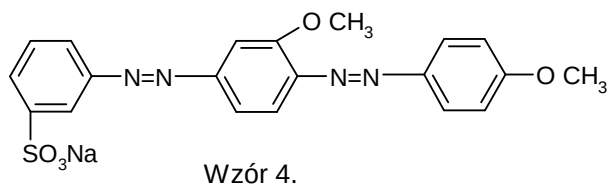
Intensywne, żywe wybarwienia na włóknach poliamidowych i wełnie otrzymuje się stosując C.I. Acid Yellow 49 (wzór 3.).



Wzór 3.

Odporność na działanie światła podwyższa atom chloru, znajdujący się w pozycji orto do wiązania azowego. Barwnik ten (pochodna pirazolu) posiada pasmo absorpcji $\lambda_{\max} = 401 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 32\,000 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{cm}$. Wartość absorpcji molowej jest o około 50% wyższa od wartości absorbancji barwników pochodnych pirazonów. Wybarwienia na włóknach poliamidowych charakteryzują się niskimi odpornościami na działanie czynników mokrych i muszą być utrwalane.

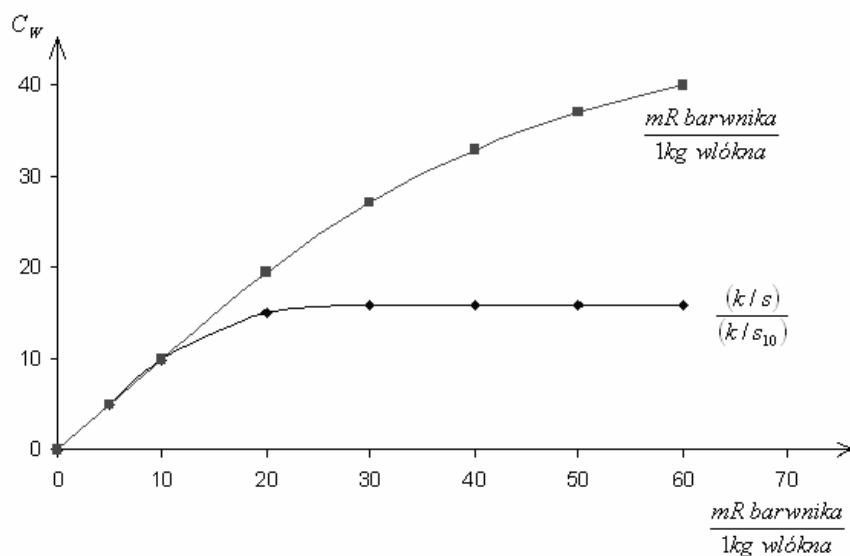
W grupie barwników kwasowych do włókien poliamidowych duże znaczenie posiadają żółcienie o odcieniu czerwonym (4R) na przykład C.I. Acid Yellow 219 (wzór 4.).



Kwas metanilowy jest diazowany i sprzęgany z kwasem o-anizydyno- ω -metanosulfonowym. Otrzymany produkt jest hydrolizowany, diazowany i sprzęgany z fenolem. Obecna w barwniku grupa hydroksylowa jest alkilowana siarczanem dimetylu w środowisku silnie alkalicznym. Alkilowanie zapewnia mniejszą podatność na procesy fotorozpadu oraz stabilność barwy w szerokim zakresie pH. Absorpcja molowa w wodzie wynosi $\epsilon_{\max} = 36\,000 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{cm}$, $\lambda_{\max} = 420 \text{ nm}$.

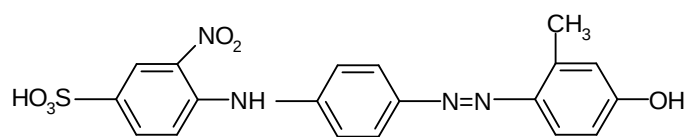
Mimo, że do produkcji barwnika stosuje się zakazaną o-anizydyne to w dalszym ciągu jest on powszechnie stosowany do barwienia poliamidu i wełny oraz mieszanek poliamidu z wełną lub z bawełną.

Barwnik ten na włóknach poliamidowych silnie agreguje, a względna siła wybarwień nie jest proporcjonalna do ilości barwnika na włóknie (Rys. 1.)



Rys. 1. Zależność pomiędzy stężeniem C.I. Acid Yellow 219 w kąpieli a stężeniem barwnika na włóknie poliamidowym (■) i względną siłą wybarwień.

Drugą pod względem popularności żółcienią jest C.I. Acid Yellow 199 (wzór 5.).



Wzór 5

Barwnik posiada dwa pasma absorpcji pochodzące od układów chromoforowych: azowego $\lambda_{\max} = 375 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 18\,000 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{cm}$ i nitrowego $\lambda_{\max} = 440 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 16\,000 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{cm}$.

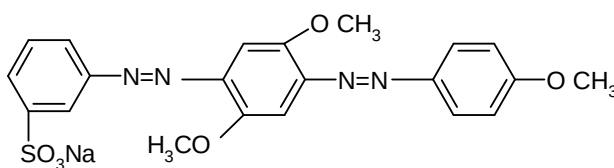
Odporności wybarwień na działanie światła wymienionych żółcieni przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Odporności wybarwień na działanie światła dla wybranych żółcieni kwasowych

Moc wybarwień	Barwniki				
	A.Y.48	A.Y.49	A.Y.61	A.Y.199	A.Y.219
1/3	5	5	5-6	6-7	6-7
1/1	5-6	5-6	6	6-7	7

Disazowe barwniki kwasowe

W grupie disazowych barwników kwasowych duże nadzieje były związane z 2,5-dimetoksyaniliną jako składnikiem bierno-czynnym. 2,5-Dimetoksyanilina nie należy do amin MAK III. Jednakże 2,5-dimetoksyanilina częściowo przerywa sprzężenie wiązań azowych, obniżając intensywność wybarwień. Oranż (wzór 6.) posiada dwa pasma absorpcji.



Wzór 6.

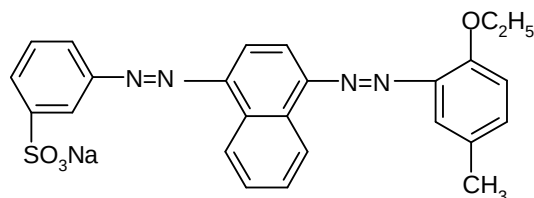
I $\lambda_{\max} = 377 \text{ nm}$ $\epsilon_{\max} = 19\,600 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{cm}$

II $\lambda_{\max} = 486 \text{ nm}$ $\epsilon_{\max} = 18\,400 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{cm}$

Odzyskały znaczenie disazowe barwniki pochodne 1-naftyloaminy. Kancerogenne właściwości tej grupy barwników były spowodowane obecnością śladowych ilości

2-naftyloaminy. Opracowanie technologii otrzymywania czystej 1-naftyloaminy nie zawierającej 2-naftyloaminy pozwoliło na odzyskanie znaczenia przez tę grupę barwników. Do najważniejszych barwników tej grupy należą:

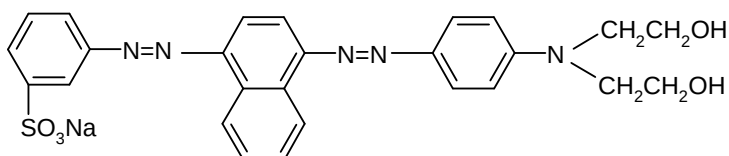
C.I. Acid Orange 116 (wzór 7.)



Wzór 7.

$$\lambda_{\max} = 445 \text{ nm}$$

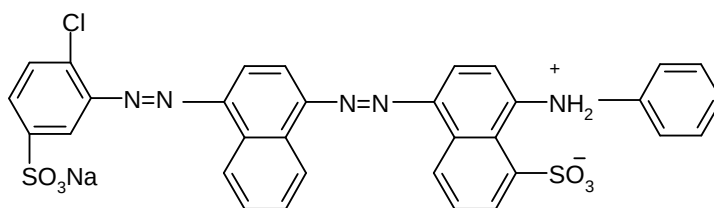
C.I. Acid Red 299 (wzór 8.)



Wzór 8.

$$\lambda_{\max} = 521 \text{ nm}$$

C.I. Acid Blue 345 (wzór 9.)



Wzór 9.

$$\lambda_{\max} = 615 \text{ nm}$$

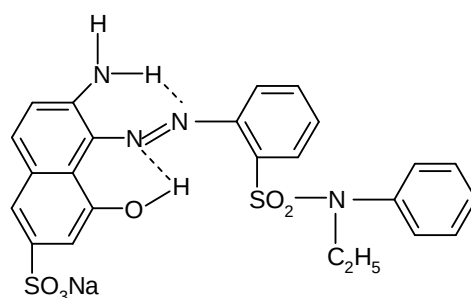
Mimo, że Acid Blue 345 jest barwnikiem disulfonowym to w kąpielach farbiarskich w środowisku słabo kwaśnym zachowuje się jak barwnik monosulfonowy, gdyż jedna z grup sulfonowych tworzy sól wewnętrzną z grupą iminową.

Czerwienie kwasowe

Wśród czerwieni dominują odporne na działanie światła pochodne kwasu 7-amino-1-hydroksynaftaleno-3-sulfonowego zawierające w składniku czynnym

w pozycji orto do wiązania azowego ugrupowanie sulfonamidowe, grupę trifluorometylenową lub atom chloru. Do powszechnie stosowanych barwników należą:

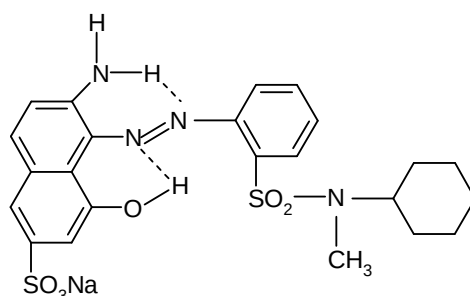
C.I. Acid Red 57 (wzór 10.)



Wzór 10.

$$\lambda_{\max} = 518 \text{ nm}, \epsilon_{\max} = 13\,500 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{cm}$$

C.I. Acid Red 361 (wzór 11.)



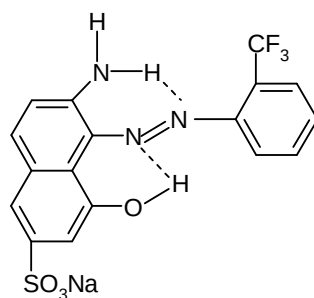
Wzór 11.

$$\lambda_{\max} = 507 \text{ nm}, \epsilon_{\max} = 15\,300 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{cm}$$

$$\text{światło } 1/3 = 5-6$$

$$1/1 = 6$$

oraz C.I. Acid Red 337 (wzór 12.)



Wzór 12.

$$\lambda_{\max} = 494 \text{ nm}, \epsilon_{\max} = 17\,000 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{cm}$$

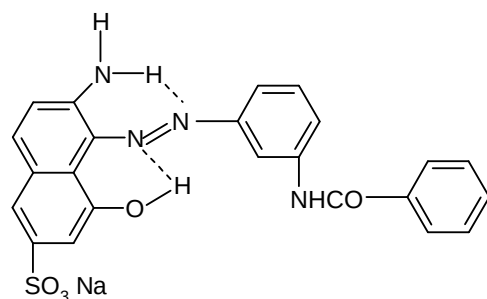
$$\text{światło } 1/3 = 4-5$$

$$1/1 = 5$$

Wymienione barwniki charakteryzują się dobrą rozpuszczalnością w wodzie 60-70 g/dm³, barwią włókna poliamidowe na jasne odcienie o średnich opornościach na działanie czynników mokrych. Diazowanie odpowiednich amin przeprowadza się

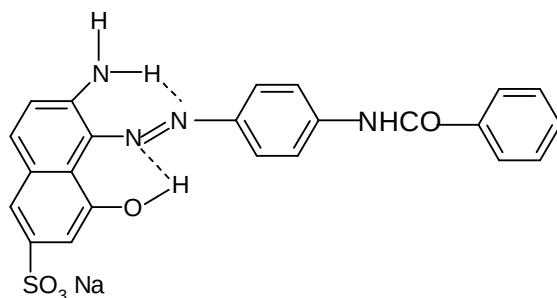
w środowisku kwasu solnego i obecności katalizatorów typu charge - transfer a sprzężanie z kwasem γ przy ściśle określonym pH 2,9-3,2.

Do intensywnych wybarwień polecane są także: C.I. Acid Red 421 (wzór 13.) i barwnik o wzorze 14.(brak numeru C.I.).



Wzór 13.

$$\lambda_{\max} = 489 \text{ nm}, \epsilon_{\max} = 10\,000 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{cm}$$



Wzór 14.

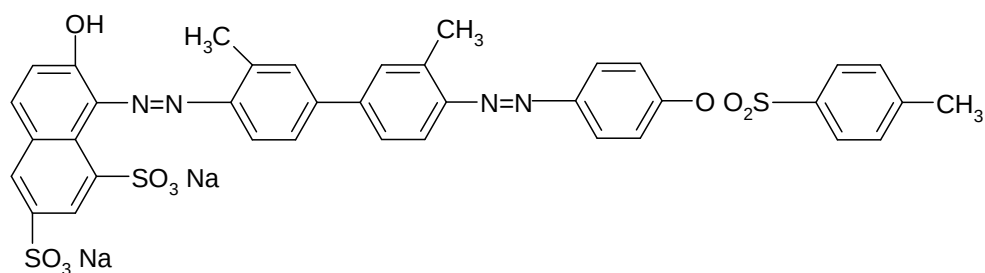
$$\lambda_{\max} = 504 \text{ nm}, \epsilon_{\max} = 10\,000 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{cm}$$

Odporności wybarwień na działanie światła czerwieni kwasowych przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Odporności wybarwień na działanie światła dla wybranych czerwieni kwasowych

Moc wybarwień	Barwniki				
	A.R. 57	A.R.361	A.R. 337	A.R. 421	Barwnik o wzorze 14.
1/3	6	5-6	4-5	4	4
1/1	6-7	6	5	5-6	5

O odpornościach wybarwień na działanie światła decyduje budowa układu chromoforowego oraz stężenie barwnika na włóknie. Jak dotychczas nie został zsyntezowany barwnik mogący zastąpić tanią, jaskrawą czerwień C.I. Acid Red 114 (wzór 15.):

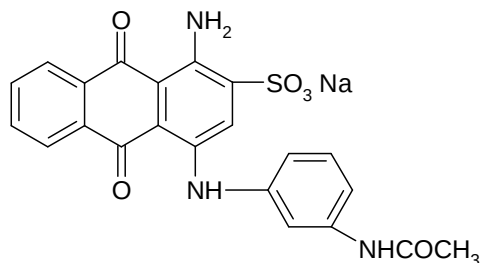


Wzór 15.

Antrachinonowe błękity kwasowe

Do barwienia włókien poliamidowych, w grupie barwników kwasowych, jako błękity stosuje się głównie pochodne 1-amino-4-aminoarylo lub -alkiloantrachinonu. W tym celu kondensuje się kwas 1-amino-4-bromoantrachinono-2-sulfonowy („kwas bromoaminowy”) z odpowiednimi aminami. Reakcje przeprowadza się w środowisku wodnym w obecności jonów miedzi (reakcja Ullmana). Reakcje zachodzą w środowisku alkalicznym. Każda z tych reakcji w zależności od budowy aminy wymaga ściśle określonych parametrów dotyczących temperatury, pH oraz stężenia substratów. Barwniki antrachinonowe posiadają odpowiednio wysokie odporności na działanie światła. Do powszechnie stosowanych błękitów kwasowych pochodnych „kwasu bromaminowego” można zaliczyć

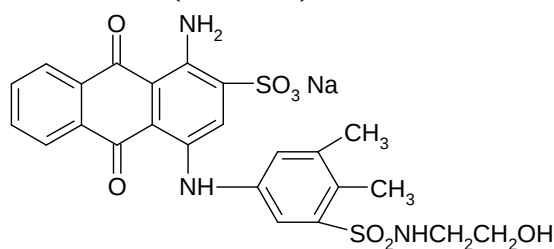
C.I. Acid Blue 324 (wzór 16.)



Wzór 16.

$$\lambda_{\max 1} = 595 \text{ nm}, \lambda_{\max 2} = 626 \text{ nm}$$

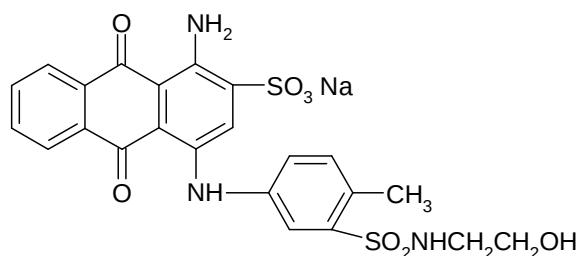
oraz C.I. Acid Blue 277 (wzór 17.)



Wzór 17.

$$\lambda_{\max 1} = 593 \text{ nm}, \lambda_{\max 2} = 623,5 \text{ nm}$$

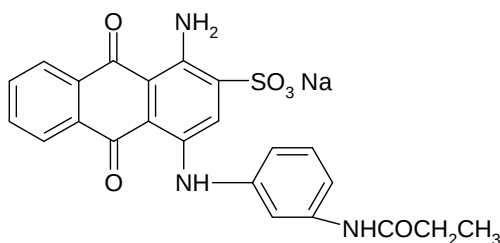
Acid Blue 277 jest najdroższym barwnikiem do włókien poliamidowych. Barwnik ten charakteryzuje się ilościowym wyczerpywaniem, bardzo dobrymi opornościami modyfikacji oraz faktem, że względna siła wybarwień jest proporcjonalna do stężenia barwnika w kąpeli. Bardzo często pod nazwą Acid Blue 277 jest sprzedawany błękit będący mieszaniną dwóch barwników. Pierwszy C.I. Acid Blue 49 (wzór 18.)



wzór 18.

$$\lambda_{\max 1} = 590 \text{ nm}, \lambda_{\max 2} = 623 \text{ nm}$$

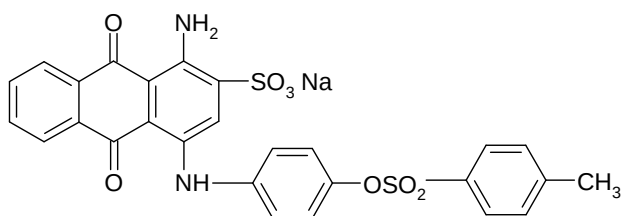
barwi włókno poliamidowe na kolor niebieski o odcieniu czerwonym (2R). Drugim składnikiem mieszanki jest błękit (bez numeru C.I.) o wzorze 19.



wzór 19.

$$\lambda_{\max} = 628 \text{ nm}$$

Do barwników słabo wyrównujących można zaliczyć jaskrawy błękit C.I. Acid Blue 281 (wzór 20.), który otrzymuje się w wyniku reakcji kondensacji „kwasu bromoaminowego” z p-aminofenolem. Grupa hydroksylowa jest zestryfikowana p-toluenosulfochlorkiem.



wzór 20.

$$\lambda_{\max 1} = 592 \text{ nm}, \lambda_{\max 2} = 621 \text{ nm}$$

W kąpielach barwarskich, w środowisku kwaśnym, grupa sulfoestrowa ulega częściowej hydrolizie. Efektem hydrolizy jest batochromowe przesunięcie barwy. Odporności wybarwień na działanie światła barwnikami antrachinonowymi wynoszą 5-6

w mocy 1/3 i 6 w mocy 1/1. C.I. Acid Blue 281 posiada odporność na działanie światła 5 w mocy 1/3 i 5-6 w mocy 1/1.

Formy handlowe barwników kwasowych

Przedstawione barwniki kwasowe do włókien poliamidowych są w większości przypadków związkami monosulfonowymi, co zmusza producentów do ochrony grupy sulfonowej zarówno w trakcie produkcji barwników jak i aplikacji na włókna poliamidowe. Uzyskuje się to poprzez eliminację metali Cu, Ca, Mg dodając do proszków lub roztworów barwników związków sekwestrujących tj. EDTA, NTA, fosforanów, heksametafosforanów. Formy handlowe barwników kwasowych różnią się w zależności od tego, czy barwniki należą do podgrupy dobrze wyrównujących czy słabo wyrównujących.

Barwniki kwasowe dobrze wyrównujące

Rozpuszczalność tej grupy barwników jest bardzo wysoka i sięga 60-70 g/dm³. Osiąga się to często przez mielenie barwników w obecności środków dyspergujących, pełniących równocześnie rolę wypełniaczy. Tą grupą barwników barwi się w kąpeli słabo kwaśnej (pH 4-5). Barwniki należące do tej grupy charakteryzują się dobrym wyrównaniem nierówności strukturalnych włókna oraz niższymi opornościami na czynniki mokre. W celu poprawy odporności na czynniki mokre w trakcie standaryzacji barwników dodaje się syntanów, czyli produktów kondensacji sulfonowanych fenoli, naftalenu i naftolu z formaldehydem. Tego typu związki oraz pochodne taniny są stosowane do podwyższenia odporności. Barwniki kwasowe dobrze wyrównujące suszy się w suszarce rozpyłowej. Do tej grupy barwników można zaliczyć C.I. Acid Yellow 48, 49, 61, 219; C.I. Acid Red 57, 337, 361; C.I. Acid Blue 324, 277, 49, 62.

Barwniki kwasowe słabiej wyrównujące

Do tej grupy barwników należą związki o większych masach cząsteczkowych, silnie agregujące w kąpielach barwiarskich i wymagające stosowania podczas aplikacji środków wyrównujących. Środki wyrównujące, będące mieszaniną niejonowych związków powierzchniowoczynnych z barwnikami, w kąpielach tworzą addukty barwnik + związek powierzchniowoczynny. Do nastawienia koncentracji barwników stosuje się dekstrynę oraz mocznik, znacznie rzadziej glukozę. Mocznik tworząc addukty z barwnikiem poprawia rozpuszczalność barwników w kąpielach. Do barwników słabo wyrównujących należą C.I. Acid Orange 116; Acid Red 299, 421; Acid Blue 281 i 345. Barwienie odbywa się z kąpeli o pH 5-6.

Orientacyjny skład form handlowych barwników kwasowych o koncentracji 200/100 zamieszczono w tabeli 5.

Tabela 5. Orientacyjny skład proszków barwników kwasowych dobrze i słabo wyrównujących

Składnik	Barwniki dobrze wyrównujące [%]	Barwniki słabo wyrównujące [%]
barwnik	50-70	50-70
dyspergatory	10-30	-
syntany	10	-
środki sekwestrujące:		
fosforany	10	-
EDTA	-	5-10
mocznik	-	10
dekstyna	-	10-35

Barwniki kwasowe do włókien poliamidowych są sprzedawane również w postaci płynów o koncentracji 100/100 rzadziej 150/100. W skład płynów oprócz barwników i wody wchodzi N-metylopirolidon, izopropanol, N,N-dietanoloamina, mocznik, EDTA. Do form płynnych barwniki kwasowe są odsalane. Producenci starają się ograniczać ilość soli w barwnikach kwasowych do włókien poliamidowych. Wszystkie prezentowane barwniki w roztworach wodnych tworzą agregaty. Obecność elektrolitów typu soli np. NaCl, Na₂SO₄ sprzyja agregacji a rozbitcie agregatów wymaga podwyższonej temperatury. Ponadto agregacja wpływa niekorzystnie na żywność i intensywność wybarwień.

Trójki chromatyczne

Wśród barwników do włókien poliamidowych szeroko są stosowane barwniki tworzące „trójki chromatyczne”. Selekcja barwników kwasowych do trójek chromatycznych jest skomplikowana. Włókna poliamidowe selektywnie wyczerpują barwniki kwasowe z kąpeli. W skrajnych przypadkach jeden z izomerów jest wyczerpywany szybciej od drugiego. Właściwości sorpcyjne barwników kwasowych, zależne od budowy chemicznej barwnika, między innymi od ilości grup sulfonowych zmieniają się w zależności od pH kąpeli oraz temperatury procesu barwienia.

Barwniki stosowane do trójchromatycznego barwienia włókien poliamidowych powinny charakteryzować się:

- zgodnymi właściwościami dotyczącymi szybkości wyciągania i dyfuzji. Związane jest to zarówno z brakiem zjawiska blokowania, jednakowym wyrównywaniem i kryciem nierówności strukturalnych włókien jak i zbliżonym poziomem odporności wybarwień na czynniki mokre,

- dobrymi trwałościami na światło wszystkich komponentów mieszanki z jednoczesnym wykluczeniem efektu katalitycznego podwyższenia fotodegradacji.

Istnieje szereg metod dotyczących badania zgodności barwników do trójek chromatycznych. Badanie zgodności można przeprowadzić metodą HPLC przez porównanie czasów retencji barwników, przez pomiar połówkowych czasów barwienia w temperaturach 60°C i 90°C i porównywanie stosunku $t_{1/2} 60^{\circ}\text{C}/t_{1/2} 90^{\circ}\text{C}$, powinowactwa względnego stosując jako wzorzec bezbarwny związek oraz metodę zgodności w oparciu o barwne wzorce w układzie współrzędnych migracja/ wyciąganie.

Do barwienia włókien poliamidowych stosuje się następujące trójki chromatyczne. W grupie barwników słabo wyrównujących trójkę chromatyczną tworzą C.I. Acid Orange 116, C.I. Acid Red 299 i C.I. Acid Blue 345.

Proces aplikacji wymaga obróbki włókien poliamidowych przed procesem barwienia związkami powierzchniowoczynnymi, prowadzenia procesu w środowisku zbliżonym do obojętnego pH 5-6, w temperaturze 95-98°C w przedłużonym czasie barwienia. Barwiąc tą trójką barwników otrzymuje się intensywne wybarwienia o dobrych opornościach na działanie czynników mokrych.

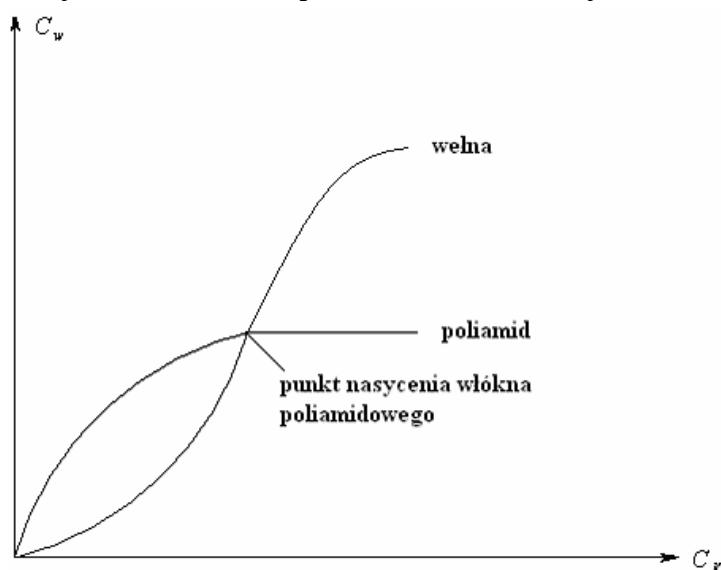
Do jasnych, żywych wybarwień są stosowane barwniki z podgrupy dobrze wyrównujących. Trójkę chromatyczną tworzą barwniki C.I. Acid Yellow 219; C.I. Acid Red 361; C.I. Acid Blue 277. Drugą trójkę chromatyczną tworzą barwniki C.I. Acid Yellow 199; C.I. Acid Red 57; C.I. Acid Blue 324. Czasami zdarza się, że barwniki te stosowane są zamiennie.. Proces aplikacji prowadzi się w środowisku słabo kwaśnym o pH 4-5 w temperaturze powyżej 90°C bardzo często bez dodatków związków powierzchniowoczynnych.

Do barwienia włókien poliamidowych w temp. 70-75°C tzw. „cool water dyeing” polecana jest trójka barwników o składzie: C.I. Acid Yellow 61; C.I. Acid Red 361 oraz C.I. Acid Blue 277. W temperaturze powyżej 70°C ostatnio wymienione barwniki deagregują i mogą być sorbowane przez włókna poliamidowe, co znacznie obniża koszty procesów aplikacyjnych. Ponadto rozpuszczalność barwników z grupami sulfonamidowymi szybko rośnie ze wzrostem temperatury roztworu, co pozwala obniżyć krotność kąpieli, zwiększając w ten sposób wyczerpywanie oraz obniżyć koszty barwienia.

Barwienie mieszanek poliamid-wełna

Większość mieszanek poliamid-wełna barwi się barwnikami kwasowymi dobrze wyrównującymi (levelling dyes) rzadziej barwnikami kwasowymi słabiej wyrównującymi (milling dyes). Procedury barwienia są podobne do barwienia wełny. Występujące podczas barwienia mieszanek problemy są związane z różnym powinowactwem barwników do obydwu składników mieszanki. Wybarwienia uzyskiwane na włóknach mieszanki zależą od struktury barwników, pH kąpieli i ilości każdego su-

rowca w mieszance. Wybarwienia typowym barwnikiem kwasowym dobrze wyrównującym na obydwu włóknach przedstawiono na Rys. 2.



Rys.2. Krzywe sorpcji barwnika kwasowego podczas barwienia mieszanek poliamid-wełna

Włókna poliamidowe szybciej wyczerpują z kąpeli barwniki monosulfonowe niż wełna, szczególnie w temp. 60-80°C. Ograniczona liczba grup aminowych powoduje szybkie nasycenie włókna poliamidowego. Punkt nasycenia włókna poliamidowego zależy od budowy barwników. W efekcie podczas barwienia mieszanek poliamidu z wełną na jasne odcienie składnik poliamidowy barwi się intensywniej niż wełna.

Mieszanki włókien poliamidowych z wełną na jasne i średnie odcienie barwi się: kompozycjami dobrze wyrównujących monosulfonowych barwników kwasowych z barwnikami di- i tri- sulfonowymi. Te ostatnie są blokowane przez barwniki monosulfonowe i barwią praktycznie tylko wełnę. Ze względu na hydrolizę włókien poliamidowych do barwienia stosuje się głównie kwas mrówkowy lub octowy. We wrzeniu następuje desorpcja barwników z wełny i adsorpcja na włóknach poliamidowych. Kontrolując czas barwienia, można osiągnąć wybarwienia ton w ton.

Do barwienia mieszanek poliamidu z wełną polecane są następujące barwniki kwasowe: C.I. Acid Yellow 49, 219; C.I. Acid Red 57, 361; C.I. Acid Blue 62, 277; Do barwienia mieszanek poliamid-wełna na jasne kolory rzadko stosuje się barwniki kwasowe słabo wyrównujące (milling dyes) ze względu na trudności związane z wybarwieniem obydwu włókien „ton w ton”, równomiernym wybarwieniem włókien poliamidowych i otrzymaniem żywego odcienia. Przy intensywnych odcieniach wybarwienia są bardzo często tępe.

Literatura:

1. Shore J., Colorants and auxiliaries, Society of Dyers and Colourists, Manchester, 1990.
2. Lewis D.M., Wool dyeing, Society of Dyes and Colourists, Leeds, 1992.
3. Hunger K., Industrial dyes, Chemistry, properties, applications, Wiley-VCH, 2003.
4. Zollinger H., Color Chemistry, syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments, Wiley-VCH, 2003.
5. Burkinshaw S.M., Chemical principles of synthetic fibre dyeing , Blackie Academic and Professional, 1995.

POSTĘP W TECHNOLOGII POWLEKANIA WYROBÓW WŁÓKIENNICZYCH

Streszczenie

Referat prezentuje postęp w technologii powlekania wyrobów włókienniczych. Przedstawiono stosowane aktualne typy maszyn powlekających. Szczegółowo zostały omówione techniki nanoszenia pasty. Omówiono technologię powlekania pastami spienionymi wraz z prezentacją wybranych urządzeń spieniających. Wymieniono i krótko scharakteryzowano najczęściej stosowane polimery w powlekaniu wyrobów włókienniczych.

Przedstawione zostały również przykłady zastosowania technologii powlekania do produkcji zasłon i rolet okiennych typu „black-out” oraz wyrobów trudnopalnych.

Recent developments in the technology of textile coating

Abstract

The paper outlines the developments and innovations recently applied in the technology of textile coating. It summarizes modern types of coating heads and gives a detailed information about coating pastes application techniques, including foam coatings and foam generators. Authors describe polymers used in coating, application examples and procedures for window blinds and “black-outs” production. Finally it summarizes the technology of production of flame-retardant coated fabrics.

1. Wstęp

Powlekanie wyrobów włókienniczych jest jedną z podstawowych technologii stosowaną w chemicznej obróbce wyrobów włókienniczych. Jest technologią ekologiczną, gdyż charakteryzuje się bardzo niskim zrzutem ścieków do środowiska naturalnego. Umożliwia również uzyskanie (szczególnie przy powlekanu pianą) oszczędności energetycznych oraz zapewnia możliwość bardzo precyzyjnego sterowania ilością naniesionych substancji chemicznych.

Celem powlekania jest uszlachetnienie wyrobów włókienniczych poprzez nadanie im nowych funkcji użytkowych. Istnieje cała gama wyrobów uszlachetnianych technologią powlekania. Są to m. in. tkaniny na parasole, rolety, rolety typu black-out, tkaniny o właściwościach trudno zapalnych, wyroby sportowe, artykuły techniczne i wiele innych. Przykłady powlekania niektórych z nich zostaną omówione w dalszej części referatu. Poprzez stosowanie prostych technik aplikacji powlekanie

umożliwia również wykorzystanie postępu jaki dokonuje się w chemii a w szczególności w chemii związków wielkocząsteczkowych.

Powlekanie, w zależności od techniki nanoszenia, można podzielić na:

- powlekanie bezpośrednie,
- powlekanie transferowe.

Ze względu na obszerność zagadnienia w niniejszym referacie zajmiemy się tylko powlekaniami bezpośrednimi.

2. Powlekarki

Ogólnie można przyjąć następujący podział maszyn powlekających, ze względu na budowę i metodę aplikacji:

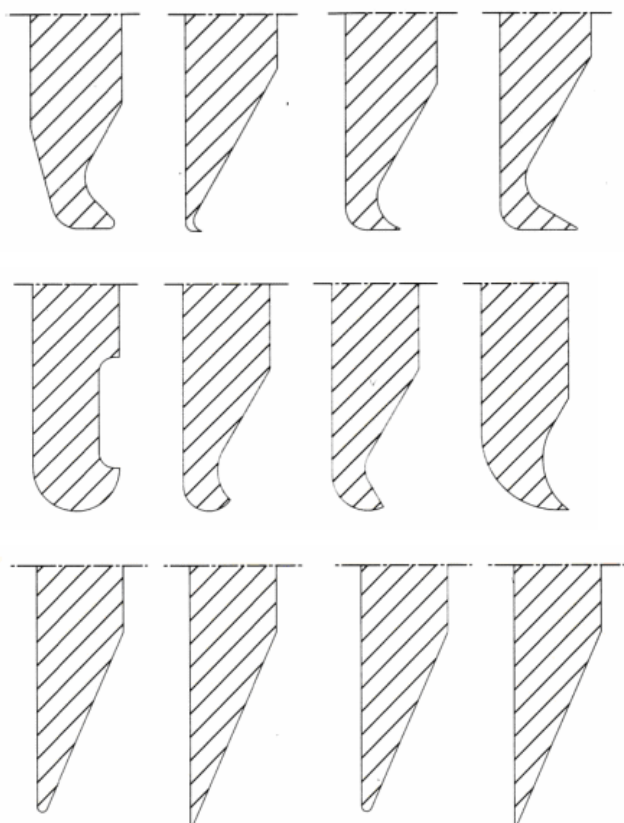
Powlekarki nożowe



Rys. 1. Powlekarka nożowa

Powlekanie nożowe jest najpopularniejszym sposobem powlekania. Nowoczesne powlekarki nożowe są zautomatyzowane i skomputeryzowane. Komputer steruje położeniem noża względem wału podpierającego, kątem ustawienia oraz wysokością szczeliny lub dociskiem.

Szereg powlekarek posiada czujniki naprężenia utrzymujące tkaninę pod stałym naprężeniem podczas procesu. Nowością są systemy automatycznego mycia. Noże powlekarek mogą mieć różne kształty w zależności od rodzaju powlekanego surowca, gęstości pasty powlekającej i efektu końcowego wykończenia. Przykładowe kształty noży przedstawia Rys. 1.1.



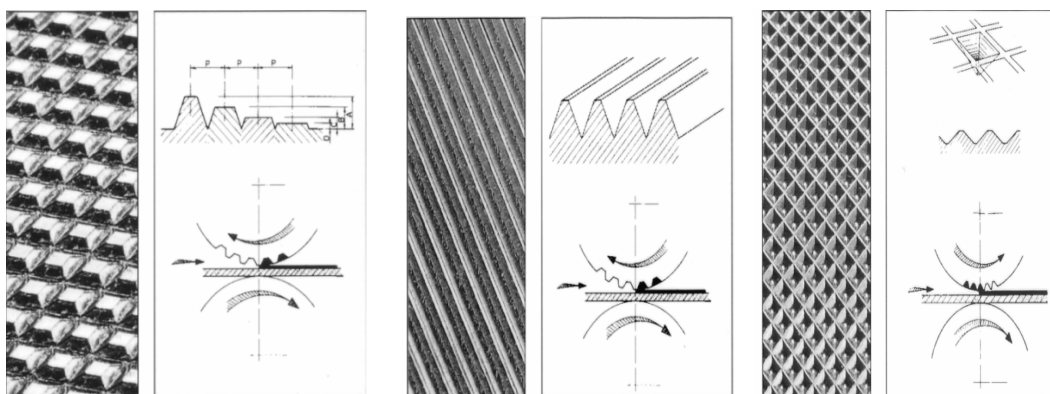
Rys. 1.1. Różne kształty noży powlekających

Powlekarki wałowe

Powlekarki wałowe (Rys. 2.) dominują w powlekaniu skór naturalnych i sztucznych, ale znajdują także zastosowanie w powlekaniu tkanin i dzianin. Nowością jest system zmiennej oscylacji wału, co przedłuża jego żywotność i zapewnia doskonałą równomierność uzyskiwanego filmu. Wały są grawerowane techniką laserową. Na Rys. 2.1. pokazano przykładowe sposoby grawerowania.

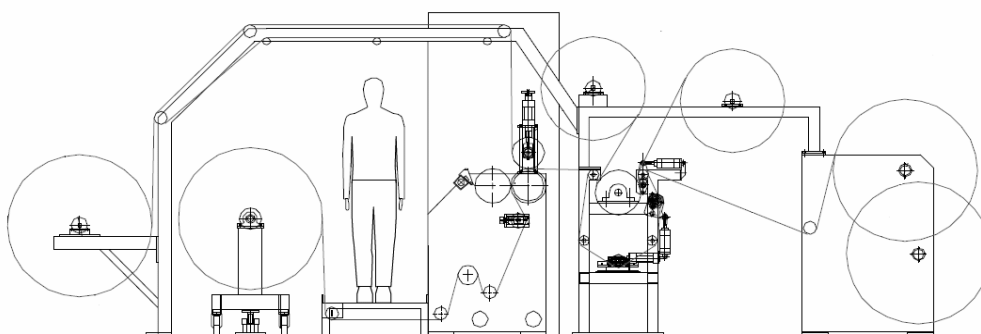


Rys. 2. Powlekarka wałowa



Rys. 2.1. Przykłady grawerowanych wałów powlekających

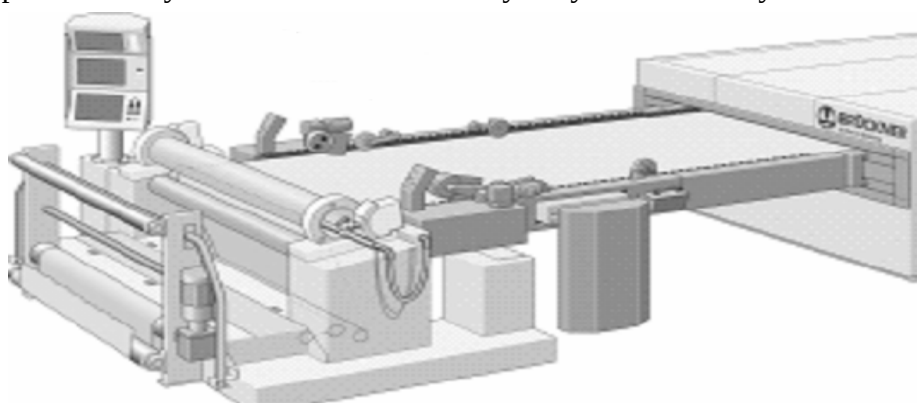
Nowy typ powlekarek wałowych stanowią sklejarki hot-melt. (Rys. 3) Są to powlekarki wałowe stosujące polimery o niskiej temp. topnienia jako kleje do sklejanego dwóch lub więcej często różnych wyrobów (tkanin, dzianin, włóknin, pianek, folii itp.), których nie można sklejać metodami klasycznymi (np. proszkami o wysokiej temperaturze topnienia lub substancjami na bazie rozpuszczalników czy przy zastosowaniu płomienia gazowego – sklejanie wyrobów tekstylnych z piankami PU).



Rys. 3. Schemat instalacji hot-melt (bez urządzenia do topienia polimeru)

Powlekarki szablony

Stosowane najczęściej jako przystawki przed suszarką. Wykorzystują szablony drukarskie. Ten rodzaj powlekania można stosować na drukarkach rotacyjnych. Zastosowanie: przede wszystkim do dzianin elastycznych i ażurowych.



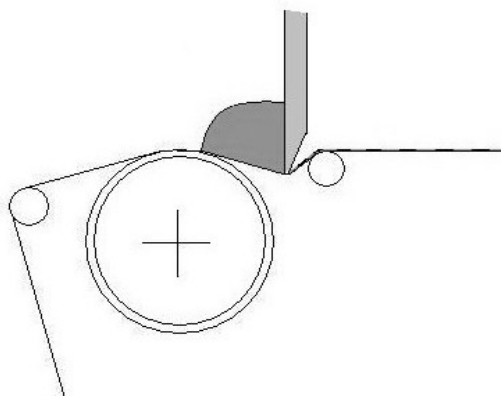
Rys. 4. Powlekarka szablony przed stabilizatorem

Powlekarki wielofunkcyjne

Olbrzymim ułatwieniem pracy we współczesnej powlekarni są powlekarki o obrotowej głowicy, na której zamontowane są różne rodzaje noży powlekających lub zamiennie grawerowane wały powlekające. Przy dużej ilości zmiennych zamówień i krótkich partiach produkcyjnych wydaje się, że ten typ powlekarek najlepiej spełnia oczekiwania współczesnej powlekarni.

3. Techniki nanoszenia pasty

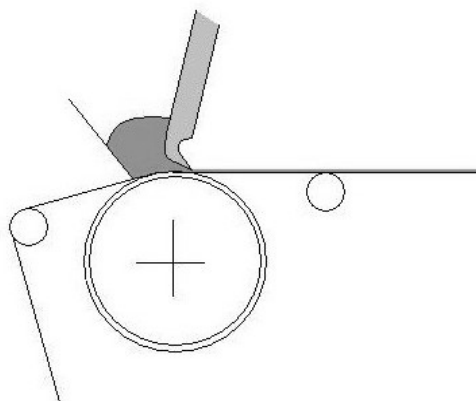
3.1. Technika noża powietrznego



W technice noża powietrznego (nazywanego też pływającym) następuje nanoszenie pasty poprzez tarcie, pasta penetruje powlekany wyrób a technika ta charakteryzuje się niskim naniesieniem pasty na wyrób (w g/m^2). Wygląd wyrobu po powlekaniu nożem powietrznym można przedstawić następującym schematem:



3.2. Technika noża podpartego



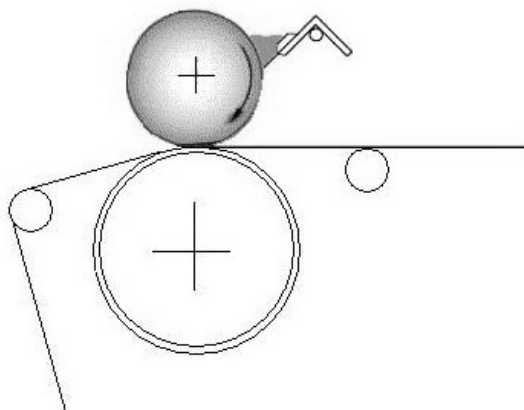
Powlekanie nożem podpartym (nazywane też powlekaniem grubościowym) umożliwia regulację grubości naniesionej warstwy, naniesiona warstwa powlekająca jest warstwą powierzchniową. Technika ta umożliwia uzyskiwanie dużych naniesień pasty (w g/m^2). Wyrób po powlekanu nożem podpartym można przedstawić za pomocą następującego schematu:



3.3. Powlekanie wałkiem

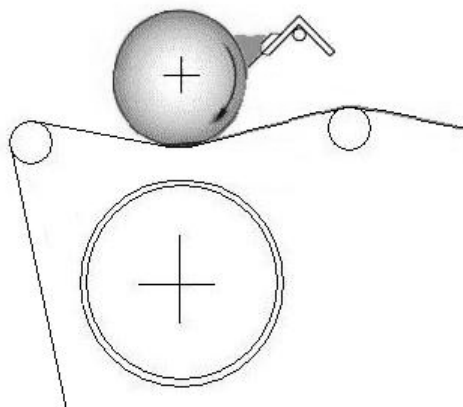
3.3.1. Powlekanie wałkiem metodą rewers

3.3.1a. Metoda rewers, wałek nad wałkiem



Powlekanie metodą rewers, wałek nad wałkiem zapewnia nam naniesienie dużej ilości pasty (w g/m^2) i jest stosowane w powlekaniu grubościowym oraz w impregnacji wyrobów włókienniczych.

3.3.1b. Metoda rewers, wałek stykowy (powietrzny)

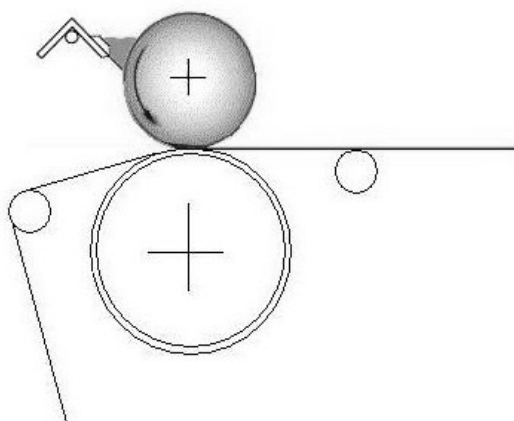


Technika nanoszenia metodą rewers poprzez wałek stykowy stosowana jest do powlekania powierzchniowego, gdzie wymagane są niskie naniesienia (w g/m^2).

Wygląd wyrobów powlekanych wałkiem metodą rewers przedstawia poniższy schemat:



3.3.2. Powlekanie wałkiem, metoda syncro



Powlekanie wałkiem metodą syncro jest stosowane głównie do impregnacji i barwienia pigmentami. Wygląd wyrobu po powlekaniu wałkiem metodą syncro ilustruje poniższy schemat:



4. Powlekanie pastami spienionymi

Do powlekania pastami spienionymi wykorzystuje się najczęściej technikę noża podpartego. Wyróżniamy dwa typy past spienionych: piany niestabilne, zanikające po procesie suszenia wyrobu oraz piany stabilne zachowujące swoją strukturę po procesie suszenia. Piany stabilne oprócz środka spieniającego zawierają również środki stabilizujące pianę. Piany stabilne są stosowane głównie do wytwarzania rolet typu „Black-out”. Piany niestabilne wykorzystuje się głównie do podklejania

spodów oraz do uniepalniania tkanin szczególnie charakteryzujących się nierównomierną strukturą powierzchni. Gęstość past spienionych wynosi najczęściej od 150 do 850 g/l.

4.1. Wytwornice piany – miksery

Mikser jest urządzeniem niezbędnym przy powlekaniu pastami spienionymi. W uproszczeniu jego działanie polega na wytwarzaniu fazy rozproszonej (powietrze) w roztworze wodnym (pasta powlekająca). Nowoczesne miksery są wyposażone w wydajne głowice spieniające, w których żadaną gęstość pasty ustawia się i kontroluje elektronicznie. Ważnym parametrem jest odpowiednia wielkość i jednolitość wytwarzanych pęcherzyków powietrza, co wpływa na homogeniczność produkowanej piany. Poniżej przedstawiono najpopularniejsze typy mikserów stosowane w przemyśle włókienniczym:



Laboratoryjna wytwornica piany MICROMIX

jest przeznaczona do prób produkcyjnych i testów badawczych. Może być również wykorzystywana do małej specjalistycznej produkcji. Maksymalna wydajność maszyny wynosi 70 kg piany na godzinę

Urządzenie spieniające FOAMMIX

jest to optymalne urządzenie do produkcji przemysłowej. Posiada specjalną opatentowaną głowicę miksującą, pracującą pod niskim ciśnieniem, która dostarcza mikroskopijne pęcherzyki powietrza i homogenizuje je w środkach chemicznych. Wytwarza pianę o doskonałych właściwościach mechanicznych i bardzo wysokiej homogeniczności.

Urządzenie występuje w dwóch wersjach:

- FOAMMIX 500 o wydajności 300 kg/godz.,
- FOAMMIX 600 o wydajności 500 kg/godz.

Po wytworzeniu piany o żądanej gęstości jest ona transportowana do głowicy maszyny powlekającej



i dostarczana na tkaninę bezpośrednio przed nożem powlekającym. Stosując powlekanie pastami spienionymi dysponujemy optymalną kontrolą ilości naniesionej piany na wyrób. Odbywa się ona zarówno poprzez ustawienie wymaganej gęstości piany jak i poprzez regulację szczeliny noża podpartego. Przy powlekaniu stabilnymi pastami spienionymi, konieczne jest zgniecenie naniesionej warstwy na kalandrze umieszczonym bezpośrednio za suszarką, jeszcze przed pełną polimeryzacją naniesionego polimeru. Schematyczny wygląd wyrobu powlekanego pianą stabilną przedstawiono poniżej:



Wygląd wyrobu powlekanego pianą stabilną po suszeniu



Wygląd wyrobu powlekanego pianą stabilną po suszeniu i kalandrowaniu

5. Najczęściej stosowane polimery w powlekaniu wyrobów włókienniczych

5.1. Poliakrylany

Poliakrylany są najczęściej stosowanymi polimerami w powlekaniu wyrobów włókienniczych. Charakteryzują się, w zależności od budowy różnorodnymi właściwościami fizykochemicznymi. Wytwarzane są zarówno poliakrylany o właściwościach rozpuszczalnych w wodzie jak i poliakrylany całkowicie hydrofobowe. W powlekaniu, zastosowanie znajdują wodne dyspersje żywic akrylowych. Oferowane są żywice o różnej temperaturze zeszklenia, co stanowi o odpowiedniej twardości polimeru. Właściwości te nadaje się poprzez odpowiedni dobór komonomerów, co skutkuje otrzymaniem filmu o określonej twardości i elastyczności. Powłoki z żywic akrylowych charakteryzują się dobrą odpornością na światło, rozpuszczalniki organiczne oraz rozcieńczone kwasy i alkalia. Ujemne cechy to słaba odporność na stężone kwasy i alkalia oraz utrata elastyczności w niskich temperaturach.

5.2. Silikony

Żywice silikonowe tworzone są najczęściej przez polimery o masach cząsteczkowych od 1000 do 10 000. Polimery te w stanie nieusieciowanym są cieczami o różnym stopniu lepkości. Aby przystosować je do powlekania wyrobów włókienniczych, opracowano metody otrzymywania polimerów o pożądanej lepkości. Efekt ten otrzymano poprzez dodatek do polimeru nadtlenuków organicznych lub małych reaktywnych cząsteczek silikonów, które umożliwiają sieciowanie łańcuchów i tworzenie kauczuków.

Wyróżnia się dwa systemy sieciowania kauczuków silikonowych:

- LSR (Liquid Silicone Rubber) jest to dwukomponentowy system tworzenia się stałego kauczuku. Bezpośrednio przed powlekaniami mieszane są składniki zawierające polimer i katalizator oraz polimer i środek sieciujący a następnie po powleczeniu uzyskany wyrób poddaje się procesowi wulkanizacji, najczęściej w temperaturze 160 – 170°C w czasie 2 – 3 minut.
- RTV (Room Temperature Vulcanizing) jest to jednokomponentowy system sieciowania, gdzie składnik zawierający polimer, związek sieciujący i katalizator ulega sieciowaniu pod wpływem wilgoci z powietrza już w temperaturze pokojowej.

Polimery silikonowe charakteryzują się odpornością na temperatury w zakresie od – 60 do 250°C, są również dość odporne na działanie mikroorganizmów, nie starzeją się pod wpływem światła oraz są odporne na działanie środków chemicznych. W powlekanii wyrobów włókienniczych silikony znajdują zastosowanie przede wszystkim do wytwarzania artykułów technicznych jak poduszki powietrzne czy pasy podkładowe do formowania wyrobów gumowych lub materiałów termoizolacyjnych.

5.3. Polichlorek winylu

Polichlorek winylu (PCW) jest jednym z ważniejszych polimerów stosowanych w powlekanii wyrobów włókienniczych. Stosuje się go przede wszystkim do wytwarzania wszelkiego rodzaju sztucznych skór. PCW występuje najczęściej w postaci tzw. plastizolu czyli masy polimeru zdyspergowanego w odpowiednich zmiekczacach. Technika plastizolowa coraz częściej zastępowana jest przez stosowanie PCW w postaci wodnych dyspersji. PCW ze względu na dużą zawartość chloru jest polimerem nie podtrzymującym palenia. Zastosowanie PCW do powlekania wyrobów odzieżowych jest ostatnio coraz częściej kwestionowane ze względu na możliwość odszczepiania kancerogennych monomerów winylowych w postaci chlorku winylu.

5.4. Polimery butadienowo styrenowe

Kauczuki butadienowo styrenowe otrzymuje się najczęściej poprzez kopolimeryzację wolnorodnikową butadienu ze styrenem. Po procesie wulkanizacji (za pomo-

cą siarki lub tlenku cynku) uzyskuje się elastyczną gumę odporną na działanie mechaniczne. Polimery butadienowo styrenowe charakteryzują się łatwością wprowadzania do nich grup funkcyjnych, np. wprowadzenie komonomerów zawierających grupy karboksylowe powoduje, że do sieciowania tego typu związków wymagana jest tylko podwyższona temperatura. Polimery butadienowo styrenowe są odporne na dodatek dużych ilości wypełniaczy mineralnych przez co mogą być wykorzystywane np. do produkcji past uniepalniających.

Lateksy butadienowo styrenowe należą do najtańszych środków stosowanych do powlekania i są wykorzystywane przede wszystkim do podklejania spodów wyrobów włókienniczych.

5.5. Poliuretany

Poliuretany są to poliestry lub polietera przedzielone grupami uretanowymi $-NH-CO-O-$. Budowa fizyczna makrocząsteczki poliuretanu wykazuje podział na segmenty twarde tworzone przez ugrupowania uretanowe oraz segmenty miękkie tworzone przez łańcuchy poliestrowe lub polieterowe.

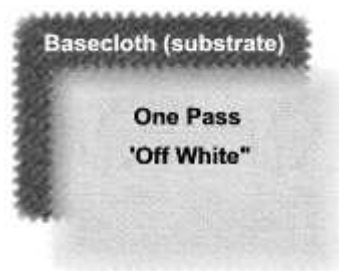
Do powlekania wyrobów włókienniczych poliuretany są stosowane w postaci roztworów w rozpuszczalnikach organicznych lub dyspersji wodnych. Dyspersje wodne są wytwarzane dzięki wbudowaniu grup hydrofilowych do polimeru poliuretanowego lub poprzez użycie emulgatorów zewnętrznych. Dyspersje tego typu posiadają tylko ugrupowania jonowe związane kowalencyjnie z polimerem. Dzięki temu stabilne dyspersje można przekształcać w dyspersje niestabilne poprzez usunięcie grup jonowych. Skutkuje to uzyskaniem błony polimeru na wyrobie włókienniczym poprzez przeprowadzenie natychmiastowej koagulacji, w czasie kiedy wyrób jest powleczone, ale jeszcze nie wysuszony. Wyroby włókiennicze powlekane poliuretanami charakteryzują się odpornością na czynniki chemiczne, ścieranie oraz niskie temperatury zachowując elastyczność do $-40^{\circ}C$.

6. Przykłady uszlachetnienia wyrobów włókienniczych z zastosowaniem technologii powlekania.

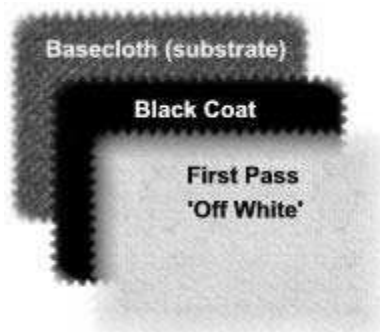
6.1. Powlekanie typu „Black-Out” na zasłony i rolety okienne.

Powlekanie tego typu można podzielić na trzy grupy:

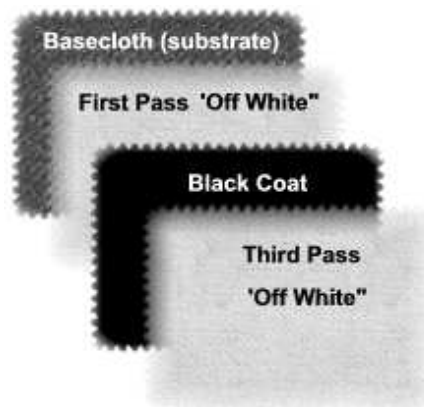
- Powlekanie jednowarstwowe typu „Dim Out”, stosowane do produkcji rolet przyciemniających. W tego typu wykończeniu наносimy tylko jedną warstwę pasty z zawartością białego pigmentu. Powleczenie to chroni tkaninę przed działaniem promieniowania UV, zapewnia izolację pomagającą utrzymać niską temperaturę w pomieszczeniu latem i przeciwdziała stratom ciepła podczas zimy. Powlekane rolety można wyprodukować taniej i łatwiej niż rolety z pełnym wykończeniem „Black Out”.



- Powlekanie dwuwarstwowe z właściwym wykończeniem „Black-Out”, całkowicie nieprzepuszczającym światła. Pomiedzy tkaniną i warstwą z białym pigmentem znajduje się warstwa z pigmentem czarnym. Efekt ten można uzyskać tylko stosując tkaniny wybarwione w ciemnym kolorze np. w kolorze granatowym. Wynika to z powlekania bezpośrednio na tkaninie warstwy z pigmentem czarnym, co skutkuje zmianą odcienia jasnych kolorów.



- Powlekanie trójwarstwowe z pełnym wykończeniem „Black-Out”. Tworzy się tutaj tak zwana „strukturę kanapkową” z warstwą czarną pomiędzy dwoma warstwami białymi. Jest to mniej ekonomiczne wykończenie niż dwuwarstwowe ale zapewnia pełną swobodę w doborze kolorystyki tkanin.



Proces technologiczny rolet z wykończeniem „Black Out” polega na zastosowaniu wodnego systemu polimerów akrylowych zapewniających miękkie chwyt rolet i odporność na czyszczenie chemiczne. Naniesione powłoki muszą charakteryzować się dobrą odpornością na światło i posiadać wystarczającą elastyczność w niskich temperaturach.

Przeprowadzenie procesu jest dość proste i wymaga wykonania następujących operacji:

- spienienie potrzebnych środków chemicznych,
- powleczenie pianą wykańczanego substratu,
- suszenie naniesionej piany,
- zgniatanie naniesionej piany,
- dogrzewanie zgniecionej piany.

Wskazówki dotyczące niektórych parametrów technologicznych:

• Wytwarzanie piany

Mikser i pompa powinny być tak ustawione aby dostarczały wymaganej ilości piany w zależności od szybkości powlekania. W większości przypadków gęstość piany mieści się w przedziale 150 – 250 g/l. Konsystencja piany jest bardzo zbliżona do konsystencji pianki do golenia. Należy kontrolować odpowiednie naniesienie suchej masy środków chemicznych na substrat.

• Suszenie

Zaleca się suszenie gorącym powietrzem w 3 lub 4 polowej suszarce ramowej. Nie należy stosować zbyt wysokiej temperatury w pierwszym polu suszarki. Generalnie temperatura suszenia powinna wynosić od 110 do 135°C, przy zachowaniu czasu suszenia 1,5 do 2 minut.

• Zgniatanie wysuszonej piany

Do zgniatania piany mogą być stosowane kalandry z wałami stalowymi i gumowymi jak i kalandry z wałami stalowymi i papierowymi oraz stalowymi i bawełnianymi. Siła docisku wałów powinna wynosić co najmniej 250 N/cm. Piana może być zgniatana na zimno ale zaleca się stosowanie podgrzewanych kalandrów (50°C lub więcej) aby uniknąć obniżenia trwałości na tarcie, pranie chemiczne i wodne.

6.2. Wykończenie trudnopalne tkanin przeznaczonych na wózki dziecięce

Wykończona tkanina nie może zawierać nawet śladowych ilości antymonu i jednocześnie spełniać odpowiednie normy niepalności obowiązujące dla tego typu tkanin. Dla tego rodzaju wykończeń zaleca się stosowanie gotowych past do powlekania jak **Addiflam R.BPES** (CTF 2000) lub **Cetaflam BC 4393** (Avocet).

Po spienieniu produktu do gęstości 800 – 850 g/l wykonuje się powlekanie metodą noża podpartego. Naniesienie piany na substrat winno wynosić od 25 do 40% suchej masy w stosunku do masy substratu.

Temperatura suszenia i dogrzewania powinna wynosić od 140 do 160°C, a czas dogrzewania od 1 min. do 3 min. Powleka się lewą stronę tkaniny.

Literatura:

1. *S. J. Clarson, J. A. Semlyen, Siloxane Polymers, New Jersey 1993.*
2. *Materiały informacyjne firmy Rollmac.*
3. *S. Brzeziński, Wybrane zagadnienia z chemicznej obróbki włókna.*
4. *CTF 2000, Black Out Coatings, materiały informacyjne.*
5. *Materiały informacyjne firmy Avocet.*
6. *A. K. Sen, J. Damewood, Technology of engineering.*

Na ile i komu jest potrzebna znajomość teorii procesów chemicznej obróbki włókna?

Who and How Much Needs Knowledge of The Theory of the Process of Dyeing and finishing Textiles?

Abstract

The author, for example of the theory of the mechanism of dyeing PAN fibers, is looking for the answer to the question: Who and how much needs knowledge of the theory of the process of dyeing and finishing textiles? The answer doesn't seems to be optimistic.

Panie Przewodniczący i Szanowni Państwo!

25. spotkanie Chemików Kolorystów skłania mnie do refleksji nad stanem dziedziny naszych zainteresowań, czyli chemicznej obróbki włókna (ChOW). Refleksji osobistej, popartej ilością lat zajmowania się tą dziedziną, bo jeżeli doliczę lata nauki w technikum Włókienniczym i studia na Wydziale Włókienniczym to jest to około 45 lat i zmiany jakie w tym okresie zachodziły w tym przemyśle dobrze pamiętam.

Najbardziej istotne zmiany to te na początku lat dziewięćdziesiątych poprzedniego stulecia oraz kolejne i dzisiejszy kryzys, które spowodowały, że aktualny stan zakładów włókienniczych jak i jednostek badawczych jest wręcz nieporównywalny do poziomu z lat osiemdziesiątych dwudziestego wieku.

W kontekście tych zmian nurtuje mnie pytanie na ile jeszcze i komu jest potrzebna znajomość teorii barwienia i innych procesów ChOW w dzisiejszym przemyśle.

Aby odpowiedzieć na to pytanie, prześledźmy na przykładzie procesu barwienia kąpielowego włókien poliamidowych jakie praktyczne wnioski można wyciągnąć z teoretycznego opisu barwienia.

W procesie barwienia kąpielowego, można wymienić etapy następujące kolejno po sobie:

- rozpuszczanie się barwnika w kąpeli,
- transport (dyfuzja) rozpuszczonego w kąpeli barwnika do powierzchni włókna (w rzeczywistych układach barwiarskich następuje to w wyniku kombinacji procesu dyfuzji oraz konwekcyjnego transportu masy),
- dyfuzja przez nieruchomą adhezyjną warstwę kąpeli, przylegającą do powierzchni włókna,

- adsorpcja na zewnętrznej powierzchni włókna.

Adhezyjną warstwę kąpeli stanowią dość silnie związane z powierzchnią włókna jony. Różni się ona dość istotnie właściwościami od wnętrza kąpeli barwiarskiej, jest też wzbogacona w barwnik. Twierdzi się, że jest to warstwa utrudniająca transport barwnika do powierzchni włókna. Grubość tej warstwy w realnych układach określona jest przez takie cechy charakterystyczne układu barwiarskiego, jak skład kąpeli barwiarskiej, rodzaj aparatury, postać barwionego surowca, szybkość przepływu kąpeli.

Dyfuzję barwnika do wnętrza włókna można wyjaśnić w oparciu o „teorię swobodnej objętości” właściwą dla włókien hydrofobowych, czyli większości włókien syntetycznych. Zgodnie z nią barwnik przetransportowany do powierzchni włókna pozostaje tam tak długo, dopóki nie zostanie dostarczona odpowiednia ilość energii cieplnej, pozwalającej na przekroczenie temperatury zeszklenia T_g , lub inaczej nazywaną temperaturą przemiany II rzędu. Poniżej temperatury zeszklenia łańcuchy polimeru włóknotwórczego są prawie nieruchome, a dyfuzja cząstek barwnika jest znikoma, jeżeli w ogóle ma miejsce. Powyżej temperatury zeszklenia następuje wzrost ruchów oscylacyjnych atomów i grup atomów oraz ruchów rotacyjnych wiązań w szkieletcie makrocząsteczek. W rezultacie pojawiają się ruchy całych segmentów makrocząsteczek w obszarach amorficznych włókna. W wyniku tych kinetycznych ruchów pomiędzy fragmentami makrocząsteczek tworzą się swobodne przestrzenie, których wielkość jest wprost proporcjonalna do temperatury. Dzięki ruchowi sąsiednich fragmentów makrocząsteczek, tworzą się kolejne przestrzenie i ruchem skokowym (perystaltycznym) przemieszczają się w nieuporządkowanych (amorficznych) fragmentach włókna. Cząsteczki lub jony barwników mogą rozpocząć przenikanie do wnętrza włókna i przemieszczać się skokowo, od chwili kiedy rozmiary swobodnych przestrzeni będą większe od rozmiarów cząsteczek barwnika. Dostateczna szybkość dyfuzji zostaje z reguły osiągnięta w temperaturze 30-40 °C wyższej od T_g . Dla włókien poliamidowych temperatura zeszklenia w stanie suchym wynosi 65 °C dla poliamidu 6 i 82 °C dla poliamidu 66. W kąpeli wodnej temperatura zeszklenia jest niższa i wynosi 40-50 °C, a niektóre źródła podają nawet 35 °C. Wynika to z „plastyfikującego” działania wody, która sorbowana przez włókno osłabia występujące między makrocząsteczkami polimeru siły przyciągania. Obniżona zostaje w ten sposób ilość energii potrzebnej do uzyskania ruchliwości makrocząsteczek, a więc obniżona zostaje temperatura zeszklenia. Etap dyfuzji jest najwolniejszym etapem i to on decyduje o szybkości barwienia.

Barwniki kwasowe z poliamidami łączą się przede wszystkim wiązaniami elektrowalencyjnymi (jonowymi) oraz wiązaniami wodorowymi (mostki wodorowe) i siłami van der Waalsa.

Procesy zachodzące w omówionych etapach są odwracalne, równolegle zachodzi zrywanie wiązań, dyfuzja z wnętrza włókna do powierzchni, desorpcja z powierzchni włókna do roztworu, przemieszczanie się w kąpeli i dalej adsorpcja w innym miej-

scu włókna, ponowna dyfuzja i wiązanie się z aktywnymi centrami włókna. Wynikiem tego jest wyrównywanie rozmieszczenia barwnika w całej masie włókna, określane terminem migracja.

Po omówieniu poszczególnych etapów barwienia, możemy się w świetle powyższych wywodów zastanowić co i jak możemy regulować w procesie barwienia.

1. Maksymalna ilość barwnika związanego przez włókno.

Ponieważ między anionami barwnika a uprotonizowanymi grupami aminowymi poliamidu tworzy się wiązanie jonowe, to w pierwszym rzędzie ilość końcowych grup aminowych będzie odgrywała rolę. Dla poliamidów niemodyfikowanych wynosi ona około 40 gramorównoważników na kilogram włókna (tj. 20 razy mniej niż wełna) i zależy od procesu syntezy oraz dalszego przerobu (obróbki termiczne, rozciąganie). Nie wszystkie jednak grupy są dostępne dla jonów barwnika. Zdecyduje o tym budowa nadmolekularna włókna (udział fazy krystalicznej i amorficznej), na którą istotny wpływ ma przerób mechaniczny włókna (nierównomierne naprężenia, wilgotność, obróbki termiczne). Znaczącą rolę odgrywa także pH decydując o ilości uprotonizowania grup aminowych, a poniżej pH 3 prowadzi do zwiększenia ilości grup aminowych na drodze hydrolizy poliamidów.

Z powyższego wyводу wynika, że maksymalna ilość barwnika związanego przez włókno nie jest wielkością, którą możemy regulować. Jest ona natomiast regulowana ilością grup aminowych, poprzez pH kąpieli barwiącej i jej temperaturę.

Drugi wniosek to, że dla wybarwień jasnych wystarczy niewielka ilość środków kwasotwórczych oraz temperatura niższa od 100 °C.

2. Szybkość barwienia.

W procesie wieloetapowym o szybkości całego procesu decyduje etap najwolniejszy, podczas barwienia jest nim dyfuzja barwnika z powierzchni do wnętrza włókna. Możemy ją przyspieszyć dostarczając energię cieplną (szybkie podnoszenie temperatury) oraz zmniejszając warstwę adhezyjną poprzez szybki przepływ kąpieli barwiącej i dodatki do kąpieli (np.: elektrolit, środki powierzchniowo czynne).

3. Równomierność wybarwień.

Wybarwienie uznaje się za równomierne, jeśli w wyniku barwienia substrat w całej masie będzie wykazywał taką samą głębokość i odcień barwy. Możliwość wyrównywania wybarwień wynika z odwracalności procesu barwienia i dlatego nawet po wyczerpaniu barwnika należy prowadzić proces, aby barwnik mógł swobodnie migrować. W fazie barwienia należy zwrócić uwagę na szybkość sorpcji. Zbyt

gwałtowna sorpcja prowadzi do nierównomierności. Regulujemy ją poprzez ograniczenie dyfuzji barwnika do wnętrza włókna, czyli stopniowe dostarczanie energii cieplnej (wolne podnoszenie temperatury powyżej temperatury zeszklenia) oraz stopniowe protonizowanie grup aminowych poliamidu (stosowanie środków uwalniających stopniowo i równomiernie kwas w trakcie procesu). Innym sposobem wyrównywania jest stosowanie środków powierzchniowo czynnych, dwójakiego rodzaju:

- wykazujące powinowactwo do włókna (anionowe),
- wykazujące zdolność do czasowego połączenia z cząsteczkami barwnika (kationowe).

Środki z pierwszej grupy szybko i w niższej temperaturze niż barwnik łączą się z najłatwiej dostępnymi grupami aminowymi poliamidu, a w wyższej stopniowo uwalniają aktywne centra dla barwnika (hamują dyfuzję).

Środki drugiego typu tworzą agregaty z barwnikiem stopniowo rozpadające się w trakcie barwienia (hamowanie dyfuzji barwnika z kąpeli do powierzchni włókna).

Podsumowując możemy stwierdzić, że proces barwienia poliamidu możemy regulować poprzez:

- sterowanie temperaturą,
- ilość uwalnianego kwasu,
- sterowanie chemiczne - środki wyrównujące,
- sterowanie hydrodynamiczne - prędkość przepływu, rodzaj aparatu barwiarskiego.

Podkreślić chcę, że proces barwienia na skalę przemysłową nie ogranicza się tylko do nadania włóknom założonej barwy, ale musi także spełniać szereg dodatkowych warunków, a mianowicie:

- wybarwiony materiał nie może zmieniać barwy pod wpływem różnych czynników, światła, wody, roztworów detergentów (pranie), potu, tarcia, temperatury (prasowanie) itp.
- wybarwiony materiał nie może wywoływać odczynów alergicznych,
- proces barwienia nie powinien zmieniać walorów użytkowych barwionego materiału,
- proces barwienia nie powinien negatywnie oddziaływać na środowisko (mała ilość nisko obciążonych ścieków, możliwie niewielka ilość energii cieplnej wprowadzana do atmosfery),
- proces barwienia powinien być optymalny pod względem kosztów.

Na pytanie, będące tytułem referatu nasuwa mi się taka odpowiedź. Chęć poznania teoretycznych podstaw ChOW nie ma nic wspólnego z potrzebą jej posiadania w pracy zawodowej. Jest to bardzo smutny fakt, ale do takiej odpowiedzi skłoniły

mnie lata kontaktów z przemysłem. Znajomość teorii potrzebna jest przede wszystkim człowiekowi ciekawemu, dociekliwemu, refleksyjnemu, interesującemu się co i jak w otaczającej rzeczywistości działa. I takiej osobie mającej do czynienia z zagadnieniami z ChOW potrzebny jest w miarę dokładny teoretyczny opis procesów, aby na ich podstawie rozwiązywał pojawiające się praktyczne problemy.

Mniej dociekliwym osobom wystarczy opis procesu w formie przepisu kucharskiego, co dodać i kiedy, bo taki software podał dostawca barwników i chemikaliów i jak coś złego się dzieje to istnieje telefon komórkowy do niego i niech on rozwiązuje problem.

Inna sprawa to, że teorie te nie wyjaśniają tak naprawdę nic do końca i przez ostatnie trzydzieści lat nie posunięto się ani krok do przodu w wyjaśnianiu lub stworzeniu nowego ujęcia interesujących nas faktów w dziedzinie ChOW.

Dlaczego tak się dzieje, jak zwykle przyczyn jest wiele. Najważniejsza to hierarchia zagadnień, przecież sprawy z zakresu ChOW w liście problemów naukowych są gdzieś na samym końcu. Nobla za rozwiązanie zagadnień z fizykochemii procesów wykończalnych się nie dostanie, a i bezpieczeństwo kraju nie wzrośnie.

Inna przyczyna to sposób finansowania badań - nie istnieje możliwość sfinansowania badań, które nie będą miały wymiernego efektu, a takiego nie da badanie podstaw procesów wykończalnych.

Następna przyczyna to skomplikowana natura procesów wykończalnych wynikająca ze specyfiki budowy materiałów włókienniczych tj. od budowy molekularnej i nadmolekularnej włókna do wyrobu finalnego tkaniny, dzianiny itp. nie dających się ująć prostymi liniowymi równaniami różniczkowymi, co prowadzi do przyjęcia szeregu uproszczeń w matematycznym opisie. Uproszczenia wprowadzane do opisu zaciemniają rzeczywisty obraz procesów i tak naprawdę nie prowadzą do wyjaśnienia natury procesu.

W artykule z 1973 roku zatytułowanym „Czy barwienie jest sztuką”? znany teoretyk amerykański Ralf McGregor podkreśla rolę dogłębnego poznania procesów ChOW, gdyż tylko takie poznanie daje gwarancje zapobiegania wielu błędom i stratom materialnym. Działania wyjaśniające ad hoc z reguły nie dają zamierzonego efektu, a problem, jak się raptownie pojawił, tak nie wiadomo dlaczego zniknął. i jest na jakiś czas spokój. Pisał o tym 36 lat temu i nic się nie zmieniło

Czy istnieje szansa aby w perspektywie kilkunastu lat nastąpił postęp w wyjaśnianiu procesów ChOW? Bardzo w to wątpię, bo nie widzę instytucji chcącej i mogącej prowadzić takie programy badawcze przez kilkanaście lat bez szansy na sukces. Wielkie laboratoria fizyczne i fizykochemiczne (a dziedzina, o której mówi-

my jest w końcu w jakimś sensie fizyką i możemy się dowartościować, bo jak mawiał wielki fizyk Ernest Rutherford „nauka to fizyka, a reszta to filatelistyka”) zatrudniające setki znakomitych fizyków, informatyków, konstruktorów itp. pracujące nad wyjaśnieniem podstawowych praw przyrody nie będą zajmować się takim fragmentem rzeczywistości jak barwienie, bo z tego Nobla nie będzie, a tylko one w zasadzie mogłyby się pokusić o teoretyczne rozpracowanie procesów ChOW.

I na zakończenie, aby nie popadać zbytnio w pesymizm; w wyjaśnianiu postaw fizycznych funkcjonowania Wszechświata też od lat nie dokonano postępu. Pretendująca do Teorii Wszystkiego „teoria strun” dzisiaj jest oceniana, że nawet nie jest teorią, a pracują nad nią tysiące fizyków uznawanych, za najtęższe umysły naszej epoki. W książce „Kłopoty z fizyką”, Lee Smolin znakomity fizyk amerykański stwierdza, że winien jest system akademicki i sposób prowadzenia badań, nie wspierający indywidualne programy badawcze, lecz ulegający modom i hamujący indywidualizm.

Zatem, nie musimy się wstydić, za brak postępu w poznawaniu podstaw teoretycznych ChOW, bo w innych dziedzinach fizyki stosowanej nie lepiej, ale musimy się martwić, że mało to kogo obchodzi.

Literatura:

1. Smolin L.: Kłopoty z fizyką, Prószyński i spółka, 2008;
2. Mielicki J.: Zarys chemicznej obróbki włókna, WNT, 1991;
3. Vickerstaff T.: Physical Chemistry of Dyeing Oliv. Boyd., 1954;
4. Peters R.: Textil Chemistry vol III. Elsevier, 1975;
5. Bird C.L., Boston W.S.: The Theory of Coloration of Textiles SDC, 1975;
6. Mielicki J.: Dlaczego włókna dają się barwić? Informator Chemika Kolorysty nr 1 2001 s. 7;
7. McGregor R.: Is Dyeing Only an Art? Can. Text J. 1975 s. 61;
8. Iijima T. Zollinger H.: L'importante des groupes amines de la fibre pour la teinture avec des colorants anioniques. Teintex 1967, s. 245.

Włókna polipropylenowe – właściwości i rozpoznanie możliwości barwienia kąpielowego

Polypropylene fibres – properties and study on their possibilities of dyeing

Abstract

Polypropylene (PP) fibres, due to their valuable wear properties draw attention of textiles manufactures. This study presents the method of producing stereoregular PP chains to obtain fibres having physico-mechanical parameters suitable for apparel production. Selected polypropylene properties – essential for technological processing of PP – have been presented in comparison to other traditional fibres – natural and synthetic, as well.

Literature survey on modification of polypropylene fibres was performed. It focused on the possibilities of dyeing modified PP fibres according to traditional dyeing methods using ionic dyes soluble in water. The authors discuss the literature releases on dyeing unmodified PP fibres with suitably modified disperse dyes and on more complex technology applying VAT dyes. Both dyeing possibilities of PP fibres have been evaluated.

1. Wstęp

Włókna polipropylenowe zyskują coraz szersze zastosowanie w przemyśle włókienniczym do wytwarzania odzieży oraz wyrobów służących do wyposażenia wnętrz. W Europie produkowane jest obecnie około 2,4 miliona ton włókien polipropylenowych rocznie, z ciągłą tendencją do zwiększania tej produkcji [1, 2]. Polipropylen jest wytwarzany jedną z prostszych metod i należy do jednych z najtańszych włókien syntetycznych. W roku 2001 jego cena rynkowa wynosiła 0,68 – 0,97 \$/kg w porównaniu do PET 2,11 – 2,55 \$/kg, PAN 2,11 – 2,60 \$/kg i PA 6,6 od 3,15 do 3,65 \$/kg.

Więcej niż 95% stosowanych włókien polipropylenowych jest barwionych pigmentami w masie podczas procesu ich wytwarzania, co zapewnia doskonałą odporność wybarwień na większość parametrów użytkowych, w tym również na światło. Ze względu jednak na aktualne wymagania rynku istnieje zainteresowanie opracowaniem praktycznego sposobu barwienia tego włókna w małych, dostosowanych do potrzeb rynku partiach, co nie jest ekonomicznie uzasadnione w tradycyjnej metodzie barwienia w masie. Brak możliwości barwienia włókien polipropylenowych tradycyjnymi barwnikami w procesach kąpielowych stanowi istotne ograniczenie w

szerszym ich stosowaniu. Ze względu na bardzo niewielkie powinowactwo prawie wszystkich znanych barwników do tego niepolarnego tworzywa włókna, jak do tej pory nie opracowano praktycznej metody barwienia tych włókien w wyrobach włókienniczych.

O znaczeniu rozwiązania problemu technologicznego barwienia włókna polipropylenowego może świadczyć fakt wyróżnienia pierwszą nagrodą w 2008 roku w Hongkongu przez Stowarzyszenie Barwnikarzy i Kolorystów, technologii opracowanej przez BASF dotyczącej barwiącego się polipropylenu MOOOTM. Według tej technologii, jak do tej pory nie opisanej w literaturze, włókno polipropylenowe w łatwy sposób można zabarwić barwnikami zawiesinowymi metodą kąpielową [3].

Dzięki bardzo wysokiej hydrofobowości transport wilgoci przez tkaniny czy dzianiny polipropylenowe jest bardzo szybki i jest pozytywnym atrybutem wyrobów wykonanych z tych włókien w wyrobach medycznych, higienicznych czy odzieży będącej w kontakcie ze skórą.

2. Otrzymywanie i właściwości włókien polipropylenowych

Jednym z głównych kierunków badań współczesnej chemii związków wielkocząsteczkowych jest synteza polimerów na podstawie etylenu, propylenu i innych węglowodorów olefinowych; produktów przeróbki ropy naftowej i gazu ziemnego. Postępy w syntezie poliolefin są nierozzerwalnie związane z rozwojem wiedzy w dziedzinie katalizatorów organometalicznych, dzięki którym stało się możliwe otrzymanie polimerów o regularnej budowie przy stosowaniu niskich ciśnień. Takie polimery stereoregularne odznaczają się wysokim stopniem krystaliczności, wysoką wytrzymałością oraz wysoką temperaturą topnienia.

Początkiem szybkiego postępu w dziedzinie polimeryzacji olefin było odkrycie przez Zieglera w 1956 r. katalizatorów polimeryzacji etylenu [4]. Natomiast badania Natty doprowadziły do rozwoju procesów polimeryzacji stereoregularnej [5]. Polimeryzacja wobec kompleksów katalizatorów jest procesem jonowym. Istotą tej reakcji jest brak procesów wolnorodnikowych, prowadzących do rozgałęzień łańcucha tworzonego polimeru. Do inicjowania polimeryzacji niskociśnieniowej polipropylenu używa się katalizatory Zieglera – Natty ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{TiCl}_4$) [6, 7], w ilości 0,3 – 0,6% wag. w stosunku do monomeru, nierozpuszczalne lub rozpuszczalne o działaniu stereospecyficznym.

Polimeryzację prowadzi się sposobem periodycznym, pod ciśnieniem kilkadziesiąt atmosfer (20 – 30), w temperaturze 60 – 100 °C w środowisku rozpuszczalnika lub nierozpuszczalnika [8-11]. Częściej stosuje się jako rozpuszczalnik pentan, propan lub niższe frakcje benzyny. Używanie rozpuszczalnika ułatwia odprowadzenie ciepła wywiązującego się w czasie syntezy. Ilość oraz skład katalizatora posiadają decydujący wpływ na masę cząsteczkową powstającego polipropylenu oraz na jego właściwości, szczególnie na zawartość fazy stereoregularnej [12, 14].

W wyniku polimeryzacji otrzymuje się produkt, który składa się zarówno z fazy izotaktycznej jak i ataktaktycznej. Wzrost stężenia katalizatora powoduje zwiększenie szybkości polimeryzacji, ale obniża się jednocześnie masa cząsteczkowa polipropylenu. Przy stosowanych powszechnie stężeniach katalizatora, stopień przemiany monomeru osiąga wartość około 90% wag. po upływie 4 - 6 godzin trwania procesu.

Ważnym parametrem wpływającym na szybkość procesu jest temperatura. Zwykle jej podwyższenie prowadzi do wzrostu szybkości reakcji i wyraźnego obniżenia masy cząsteczkowej. Inny sposób regulowania masy cząsteczkowej polega na wprowadzeniu do środowiska reakcji specjalnych regulatorów, powodujących przeniesienie łańcucha kinetycznego, takich jak trietyloamina, pochodne mocznika lub chlorowodór [15, 16].

Zawartość fazy stereoregularnej zależy głównie od składu katalizatora. Zwiększenie grupy alkilowej w związku glinoorganicznym powoduje obniżenie zawartości fazy izotaktycznej. Również rodzaj soli tytanu wpływa na stereoregularność polipropylenu. Produkty o najwyższej zawartości fazy izotaktycznej otrzymuje się przy użyciu katalizatora składającego się z trialkilo glinu i tetrachlorku tytanu [17].



Rys. 1. Schemat reakcji otrzymywania polipropylenu
 n – stopień polimeryzacji

Zmieniając skład i ilość katalizatora oraz warunki prowadzenia procesu można regulować właściwości otrzymanego polipropylenu. Warunki te dobiera się w ten sposób, aby otrzymać polimer o dużej zawartości fazy stereoregularnej. Najlepsze właściwości włóknotwórcze wykazuje polipropylen o zawartości 80 – 90% fazy stereoregularnej, chociaż można formować włókna z polipropylenu o mniejszej stereoregularności [18].

Po zakończeniu procesu polimeryzacji ciśnienie w reaktorze redukuje się, odpędza rozpuszczalnik, polimer wypada wtedy w postaci proszku. Po przemyciu polimeru najpierw alkoholem, w celu rozłożenia katalizatora, a następnie wodą, produkt odwirowuje się i suszy.

Polimeryzację wobec katalizatorów Philipsa i Indiona prowadzi się również w środowisku ciekłych węglowodorów takich jak propan, pentan, dekalina, benzen, toluen. Temperatura w przypadku katalizatorów Philipsa (tlenki chromu osadzone na tlenkach glinu) wynosi 70 – 100 °C , a ciśnienie około 45 at. Katalizatory Indiana (tlenki molibdenu osadzone na tlenkach glinu, tytanu i cyrkonu) wymagają wyższej temperatury procesu 100 – 200 °C i ciśnienia 70 at. [19].

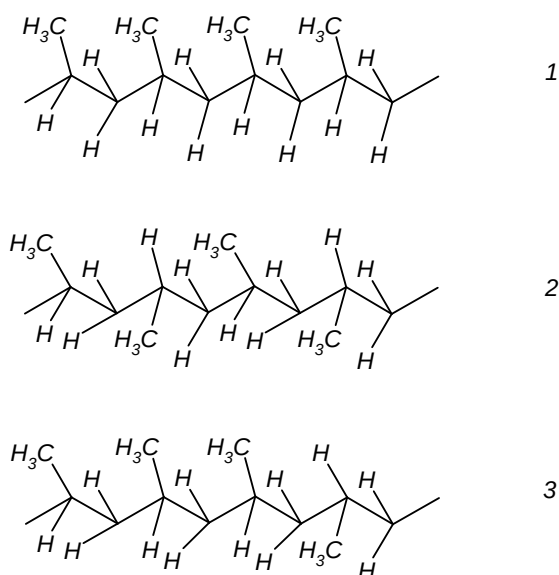
Na właściwości polipropylenu i formowanych włókien decydujący wpływ posiada:

- masa cząsteczkowa,
- zawartość fazy stereoregularnej,
- stopień krystaliczności.

Polipropylen do wytwarzania włókien posiada masę cząsteczkową leżącą w granicach 80000 – 250000. Wzrost masy cząsteczkowej powoduje dość znaczne zwiększenie wytrzymałości włókien na rozciąganie, nie wpływa natomiast w widoczny sposób na ich wydłużenie [20]. Duża masa cząsteczkowa utrudnia jednak formowanie włókien ze względu na zbyt wielką lepkość stopu lub roztworu.

Pojęcie fazy stereoregularnej nie należy utożsamiać z krystalicznością, ale zależnie od warunków termicznych, na przykład na skutek powolnego chłodzenia, ataktyczny polipropylen może wykazywać wyższy stopień krystaliczności od szybko schłodzonego polipropylenu izotaktycznego. Na ogół jednak stereoregularny polipropylen odznacza się jednocześnie wysokim stopniem krystaliczności.

Polipropylen jest najprostszym przykładem polimeru, w którym występuje zjawisko stereospecyficznej budowy. W konfiguracji izotaktycznej podstawniki – CH_3 przy atomie węgla w łańcuchu są rozmieszczone po jednej stronie łańcucha. Strukturę polimeru, w którym podstawniki są rozmieszczone regularnie na przemian po obu stronach nazwano syndiotaktycznym. Jeśli podstawniki są rozmieszczone w łańcuchu węglowym przypadkowo, to taką konfigurację określa się ataktyczną.



Rys. 2. Możliwa konfiguracja łańcucha polipropylenu

- 1 – polimer izotaktyczny,
- 2 – polimer syndiotaktyczny,
- 3 – polimer ataktyczny,

Faza stereoregularna i ataktyczna różnią się znacznie rozpuszczalnością. Ataktyczny polipropylen rozpuszcza się w wielu niepolarnych rozpuszczalnikach jak heptan, toluen, etery i inne, natomiast izotaktyczny nie rozpuszcza się w normalnej temperaturze w żadnym ze znanych rozpuszczalników. Rozpuszczanie następuje jedynie w temperaturze 80 – 100 °C w niektórych chlorowcopochodnych węglowodorach, w wyższych frakcjach benzyny, a szczególnie dobrze w dekalinie i tetralinie.

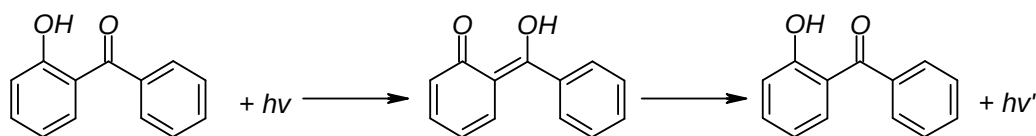
Wzrost zawartości fazy stereoregularnej powoduje podwyższenie temperatury topnienia polimeru, zwiększa się lepkość stopu i wytrzymałość włókien. Stereoregularna faza krystaliczna topi się w temperaturze 160 – 170 °C, natomiast ataktyczna, bezpostaciowa zaledwie w temperaturze 70 – 80 °C. W typowym polipropylenie występuje więcej jak 90% obszarów krystalicznych, to jest najwyższa wartość spośród wszystkich stosowanych włókien syntetycznych. Do wytwarzania włókien nadaje się tylko postać izotaktyczna polipropylenu.

Temperatura topnienia obu faz zależy oczywiście od masy cząsteczkowej i wzrasta z jej podwyższeniem. Lepkość stopionego polipropylenu oraz charakter krzywych reologicznych zależy również od zawartości fazy stereoregularnej. Lepkość stopionego polipropylenu jest znacznie większa od lepkości stopionego poliamidu lub poliestru i obniża się znacznie wraz ze wzrostem temperatury. Obniżenie lepkości następuje również na skutek zawartości fazy ataktycznej, która działa jako plastyfikator [21]. Zmieniając masę cząsteczkową oraz zawartość fazy stereoregularnej można regulować warunki formowania i właściwości włókien polipropylenowych. Dużą zawartość fazy stereoregularnej w polipropylenie można uzyskać dobierając odpowiednie warunki prowadzenia polimeryzacji lub przez usunięcie fazy ataktycznej za pomocą rozpuszczania w cieczach, które nie rozpuszczają izotaktycznego polipropylenu.

Polipropylen ze względu na obecność grup metylowych w makrocząsteczce jest znacznie mniej odporny na działanie tlenu w podwyższonej temperaturze niż polietylen. W atmosferze beztlenowej odporny jest na ogrzewanie w temperaturze 150 °C przez kilka godzin bez widocznych zmian [22]. Ogrzewanie natomiast w tej samej temperaturze, a nawet niższej w atmosferze tlenowej powoduje szybką destrukcję i obniżenie właściwości wytrzymałościowych. Z tych względów do polipropylenu dodaje się stabilizatorów w postaci antyutleniaczy takich jak dikrezylopropan, difenyloamina lub pochodne fenolu; 2,6 dibutylo-4 metylo fenol [23]. Stabilizatory te w ilości 0,1 – 0,5 % wag. w stosunku do polipropylenu czynią go odpornym na długotrwałe ogrzewanie w atmosferze tlenowej w temperaturze 150 – 180 °C. W ten sposób zapobiega się destrukcji, jaka mogłaby występować w czasie formowania włókien ze stopionej masy i umożliwia prowadzenie procesu formowania w wyższej temperaturze co jest bardzo istotne ze względu na obniżenie lepkości stopu.

Odporność polipropylenu na działanie światła również nie jest zbyt duża, ale można ją poprawić poprzez zastosowanie odpowiednich fotostabilizatorów, w ilości 0,2 – 1,5% wag. w stosunku do polimeru. Poliolefiny są najbardziej wrażliwe na za-

kres fal świetlnych o długości 300 – 400 nm. Typowym przedstawicielem stosowanych absorberów jest hydroksybenzofenon i jego pochodne [24, 25]. Przekształcenie energii świetlnej w hydroksybenzofenonie polega na izomeryzacji na produkt o budowie chinoidowej, w wyniku czego energia zostaje wypromieniowana kwantami mniejszymi (mniejsza częstotliwość) niż kwanty światła pochłoniętego.



gdzie $h\nu' < h\nu$

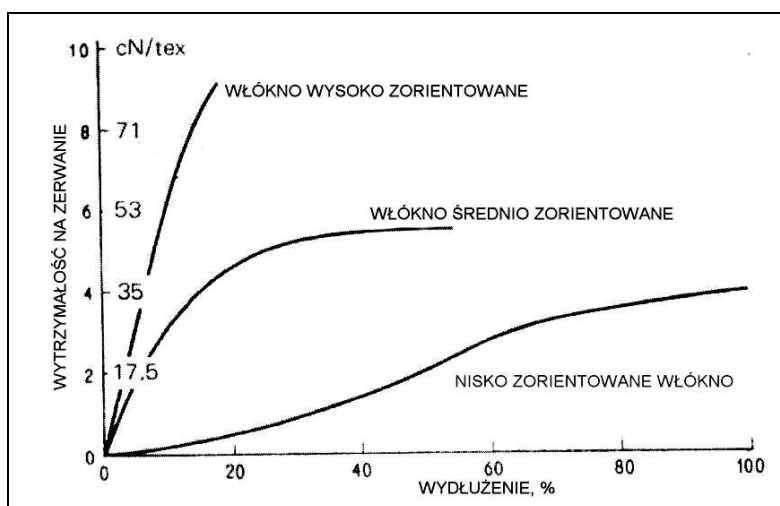
Rys. 2. Przykład przemiany absorbera pod wpływem energii pochodzącej od promieniowania świetlnego.

Z polipropylenu formuje się włókna ciągłe. Formowanie może odbywać się ze stopu lub roztworu [26, 27]. Przy formowaniu ze stopionej masy, w celu obniżenia jej lepkości stosuje się polipropylen o zwiększonej zawartości fazy ataktycznej, która spełnia rolę plastyfikatora, na skutek tego obniżają się jednak właściwości włókien. W przypadku metody roztworowej rolę plastyfikatora spełnia rozpuszczalnik, dekalina lub tetralina oraz wyższe frakcje benzyny o temperaturze wrzenia 200 – 250 °C., dzięki czemu można stosować do formowania polipropylen o wyższej masie cząsteczkowej. Formowanie musi się jednak odbywać w temperaturze topnienia stereoregularnego polipropylenu.

Podstawową jednak metodą formowania włókien polipropylenowych jest formowanie ze stopionej masy. Stapianie polimeru dokonuje się w stapiaczach ekstrudowanych. Przed stapianiem dodaje się do granulatu polipropylenowego antyutleniaczy. Ekstruder jest ogrzewany strefowo w ten sposób, że temperatura obniża się od strefy zasilania do wylotu z ekstrudera. Temperatura formowania włókien polipropylenowych wynosi 250 – 270 °C. Prędkość formowania wynosi 500 – 600 m/min, a średnica otworów filier 0,2 – 0,6 mm.

Włókna polipropylenowe poddaje się rozciągowi 400 – 500 % w temperaturze 110 – 140 °C. Następnie rozciągnięte włókna poddaje się obróbce termicznej w celu obniżenia skurczu. Na skutek obróbki termicznej następuje wyrównanie naprężeń wewnętrznych w wyniku czego zmienia się wytrzymałość i wydłużenie włókien.

Włókna polipropylenowe posiadają szereg cennych właściwości kwalifikujących je do użytkowania zarówno w celach technicznych jak i w odzieżownictwie. Wytrzymałość na rozerwanie jest bardzo duża i wynosi 40 – 70 cN/tex w stanie suchym i mokrym, a wydłużenie w stanie mokrym i suchym wynosi 15-25%. Ogólnie elastyczność włókien polipropylenowych jest zadowalająca i nie ustępuje elastyczności włókien poliamidowych. Posiadają one również dużą odporność na ścieranie.



Rys. 3. Zmiana właściwości mechanicznych włókien w zależności od udziału frakcji stereoregularnej tworzywa [1].

Gęstość tworzywa włókien polipropylenowych jest najniższa ze wszystkich włókien naturalnych i chemicznych i wynosi $0,90 - 0,91 \text{ g/cm}^3$, co powoduje że wyroby z tych włókien są relatywnie lekkie.

Włókna polipropylenowe wykazują bardzo dobrą odporność na działanie czynników chemicznych. Są one całkowicie odporne na działanie stężonych kwasów i ługów w temperaturze pokojowej, w temperaturze podwyższonej ulegają lekkiemu uszkodzeniu.

Ze względu na niską temperaturę topnienia $168 - 175 \text{ }^{\circ}\text{C}$ i mięknięcia $140 - 155 \text{ }^{\circ}\text{C}$, włókien polipropylenowych nie można użytkować w temperaturach podwyższonych.

Łatwość zmian fizycznych parametrów tworzywa polipropylenu pod wpływem warunków wytwarzania i wykończenia włókna powoduje, że włókno to daje się relatywnie łatwo dopasowywać do istniejących wymogów użytkowych. Z drugiej jednak strony wymaga to absolutnej kontroli parametrów wytwarzania w celu zapewnienia powtarzalnych właściwości produktu końcowego.

Obecność grup polarnych w liniowym łańcuchu polimeru pozwala na uzyskanie włókna o relatywnie dużej wytrzymałości już przy niskich ciężarach cząsteczkowych. Przykładem takiego włókna jest poliamid, dla którego ciężar cząsteczkowy zawiera się w granicach 10000 do 30000. W polipropylenie wyższe ciężary cząsteczkowe są konieczne dla uzyskania włókna o wymaganej wytrzymałości. W tym przypadku wytrzymałość ta zależy również od stopnia krystaliczności tworzywa. Zwykle konieczne jest stosowanie polimeru o ciężarze cząsteczkowym większym od 80000 celem eliminacji przesuwania się łańcuchów między sobą w obszarach krystalicznych włókna przy obciążeniu $44 - 53 \text{ cN/tex}$.

Kurczliwość włókna polipropylenowego głównie zależy od warunków jego wytwarzania. W wrzącej wodzie możliwe jest 15% wykurczanie monofilamentu włókna po

20 minutowej obróbce. Przędze wielofilamentowe lub z włókien ciętych kurczą się w tych warunkach od 0 do 10%.

Włókno polipropylenowe nie jest odporne na chlorowane rozpuszczalniki stosowane w czyszczeniu chemicznym; wyroby w tych warunkach mogą ulegać wykurczaniu i stawać się sztywne. Inną ciekawą cechą polipropylenu jest zdolność absorpcji oleju i trudności z jego usunięciem nawet podczas prania.

Włókno polipropylenowe należy do włókien o niskiej palności podobnie jak wełna. Polipropylen charakteryzuje się najniższą przewodnością cieplną spośród znanych włókien tekstylnych, a wyroby z niego wykonane należą do „najcieplejszych”. Porównanie właściwości fizyko chemicznych niektórych włókien przedstawiono w tabelicy 1.

Tablica 1. Porównanie wybranych właściwości niemodyfikowanych włókien

Właściwość/ włókno	Polipro- pylen	polie- ster	polia- mid	Polia- krylo- nitryl	baweł- na	wełna	jedwab
Gęstość, g/cm ³	0,90	1,38	1,08	1,16	1,54	1,32	1,34
Odporność na zabrudzenie	bardzo dobra	dobra	zła	Dobra	zła	zła	zła
Zawartość wody	0,05	0,4	4,5	2	8	16	11
Izolacyjność /powietrze = 1/	0,17	0,14	0,1	0,14	0,06	0,14	0,14
Odporność na chemikalia i bakterie	b. do- bra	dobra	b. do- bra	Dobra	dobra	dosta- teczna	dosta- teczna
Przewodność cieplna /powietrze =1/	6,0	-	-	-	17,5	7,3	8,6

Włókna polipropylenowe charakteryzują się niską energią powierzchniową. Ważną ich cechą jest kompatybilność.

3. Barwienie włókien polipropylenowych

Włókna polipropylenowe w zasadzie nie barwią się za pomocą zwykłych technik stosowanych we włókiennictwie. Barwi się je w masie przede wszystkim metodą

bocznego wtrysku koncentratu pigmentu do stopionej masy polimeru podczas formowania lub dodatku do granulatu białego tak zwanych przedmieszek, to jest granulatu o dużej zawartości pigmentu. Jak do tej pory w ten sposób w przemyśle tekstylnym stosowanych jest ponad 95% barwionego włókna polipropylenowego [28]. Ta jedyna obecnie metoda trwałego barwienia włókna nie jest wystarczającym rozwiązaniem w czasach, kiedy potrzeby rynku wymagają zwykle małych partii produktu o barwie każdorazowo wymaganej przez klienta. Barwienie polipropylenu pigmentami w masie stwarza istotne problemy z uzyskaniem zamierzonego koloru i jego powtarzalnością w takim sensie jak to ma miejsce podczas recepturowania w tradycyjnym procesie barwienia.

3.1 Modyfikacja tworzywa włókna polipropylenowego celem poprawy jego zabarwalności

Ponieważ brak powinowactwa do tradycyjnych barwników ogranicza zastosowanie włókien polipropylenowych, podejmowane są próby wprowadzania na rynek włókna modyfikowanego chemicznie lub fizycznie. Zarówno wytwarzanie kopolimeru z monomerami polarnymi jak i szczepienie wytworzonego już włókna polipropylenowego na przykład kwasem akrylowym nie całkowicie rozwiązuje problem, gdyż komplikuje technologię wytwarzania włókna, zmieniając jego cenne właściwości użytkowe, a także podnosząc jego cenę. Stosowanie podczas polimeryzacji polipropylenu dodatku monomerów polarnych, celem uzyskania kopolimeru, nie jest możliwe, gdyż monomery takie są „truciznami” dla stosowanego obecnie systemu katalizatorów.

Z drugiej strony obserwuje się również poszukiwanie modyfikacji właściwości różnych barwników tak aby umożliwić akceptowalny technologicznie kąpielowy proces barwienia. Włókno polipropylenowe niemodyfikowane charakteryzuje się hydrofobowym charakterem, brakiem grup funkcyjnych i wysoką krystalicznością tworzywa, a także niepolarną budową co powoduje, że włókno to uznawane jest powszechnie za niezabarwialne.

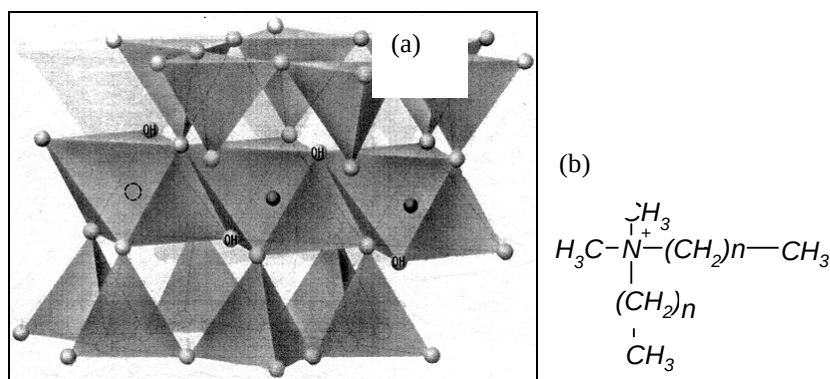
➤ Modyfikacja dodatkami niepolimerowymi

W przeszłości pierwszym sposobem rozwiązywania problemu kąpielowego barwienia włókna polipropylenowego było dodawanie do stopionego polimeru metali takich jak nikiel czy glin, które tworzą z niektórymi barwnikami zawieszinowymi wiązania chylatowe. Nikiel okazał się mniej przydatny ze względu na uzyskiwanie niższych odporności wybarwień oraz jego uczulające działanie na ludzką skórę. Tego typu modyfikowany polipropylen w znacznych ilościach drukowany był dla potrzeb wytwarzania dywanów, dając odpowiednio trwałe na światło wybarwienia. Istotną trudność stanowiło uzyskanie w praktyce równomiernego wybarwienia wyrobu.

Zarówno barwienie barwnikami tworzącymi kompleks z metalem jak i samymi barwnikami zawieszinowymi nie pozwala na uzyskanie czystych jaskrawych wybarwień. Poszukuje się sposobu modyfikacji polipropylenu w taki sposób aby można barwić go barwnikami kwasowymi. Wprowadzanie monomerów z grupami jonowymi do mieszaniny reakcyjnej polipropylenu powoduje „trucie” specjalnych katalizatorów niezbędnych do otrzymania liniowego i właściwie uporządkowanego polipropylenu. Tak więc tego typu rozwiązanie nie jest możliwe i ograniczono się do stosowania różnych dodatków oddziałujących z barwnikiem kwasowym. W praktyce dodatki te muszą spełniać szereg wymogów, między innymi dobrze mieszać się z polipropylem i nie utrudniać procesu przędzenia.

Polimerowe materiały włókiennicze z dodatkami o rozdrobnieniu nano można uznać za nową klasę materiałów charakteryzujących się takimi parametrami jak: większa wytrzymałość na zrywanie czy wyższa odporność na działanie temperatury. Fan i inni [29] dodawali montmorylonit do tworzywa i otrzymywali polipropylen, który można barwić barwnikami anionowymi i zawieszinowymi tradycyjną metodą kąpielową [30].

Dodawany montmorylonit modyfikowano kationowym środkiem powierzchniowo czynnym i w ten sposób we włóknie powstają centra kationowe dla barwników anionowych.



Rys. 4. Struktura montmorylonitu (a) i kationowego środka powierzchniowego (b) stosowanego do modyfikacji nanododatków.

Modyfikacja polipropylenu nano dodatkami o charakterze jonowym, tak jak w tym przypadku kationowym środkiem powierzchniowo czynnym, istotny problem w procesie barwienia stanowi praktycznie zerowy proces dyfuzji rozpuszczalnego w wodzie barwnika do absolutnie hydrofobowego polimeru włókna. Prezentowana w literaturze [31], na zdjęciach mikroskopowych struktura tak modyfikowanych włókien, ujawnia szereg kraterów i szczelin dzięki, którym barwnik może dostać się do związku modyfikującego i utworzyć wiązanie jonowe.

➤ Modyfikacja dodatkami polimerowymi

Kolejnym komercyjnym rozwiązaniem wytworzenia barwiącego się polipropylenu była modyfikacja systemem specjalnych polimerów takich jak poliuretany, poliestry, polistyren i poliwęglany. W zależności od charakteru stosowanego dodatku, do barwienia takiego włókna stosuje się barwniki zawiesinowe, anionowe lub kationowe. Włókna tego typu są stosowane do produkcji dywanów.

Modyfikując polipropylen, na etapie przedzenia włókna dodawano do roztworu przędzalniczego poliester lub poliamid tworząc mieszaninę bikomponentową, co umożliwiało oddziaływanie między tak barwionym tworzywem włókna a tradycyjnymi barwnikami np. zawiesinowymi [30]. Analizowano kinetykę barwienia włókna polipropylenowego zawierającego bikomponent w postaci politereftalanu etylenowego lub politereftalanu butadienowego barwnikiem zawiesinowym C.I. Disperse Blue 56. Wykazano możliwość zabarwienia takiego dwuskładnikowego włókna klasycznym barwnikiem zawiesinowym i uzyskanie intensywniejszego zabarwienia włókna z udziałem politereftalanu butadienowego [32].

FibreVision A/S wytwarza włókna polipropylenowe pod nazwą CoolVision™ /włókno o chwycie bawełny/ należące do włókien barwiących się tradycyjnymi barwnikami zawiesinowymi metodą kąpielową. Zdolność zabarwiania włókna uzyskuje się przez inkorporacje specjalnych dodatków do polipropylenu [33]. Do barwienia włókien CoolVision™ poleca się barwniki zawiesinowe wysokoenergetyczne stosowane również do barwienia poliestru. Barwienie wykonuje się metodą ciśnieniową.

Polimerowe dodatki stosowane do modyfikacji polipropylenu stanowią „centra” do których dociera barwnik zawiesinowy i rozpuszcza się w nich. W temperaturze powyżej wrzenia wody barwnik zawiesinowy przemieszcza się przez tworzywo polipropylenu do mikro przestrzeni w których znajdują się dodatki modyfikujące. Zwykle intensywność wybarwienia tak modyfikowanego włókna zależy od ilości dodatków w tworzywie.

Jak do tej pory żadna z opisanych w literaturze metod nie odniosła komercyjnego sukcesu w produkcji barwiącego się polipropylenu głównie ze względu na:

- znaczący wzrost ceny tak wytwarzanych włókien,
- pogorszenia mechanicznych właściwości tworzywa,
- trudność z uzyskaniem homogenicznej mieszaniny i w konsekwencji równomiernym zabarwieniem włókna.

Dodatek tylko 5% poliestru do stopionego polipropylenu powoduje zmniejszenie stopnia krystaliczności włókna o 50%. Konsekwencją tego jest istotne obniżenie wytrzymałości do tego stopnia, że jednorodne przędze z takiego włókna na maszynach dziewiarskich ulegają częstym zrywom.

Jedną z ciekawych metod modyfikacji powierzchni włókna polipropylenowego jest stosowanie chitozanu. Polipropylen po modyfikacji plazmą charakteryzuje się obec-

nością grup karboksylowych, które oddziałują z grupami amoniowymi chitozanu co umożliwia odpowiedniej wielkości depozycję tego naturalnego polimeru na powierzchni polipropylenu. Wytworzoną chitozanową warstwę daje się łatwo barwić barwnikami rozpuszczalnymi w wodzie.

Burkinshaw i inni [34] stosowali dendrimery lub hiper rozgałęzione polimery do fizycznej modyfikacji tworzywa polipropylenu pod kątem jego barwienia barwnikami zawiesinowymi. Maksymalny dodatek tego typu polimerów nie może jednak przekraczać 3 - 4%.

Zarówno w metodzie modyfikacji polipropylenu dodatkami niepolimerowymi jak i polimerowymi, intensywność zabarwienia jest funkcją procentowej zawartości zastosowanych dodatków, a równomierność wybarwienia zależy od łatwości uzyskania homogenicznego rozproszenia dodatków w polipropylenie.

➤ **Zastosowanie pigmentów ze środkami wiążącymi**

Stosowanie barwienia pigmentami wraz ze środkami wiążącymi o coraz doskonalszych właściwościach, umożliwia częściowe rozwiązanie problemu, jednak zabarwiony wyrób jest bardziej sztywny. Również odporności tak uzyskanych wybarwień charakteryzują się zbyt niskimi odpornościami na tarcie [35]. BASF informuje [36], bez podania szczegółów, o opracowaniu możliwości drukowania tkaniny polipropylenowej, po uprzedniej obróbce środkami hydrofobowymi kompozycją odpowiednich pigmentów, środków wiążących i sieciujących.

3.2 Możliwości barwienia niemodyfikowanego włókna polipropylenowego

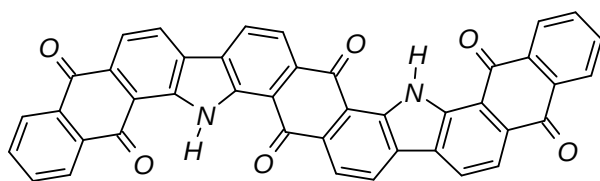
Niemodyfikowane włókna polipropylenowe próbuje się barwić za pomocą barwników kadziowych, głównie w postaci leuko oraz barwników zawiesinowych zarówno tych stosowanych do barwienia poliestru jak i różnych ich chemicznych modyfikacji.

➤ **Barwniki kadziowe**

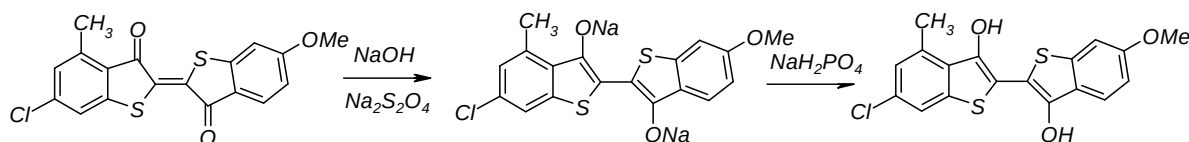
Już w 1961 roku BASF opatentował [37] metodę napawania tkaniny polipropylenowej formą leukoestru zredukowanego barwnika kadziowego, co pozwalało na uzyskanie wybarwień o dobrych odpornościach na światło. Taką zredukowaną formą barwnika możliwe jest również barwienie włókna w warunkach podwyższonej temperatury metodą HT. Na zakończenie barwnik we włóknie jest utleniany do jego nierozpuszczalnej formy. Relatywnie duża cząsteczka pigmentu barwnika kadziowego jest dostatecznie trwale umiejscowiona w tworzywie włókna zapewniając dobre odporności na pranie i tarcie. Jednak ze względu na mało interesujące cechy wybarwienia, wyglądające jak zabrudzenie oraz skomplikowany proces przygotowania kąpieli, ten sposób barwienia nie zyskał przemysłowego zastosowania.

Barwniki kadziowe stosowano również do barwienia włókien polipropylenowych modyfikowanych plazmą. Modyfikacja plazmą w sposób specyficzny zmienia powierzchnię włókna, co w konsekwencji zmienia adsorpcję pigmentu barwnika kadziowego do takiej powierzchni [1]. Trwałe zabarwienie włókna uzyskuje się w wyniku zastosowania wysokotemperaturowego procesu parowania. Uzyskane odporności na pranie i światło tak zabarwionych wyrobów z włókien polipropylenowych są na poziomie 5.

Gupta M. L. i inni [41], wyznaczyli energię mieszania i parametr wzajemnego oddziaływania Flory-Hugginsa między izotaktycznym polipropylenem i leukokwasem barwnika kadziowego, dowodząc zróżnicowanej, dla stosowanych barwników kadziowych, wolnej energii mieszania tych barwników z polimerem. Barwniki C.I. Vat Red 1, C.I. Vat Orange 1 i C.I. Vat Yellow 2 charakteryzują się mniejszą wartością wolnej energii mieszania w porównaniu z takimi barwnikami jak C.I. Vat Blue 6 i C.I. Vat Brown 1 co powoduje, że te pierwsze barwniki wykazują wyższe powinowactwo i silniejsze oddziaływanie z włóknem polipropylenowym. Zdaniem autorów eksperymentu, innym ważnym parametrem wpływającym na intensywność zabarwienia włókna leukokwasem barwnika kadziowego jest parametr rozpuszczalności barwnika w kąpeli wodnej; im jest on niższy tym lepsza zdolność zabarwiania włókna polipropylenowego. Na podstawie wykonanego eksperymentu wyznaczono współczynnik podziału barwnika między kąpiel i tworzywo włókna, współczynnik dyfuzji i powinowactwa oraz ciepło i entropię procesu barwienia dla C.I. Vat Red 1, C.I. Vat Orange 1 i C.I. Vat Yellow 2. Zdaniem autorów eksperymentu, wartość nasycenia tworzywa włókna polipropylenowego barwnikiem kadziowym jest na tyle duża (100 g/kg włókna w 90 °C), że pozwala na uzyskanie dostatecznie intensywnych wybarwień. Wszystkie stosowane w przedstawionym powyżej eksperymencie barwniki kadziowe to pochodne antrachinonu; jedynie C.I. Vat Red 1 to barwnik indygidowy.



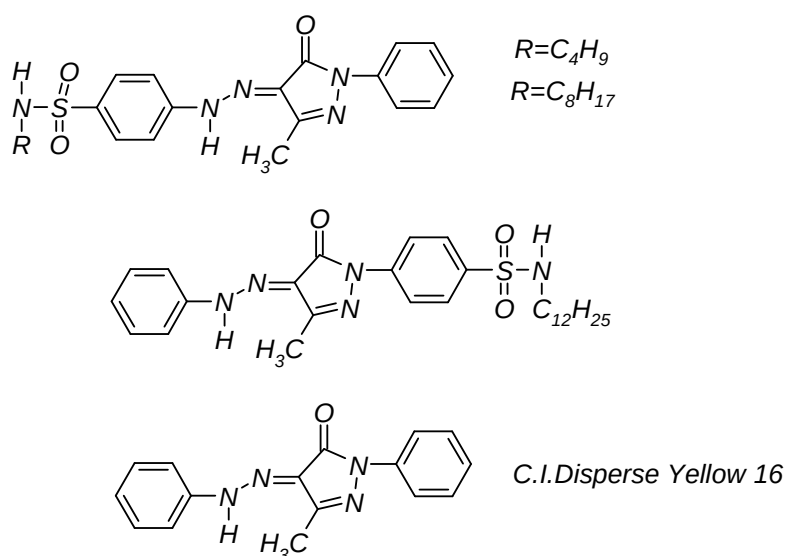
Rys. 5. Budowa chemiczna barwnika C.I. Vat Brown 1 (70800)



Rys. 6. Reakcja redukcji barwnika kadziowego C.I. Vat Red 6 do formy rozpuszczalnej w kąpeli redukująco alkalicznej, a następnie tworzenie leukokwasu tego barwnika w kąpeli o pH~7.

➤ Barwienie barwnikami zawiesinowymi

Polipropylen pod względem właściwości tworzywa podobny jest do poliestru wykazując wysoki stopień krystaliczności i niską chłonność wody. Obecność grup estrowych w poliestrze stwarza jednak możliwość tworzenia oddziaływań dipol-dipol i van der Waals'a z barwnikami zawiesinowymi co pozwala na uzyskanie trwałych wybarwień. W porównaniu do barwników kadziowych, cząsteczka barwnika zawiesinowego jest zwykle znacznie mniejszych rozmiarów i w związku z tym relatywnie łatwo przemieszcza się do tworzywa włókna polipropylenowego, ale jednocześnie, ze względu na brak jakichkolwiek oddziaływań z włóknem desorbuje z niego. Taka cecha decyduje o bardzo słabych odpornościach wybarwień, jeśli takie wybarwienia są możliwe do uzyskania. Opublikowano szereg prac [38] dotyczących modyfikacji cząsteczki barwnika zawiesinowego, zwykle poprzez wprowadzenie długiego łańcucha alifatycznego, który powinien powodować silniejsze oddziaływanie z polipropylenem. Zhi Hua Cui i inni [40] modyfikowali barwniki typu zawiesinowego poprzez wprowadzenie do ich cząsteczki grupy alkilosulfoamidowej i porównali efekt zabarwienia włókna polipropylenowego z klasycznym barwnikiem C.I. Disperse Yellow 16. Stosowane barwniki przedstawiono poniżej.

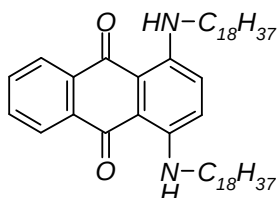


Rys. 7. Grupy alkilosulfonamidowe modyfikujące cząsteczkę barwnika zawiesinowego.

Włókno polipropylenowe barwiono przedstawionymi powyżej barwnikami metodą kąpielową o pH 7 i temperaturze 130 °C., stosując 10% barwnika w stosunku do włókna. Wyznaczone wyczerpanie wszystkich stosowanych barwników z kąpeli wyniosło powyżej 97%. Po barwieniu włókno poddano obróbce oczyszczającej w kąpeli zawierającej po 2g/dm³ węglanu sodu i podsiarczyny sodu w temperaturze 60 °C w czasie 15 min. Po obróbce redukującej intensywność polipropylenu zabarwionego barwnikiem C.I. Disperse Yellow 16 uległa bardzo istotnemu zmniejszeniu, nato-

miast wybarwienia wykonane pozostałymi trzema barwnikami nie uległy zmianie. Również odporności wybarwień na pranie, tarcie i sublimację były na znacznie wyższym poziomie dla barwników z grupami alkilosulfonamidowymi, jak dla klasycznego barwnika C.I. Disperse Yellow 16. Zmianie nie ulega odporność wybarwień na światło.

W innej pracy [39] zastosowano zmodyfikowany barwnik zawieszinowy, pochodny antrachinonu, wprowadzając do cząsteczki jeszcze dłuższe łańcuchy alifatyczne.



Rys 8. Zmodyfikowany barwnik zawieszinowy, wykazujący zdolność zabarwiania niemodyfikowanego włókna polipropylenowego [39].

Barwienie niemodyfikowanego polipropylenu, przedstawionym wyżej barwnikiem, wykonano w kąpeli o temperaturze 90,5 °C. Ilościowe oznaczenie wyczerpania barwnika wykonano kolorymetrycznie odparowując wodę z kąpeli barwiącej, a pozostałość rozpuszczając w heksanie. W ten sam sposób przygotowano krzywą kalibracyjną.

Autorzy cytowanego eksperymentu stosowali dwa rodzaje włókna polipropylenowe, a mianowicie wysoko krystaliczny polipropylen w postaci foli stosowanej do podklejania dywanów i włókninę polipropylenową otrzymaną sposobem melt blown, w której włókno charakteryzuje się niskim uporządkowaniem. Te dwa rodzaje wyrobu polipropylenowego różnią się pod względem właściwości zabarwiania barwnikiem zawieszinowym. Tworzywo o wysokiej orientacji w niewielkim tylko stopniu zabarwia się barwnikiem zawieszinowym, natomiast włókno we włókninie wyczerpuje znacznie większą ilość barwnika z kąpeli, jednak wybarwienie charakteryzuje się niskimi odpornościami użytkowymi. Również interesującą i nietypową obserwacją jest wzrost wyczerpania barwnika zawieszinowego z kąpeli zawierającej dodatek elektrolitu. Również interesującym jest fakt, że stosowany barwnik zawieszinowy /rys. 8./ praktycznie nie zabarwia włókna poliestrowego czy poliamidowego.

4. Wnioski końcowe

Opracowanie łatwej do przemysłowego zastosowania kąpielowej metody barwienia włókna polipropylenowego jest bardzo ważnym zagadnieniem technologicznym pozwalającym na szersze zastosowanie tych cennych włókien w wyrobach odzieżowych. W Zakładzie Chemicznej Obróbki Wyrobów Włókienniczych Instytutu Architektury Tekstyliów Politechniki Łódzkiej podjęto w ramach jednej z prac dyplomo-

wych próbę sprawdzenia przydatności wybranych barwników zawieszinowych do barwienia włókniny polipropylenowej wytworzonej metodą melt blown. Praktycznie dla wszystkich zastosowanych barwników uzyskano tylko niewielkie wyczerpanie barwnika z kąpeli, w szerokim zakresie temperatur od 70 °C do 120 °C, a wybarwienia charakteryzują się niskimi odpornościami użytkowymi.

Znacznie bardziej intensywne wybarwienia uzyskano stosując leukokwasy wybranych barwników kadziowych. W tym przypadku każdy z stosowanych barwników zachowuje się dość indywidualnie pod względem intensywności zabarwienia włókna we włókninie. Barwienie wykonano w zamkniętych kubkach, w kąpeli o zróżnicowanej temperaturze. Jak należało przewidywać istnieje optymalna temperatura barwienia polipropylenu, dość zróżnicowana dla różnych barwników kadziowych. Uzyskane wybarwienia niestety charakteryzują się znaczną nierównomiernością i mało satysfakcjonującą żywością. Zarówno proces redukcji barwnika kadziowego jak i kolejny etap wytworzenia formy leukokwasu wymaga bardzo precyzyjnej kontroli warunków przemiany barwnika i dużej wrażliwości uzyskanych efektów barwienia od zastosowanych warunków redukcji i barwienia.

Wydaje się, że bardziej obiecujące rezultaty zabarwienia włókna polipropylenowego można uzyskać stosując modyfikowane barwniki zawieszinowe.

5. Literatura

1. Gahr F., Lehr T., Technical Textiles, **49** (2), (2006) 78-99,
2. Kozłowski H., Chemical Fibres Int., **55** (2005) 140,
3. AATCC Review **8**, (2008), 20,
4. Ziegler K., Pat. RFN 878560 (1950),
5. Natta G., J. Polimer Sci., **16** 143 (1955),
6. Ziegler K. i wsp., Brenst Chem., **35** 1833 (1957),
7. Natta G., J. Am. Chem Soc., **77** 1708 (1955),
8. Natta G., J. Polimer Sci. **17** 203 (1957),
9. Clark i wsp. Ind. Eng. Chem., **48** 2152 (1956),
10. Field E., Feller M., Ind. Eng. Chem., **49** 1833 (1957),
11. Natta G. i wsp., Chimia i Technolog. Polim., Nr 11, 13 (1964),
12. Natta G., Mazzanti G., Chem. Ind. **40**, 5183 (1959),
13. Michael R. i wsp., Rev. Chem., Nr 10 602 (1959),
14. Topczijew A. W., Krencel B. A., Siedorowa L. S., Plast. Massy, Nr 2, 9, (1961),
15. Natta G., Chimia i Technolog. Polim., Nr 7-8, 112 (1960),
16. Hireoka M., Kauda H., J. Polimer Sci., B-1, 701 (1963),
17. Pat angielski 941826,
18. Erlich V., Tex. R. J., **29**, 679 (1959),
19. Ziegler K. i wsp., Brenst Chem., **35** 321 (1957),
20. Kalimienkow W. S. i wsp., Chem. Wołokna Nr 4, 19 (1959),

21. Niczajewa G. A., Rogowin Z. A., Chem. Wołokna Nr 1, 10 (1960),
22. Rogowin Z. A., Druzinina M. W., Chem. Promyal. Nr 4, 302 (1959),
23. Michajłow N. W., Kalimienkow W. S., i wsp., Wysokomol. Soed. , **5**, 188 (1963),
24. Pross A., Black P., J. Soc. Chem. Ind. **69**, 113 (1950),
25. Pat. USA 2839418 (1958),
26. Boryniec A., Skwarski T., Technologia włókien sztucznych W.P.L i S. Warszawa 1969,
27. Włodarski G. Włókna chemiczne. Poradnik, W. N. T. Warszawa 1979,
28. Reidl F., Sieber H., Meliand Textilber. **86** (2005), 838,
29. Fan Q., Ugbolue S., Wilson A AATCC review, 3 (6) (2003) 25-28.
30. Tekstiles for Protection; Edited by Scott R. A. Woodhed Publishing Lim. 2008, 24-25.
31. Razafimahefa L., Chlebicki S., Vroman I., Devaux E.; Color. Technol. **124**, (2008) 86-91.
32. Ujhelyiova A., Bolhova E., Oravkinova J., Tino R., Marcincin A.; Dyes & Pigments **72** (2007) 212-216
33. Textile World (2006).
34. Burkinshaw S. M., Froehling P. E., Mignanelli M.; Dyes and Pigments **53** (2002) 229 – 235.
35. Gahr F., Lehr T., Meliand Inter., (2), (2006) 144-145,
36. Norenberg H., Augenstein G., Einsele U., Chemical Fibres Int., **55** (2005) 737,
37. Patent DE 1 268 580,
38. Teramura K., i inni, Seni i Gakkaishi 21, (1965), 272,
39. AATCC; **21**, nr2 (1989) 38-40.
40. Cui Z., H., Zhang S., F., Yang J., Z., Chinese Chemical Letters **18** (2007) 1145-1147,
41. Gupta M. L., Cook F. L.; AATCC Review, December 2007, 30-34.

**Spis referatów wygłoszonych w okresie ćwierćwiecza seminariów
Polskich Chemików Kolorystów**

**XXV Seminarium
„Technologie wykończalnicze bezpieczne dla środowiska
i zdrowia człowieka”
TARNÓW’2009**

1. (224) Ćwierćwiecze Seminariów Polskich Chemików Kolorystów.
B. Gajdzicki.
2. (223) Zastosowania modyfikacji wyładowaniami koronowymi do optymalizacji procesów chemicznej technologii wyrobów z włókien syntetycznych.
*S. Brrzeziński, S. Połowiński, M. Żenkiewicz,
D. Kowalczyk, G. Malinowska, S. Lutomirski.*
3. (222) Ekologiczny aspekt barwienia i drukowania wyrobów włókienniczych
Miroslav Prasil
4. (221) Wykończenia antybakteryjne poprawiające właściwości higieniczne wyrobów włókien niczych.
D. Zimmermann, E. Duńska.
5. (220) Rozwój środków barwiących dla włókiennictwa.
W. Czajkowski.
6. (219) Eriofast – reaktywne barwniki do poliamidu.
M. Kucharska, Ł. Wyrębska, A. Kwiecień, S. Gosławski.
7. (218) Barwniki kwasowe do barwienia włókien poliamidowych.
K. Blus.
8. (217) Postęp w technologii powlekania wyrobów włókienniczych.
T. Cieslak, A. Zawadzki.
9. (216) Na ile i komu potrzebna jest znajomość procesów chemicznej obróbki włókna?.
Z. Grabarczyk.
10. (215) Włókna polipropylenowe – właściwości i rozpoznanie możliwości barwienia kąpielowego.
T. Wódka, B. Gajdzicki.

**XXIV Seminarium
„Zaawansowane technologie wykończalnicze”
OSTROWIEC ŚWIĘTOKRZYSKI’2008**

1. (214) Z dziejów włókiennictwa. Czy Leonardo da Vinci przewidywał istnienie fabryk włókienniczych?.
J. Szczeciński.
2. (213) Polski przemysł tekstylno-odzieżowy oraz kierunki rozwoju w kraju i Unii Europejskiej.
E. Mielicka.

3. (212) Ocena wpływu „dotacji” na działania rozwojowe firm sektora MŚP w okresie programowania 2007-2013.
B. Mazurek.
4. (211) Znaczenie procesów bielenia i podbielenia optycznego dla jakości wykończenia wyrobów włókienniczych.
T. Laskowski.
5. (210) Nowa generacja stabilizatorów nieorganicznych dla bielenia wyrobów z włókien celulozowych nadtleniem wodoru.
T. Kaarsgaren, A. Zawadzki.
6. (209) Metody ograniczenia emisji zanieczyszczeń w ściekach w przemyśle włókienniczym.
R. Żyła, J. Sójka-Ledakowicz.
7. (208) Wpływ nanocząstek srebra na funkcjonowanie organizmu człowieka.
A. Bacciarelli, M. Kołodziejczyk, E. Rybicki.
8. (207) Weryfikacja jakości wybranych wyrobów rynkowych w świetle wymagań dyrektyw UE.
A. Pietrzak.
9. (206) Wykończenia inteligentne-cyklodekstryna propozycja na indywidualne potrzeby klienta.
H. Gernand.
10. (205) Wpływ niejonowych związków powierzchniowo-czynnych na proces barwienia włókien celulozowych barwnikiem C.I. Reactive Blue 217.
J. Bemska, K. Blas.
11. (204) Barwienie włókien poliestrowych.
K. Blas.
12. (203) Innowacyjne rozwiązania z Cellusoftem Combi.
S. Wrzański.

XXIII Seminarium „Innowacyjność wykończalnictwa w strategii rozwoju włókiennictwa” ELBLĄG’2007

1. (202) Włókiennictwo w czasach biblijnych.
J. Szczeciński.
2. (201) Absorbery promieniowania UV stosowane w przemyśle włókienniczym.
W. Czajkowski, J. Paluszkiwicz.
3. (200) Bezpieczeństwo użytkowania włókienniczych wyrobów wewnętrznych w aspekcie zagrożenia pożarowego.
S. Brzeziński, K. Robaczyńska, M. Szejna.
4. (199) Innowacyjność funkcjonalnych wyrobów dziewiarskich.
E. Mielicka, B. Świdorski, W. Dominikowski, R. Koźmińska, J. Marek, L. Martinkova, S. Nurmi.
5. (198) Funkcjonalne wykończenia tekstylne podnoszące komfort użytkowania odzieży.
E. Duńska.
6. (197) Poliamid jako funkcjonalne włókno na odzież sportową oraz wysokiej jakości bieliznę damską z najwyższymi odpornościami na czynniki mokre, bez pasiastości, ale z eleganckim miękkim chwytem – czy to sprzeczność?
M. Pogoda.
7. (196) Bakteriostatyczne materiały dziewiarskie o cechach ochronnych przed elektrycznością statyczną i czynnikami gorącymi.
A. Pinar, W. Dominikowski, I. Oleksiewicz.
8. (195) Barwniki i urządzenia grupy Fong’s.
E. ROTH.

9. (194) Wymagania stawiane wyrobom włókienniczym w zakresie palności
E. Machnikowska-Kiereś.
10. (193) Zadania dla firm chemicznej obróbki włókna po wejściu w życie rozporządzenia REACH
M. Lasoń.
11. (192) Wykończenia barierowe.
B. Gajdzicki.
12. (191) Tkaniny zachowują dłużej ładny wygląd.
S. Wrzański.

XXII Seminarium

„Wykończenia funkcjonalne wyzwaniem dla producentów barwników, środków wykończalniczych i maszyn”

PIECHOWICE’2006

1. (190) Pigmenty stosowane w procesach druku włókienniczego.
W. Czajkowski.
2. (189) Barwniki i urządzenia Grupy FONG’S. Informacja o grupie firm FONG’S.
R. Adrian, E. Roth i N. Bal.
3. (188) Niekonwencjonalne zastosowanie barwników siarkowych oraz kwasowych.
E. Duńska.
4. (187) System ISO – stan dzisiejszy i perspektywy.
R. Tarwacki.
5. (186) Universal Dyeing. Nowa generacja maszyn barwiących; oszczędność wody i energii dzięki nowej technologii.
I. Raffaini.
6. (185) Wykończenia zwiększające odporności wybarwień.
K. Blus.
7. (184) Funkcjonalne, ochronne wyroby włókiennicze: technologie i produkty – wyniki badań instytutu INOTEX.
L. Martinkowa, J. Marek.
8. (183) Wpływ reszty kwasu D-glukonowego na rozpad barwników azowych pod wpływem mikroorganizmów oraz kompleksów H₂O₂/mocznik i H₂O₂/melamina.
A. Szymczak, K. Wojciechowski.
9. (182) Barwienie włosów – przegląd substancji barwiących.
J. Rutowicz.

XXI Seminarium

„Estetyka i funkcjonalność tekstyliów zadaniem wykończalnika”

OLSZTYN’2005

1. (181) Zastosowanie nanotechnologii do funkcjonalizacji materiałów włókienniczych.
E. Schollmeyer D. Knittel i inni.
2. (180) Perspektywy zastosowania nanotechnologii do wytwarzania wyrobów “high-tech” oraz “inteligentnych”.
St. Brzeziński.
3. (179) Nanoszenie nano-warstw na wyroby włókiennicze.
St. Połowiński.
4. (178) Wpływ wykończeń antystatyczno-zmiękczających na charakter i właściwości wyrobów włókienniczych.
T. Laskowski.

5. (177) Zastosowanie wykończeń bioaktywnych na wyrobach dziewiarskich.
G. Dobrowolski, W. Dominikowski i inni.
6. (176) Dyrektywa Europejska EMAS.
K. Frischer.
7. (175) Wpływ masy liniowej włókien na ich właściwości fizyczne i chemiczne.
T. Wódka, B. Gajdzicki.
8. (174) Enzymy otwierają nowe możliwości stosowania dla wyrobów z włókien poliestrowych.
J. Marek, L. Martinkova.
9. (173) Zakaz obrotu niektórymi barwnikami jako konsekwencja Dyrektywy Limitacyjnej 76/769 EEC.
L. Szuster.
10. (172) Termochromia.
E. Grzesiak.
11. (171) Jakość uzyskiwanych efektów wykończenia a rozmieszczenie substancji apreterskich w strukturze wyrobu włókienniczego.
W. Machnowski.
12. (170) Zarządzanie komfortem użytkowania.
P. Lewandowski

XX Seminarium
„Polskie wykończalnictwo na początku integracji
z unią europejską”
OSTROWIEC ŚWIĘTOKRZYSKI’2004

1. (169) Przyszłość sektora włókienniczego w rozszerzonej unii europejskiej.
A. Wołukanis.
2. (168) Wyroby „high-tech” i „inteligentne” – ważny kierunek rozwoju włókiennictwa polskiego.
St. Brzeziński.
3. (167) Postęp w dziedzinie włókien technicznych.
T. Wódka.
4. (166) Barwniki funkcjonalne.
W. Czajkowski.
5. (165) Atramenty drukarskie: Bafixan Inks i Helizarin EVO – nowa jakość druku papieru i tekstyliów.
M. Stepień.
6. (164) Odporność wybarwień na działanie światła.
K. Blas.
7. (163) Garść wspomnień.
M. Graliński.
8. (162) Ocena zgodności wyrobów włókienniczych z wymaganiami rynku i przepisami Unii Europejskiej.
W. Kupś, P. Kantor.
9. (161) Rozjaśniacze optyczne dla włókiennictwa.
W. Intek.
10. (160) Wyroby maskujące – sposoby osiągania kamuflażu w podczerwieni.
M. Kaźmierska.
11. (159) Ocena odporności na pranie zgodnie z istniejącymi normami.
B. Gajdzicki.
12. (158) Możliwości i zastosowanie druku cyfrowego na tekstyliach.
TeBa.
13. (157) Porównanie **lambertowskich** standardów bieli metodami; BRDF oraz kuli integrującej.
J. Jaglarz, P. Szopa.

XIX Seminarium
„Niekonwencjonalne metody stosowane
w chemicznej obróbce włókien”
PIŁA’2003

1. (156) Tendencje rozwojowe wyrobów nietkanych oraz ich obróbki fizyko-chemicznej stosownie do nowych potrzeb i zastosowań.
T. Laskowski.
2. (155) Główne źródła powstawania substancji szkodliwych w przemyśle włókienniczym.
Ladislav Skvrna.
3. (154) Cukry i ich wykorzystanie w syntezie, aplikacji i utylizacji barwników.
K. Wojciechowski, A. Wyrębak.
4. (153) Wykończenia wyrobów włókienniczych w kontekście ich użytkowania.
P. Lewandowski, E. Machnikowska-Kiereś.
5. (152) Barwniki fluorescencyjne przeznaczone do barwienia wyrobów włókienniczych o intensywnej widzialności.
L. Szuster, M. Kazimierska, I. Król.
6. (151) Barwienie poliestru metodą jednokąpielową w skróconych kąpielach.
D. Bucholc.
7. (150) Kierunki nadawania pożądanych cech funkcjonalności wyrobom włókienniczym.
E. Schollmeyer.
8. (149) Wpływ przemysłu włókienniczego na zanieczyszczenie środowiska naturalnego i konieczne przeobrażenia w tym zakresie.
A. Drożdżyk.
10. (148) Niekonwencjonalne rozwiązania w dziedzinie barwienia włókien poliamidowych i ich mieszanek z włóknami naturalnymi.
OLEA POLSKA.

XVIII Seminarium
„Racjonalna gospodarka materiałowa
w procesach chemicznej obróbki włókna”
SZCZYRK’2002

1. (147) Wybrane zagadnienia z zakresu druku włókienniczego.
St. Brzeziński.
2. (146) Barwniki reaktywne do włókien celulozowych.
W. Czajkowski.
3. (145) ECOSWAT – racjonalny proces barwienia włókien celulozowych barwnikami reaktywnymi.
E. Duńska, M. Maisseu.
4. (144) Odporność wybarwień na pranie – nowe standardy z praktycznego punktu widzenia.
V. Ioukotova.
5. (143) Kierunki rozwoju technologii obróbki wstępnej i bielenia wyrobów z włókien celulozowych.
J. Sójka Ledakowicz, B. Gajdzicki, J. Lewartowska.
6. (142) Uwarunkowania obrotu produktami tekstylnymi na rynku polskim w świetle regulacji obowiązujących w Polsce oraz na rynku europejskim.
B. Nowacka.
7. (141) Proekologiczne wzornictwo tekstyliów w aspekcie estetycznym oraz użytkowym.
A. Anderwald, E. Pryczyńska.
8. (140) Możliwości racjonalnego wykorzystania włókien poliamidowych.
T. Wódka, B. Gajdzicki.

9. (139) Optymalizacja składników kąpieli w procesie barwienia włókien poliamidowych barwnikami anionowymi.
E. Machnikowska Kiereś, E. Rybicki.
10. (138) Łączone procesy enzymatyczne w przemyśle tekstylnym.

XVII Seminarium

„Kierunki rozwojowe w chemicznej obróbce włókna”

PIŁA’2001

1. (137) Technologie fotonowe w chemicznym uszlachetnianiu włókien.
E. Schollmeyer, D. Praschak, T. Bahners.
2. (136) Perspektywy polskiego przemysłu włókienniczego do 2005 roku.
A. Wołukanis.
3. (135) Technologia barwników i pigmentów na progu trzeciego tysiąclecia.
W. Czajkowski.
4. (134) Modyfikacja składnika celulozowego włókien jako sposób usprawniania procesu barwienia.
J. Szadowski.
5. (133) Współczesne tendencje w projektowaniu tkanin wspomagane procesami chemicznej obróbki włókna.
E. Pryczyńska, B. Lipp-Symonowicz.
6. (132) Produkcja, zastosowanie i uszlachetnianie włókien.
Z. Polus.
7. (131) Nowe techniki powlekania i klejenia wyrobów włókienniczych.
R. Laskowski.
8. (130) Czernie – zagrożenia i perspektywy rozwoju na globalnym rynku barwników tekstylnych.
J. Gawrysiak, M. Muszyński.
9. (129) Kierunki zmian oceny odporności wybarwień na światło w normach ISO.
B. Gajdzicki.
10. (128) Informacja firmy Millenium Textil.
11. (127) Optymalizacja recept farbiarskich z użyciem elektronicznego systemu wspomagającego – Foron.
12. (126) Ewolucja w zastosowaniu enzymów w przemyśle włókienniczym.

XVI Seminarium

„Ekonomiczny przebieg procesów chemicznej obróbki włókna”

ZAKOPANE’2000

1. (125) Ekonomiczne aspekty optymalizacji technologii chemicznej obróbki wyrobów włókienniczych.
St. Brzeziński.
2. (124) Aktualne problemy energetyki przemysłu włókienniczego.
M. Pawlik.
3. (123) Oszczędność wody i energii w enzymatycznych procesach obróbki włókna.
Novo Nordisk, Per Hans Jakobsen.
4. (122) Moda jako element stymulujący działania kolorysty.
Krystyna Jaguczańska.
5. (121) Barwniki kwasowe do poliamidu w świetle ekologicznych kryteriów Decyzji Komisji Europejskiej.
L. Szuster i inni.

6. (120) Oligomery, a ekonomiczny proces barwienia poliestru.
T. Wódka, B. Gajdzicki.
7. (119) Kształtowanie procesów wstępnej obróbki i barwienia mieszanek włókienniczych.
M. Oczkowski.
8. (118) System DQC i jego zastosowanie w praktyce.
THEN Roland ADRION.
9. (117) Koszty obróbki chemicznej wyrobów włókienniczych.
R. Tarwacki.

XV Seminarium

„CHEMICZNA OBRÓBKA WŁÓKNA U PROGU XXI WIEKU”

MIKOŁAJKI’ 1999

1. (116) Problemy chemicznej obróbki włókien drugiej generacji.
B. Lipp-Symonowicz.
2. (115) Rozwój w dziedzinie barwników.
J. Szadowski.
3. (114) Aspekt ekologiczny i ekonomiczny w wykończalnictwie włókienniczym.
St. Brzeziński.
4. (113) Zgodność aplikacyjna barwników.
J. Mielicki.
5. (112) Biotechnologie.
J. Sójka-Ledakowicz.
6. (111) Rozwój Łodzi włókienniczej.
M. Graliński.
7. (110) Integracja procesów chemicznej obróbki włókna.
T. Laskowski.
8. (109) Barwniki naturalne.
A. Jachniak.
9. (108) Problematyka jakości wyrobów włókienniczych w normach ISO.
B. Gajdzicki.

XIV Seminarium

„Chemiczna obróbka wyrobów z włókien mieszanych”

ZAKOPANE’1998

1. (107) Kierunki rozwoju wyrobów włókienniczych ze szczególnym uwzględnieniem systemów wieloskładnikowych.
St. Brzeziński.
2. (106) Wybrane zagadnienia otrzymywania włókien dwuskładnikowych i ultracienkich włókien poliestrowych.
T. Wódka.
3. (105) Wybrane problemy z recepturowania barwy mieszanek włókienniczych.
P. Grajkowski.
4. (104) Barwienie na bazie włókien poliamidowych.
R. Lecolier.
5. (103) Zastosowanie enzymów w uszlachetnianiu wyrobów z włókien mieszanych.
Benete Konggard.
6. (102) Niektóre wymagania stawiane barwnikom stosowanym do barwienia składnika syntetycznego w wyrobach mieszanych.
L. Szuster, B. Niepsuj.

7. (101) Barwienie wyrobów z włókien mieszanych poliestrowo celulozowych.
B. Gajdzicki.
8. (100) Druk bezpośredni i wywabowy na wyrobach z włókien syntetycznych i ich mieszkankach z włóknami naturalnymi.
T. Laskowski.
9. (99) SANITIZED Wykończenia antybakteryjne dla wszystkich rodzajów surowców włókienniczych.
Oliver Schmidt.
10. (98) Problemy z barwieniem wyrobów z włókien octanowych i ich mieszanek; nowe technologie, nowe uwarunkowania prawne
J. Metcalfe, T. Cieślak.

XIII Seminarium **„Postęp w dziedzinie wykończeń włókienniczych”** **MIKOŁAJKI’1997**

1. (97) Technologie modyfikacji powierzchni wyrobów włókienniczych.
Eckhard Schollmeyer.
2. (96) Fluorochemikalia dla przemysłu włókienniczego.
P. Lewandowski.
3. (95) Preparacje i awiważe w włókiennictwie i wykończalnictwie.
T. Laskowski
4. (94) Przeciwnkurczliwe wykończenie żywcowe wyrobów włókienniczych
OLEA.
5. (93) Wyroby i wykończenia antyelektrostatyczne.
J. Koprowska.
6. (92) Komputerowe systemy wspomagające TEXPERTO.
Oliver Schmidt.
7. (91) Kierunki modyfikacji włókien chemicznych.
T. Wódka.
8. (90) Postęp w dziedzinie technologii powlekania wyrobów włókienniczych.
L. Jackiewicz Kozanecka.
9. (89) Enzymy w uszlachetnianiu wyrobów włókienniczych.
Rudi Breier.
10. (88) Postęp w dziedzinie utrwalania wybarwień.
J. Zimnicki, B. Niepsuj.
11. (87) Wykończenie wyrobów wełnianych.
B. Gajdzicki.

XII Seminarium **„Nowe maszyny i technologie we włókiennictwie”** **ZAKOPANE’1996**

1. (86) Z dziejów polskich kolorystów.
M. Graliński.
2. (85) Barwienie metodami ciągłymi i metodą zimno-nawojową.
M. Pogoda.
3. (84) Barwienie okresowe – technika i technologie.
T. Laskowski.
4. (83) Nowoczesne laboratorium w chemicznej obróbce włókna, jego zadania i wyposażenie.
B. Gajdzicki.

5. (82) Urządzenia do obróbki wstępnej i bielenia.
W. Szczepaniak.
6. (81) Nowoczesne maszyny wykończalnicze produkcji krajowej.
K. Helka.
7. (80) Oznaczenia gwarancyjne jakości wyrobów i usług.
Ch. Przybylski.
8. (79) Postęp w zakresie wytwarzania szablonów drukarskich.
St. Brzezinski.
9. (78) Efektywne metody odwadniania wyrobów włókienniczych.
W. Machnowski J. Sójka-Ledakowicz.
10. (77) Kontrolowane barwienie: barwniki i maszyny zgodne ze sobą.
J. Bone, P. Collishaw.
11. (76) Urządzenia do uszlachetniania płaskich wyrobów włókienniczych metodą termopneumatyczną
J. Świątek.
12. (75) TEKOREDUKT 1000 Nowoczesny środek redukujący dla przemysłu włókienniczego.
J. Schmidt.

XI Seminarium

„Barwniki i ich zastosowanie we włókiennictwie”

KOZUBNIK-PORĄBKA’1995

1. (74) Farbiarstwo polskie w XVIII wieku.
J. Głowacki.
2. (73) Barwniki do barwienia włókien celulozowych.
J. Szadowski.
3. (72) Tendencje rozwojowe w grupie barwników do wełny.
J. Zimnicki, A. Kawiorska.
4. (71) Barwniki do barwienia włókien poliestrowych i poliakrylonitrylowych
A. Antczak, J. Klencka, L. Maminska.
5. (70) Ekologiczne aspekty aplikacji barwników.
St. Brzeziński.
6. (69) Postęp w wykończalnictwie a rozwój barwników.
J. Mielicki.
7. (68) Pigmenty w drukowaniu i barwieniu wyrobów włókienniczych.
T. Laskowski.
8. (67) Nowe barwniki do kontrolowanego barwienia mieszanek poliestr/bawełna.
J. Bone ZENECA.
9. (66) Kierunki badań rozwojowych nad degradacją ścieków włókienniczych.
S. Krauze, J. Muskalska.
10. (65) Nowe technologie barwienia przędzy.
J. Drożdziel.
11. (64) Formy handlowe barwników.
E. Klimek.

X Seminarium

„Tendencje rozwojowe w chemicznej obróbce włókna”

SZCZYRK’1994

1. (63) Jakość a kolorystyka czyli co łączy te dwa pojęcia.
F. Jabłoński.
2. (62) Alkaliczna obróbka wstępna i bielenie dzianin bawełnianych.
W. Sowoidnich, J. Schmidt.
3. (61) Obróbka powierzchniowa wyrobów włókienniczych.
W. Rakowski.
4. (60) Ekologiczna metoda bielenia H₂O₂.
H. Bollertz, Stockhausen.
5. (59) Farbiarnie, strategia na przyszłość.
D. J. Williams.
6. (58) Przyczynek o zgodnych ze środowiskiem technologiach i produktach stosowanych we wstępnej wyrobów z włókien celulozowych.
K. Barlocher.
7. (57) Kierunki rozwoju druku włókienniczego.
T. Laskowski.
8. (56) Instrumentalna koloryzacja (podstawy, zastosowanie, perspektywy).
J. Mielicki.

IX Seminarium

„Problemy jakości w wykończalnictwie”

KIEKRZ’1993

1. (55) Systemy kontroli i regulacji parametrów wpływających na jakość wyrobów włókienniczych w zespołach maszyn wykończalniczych.
W. Szczepaniak.
2. (54) Odporność wybarwień jako podstawowe kryterium oceny jakości wyrobów włókienniczych.
A. Polka.
3. (53) Wpływ termomigracji barwników na jakość wyrobów włókienniczych.
W. Szafnicki.
4. (52) Nieszkodliwość dla zdrowia wyrobów włókienniczych- istotny aspekt ich jakości.
St. Brzezinski.
5. (51) Jakość wyrobów włókienniczych – zagrożenie czy szansa dla środowiska.
J. Sójka –Ledakowicz.
6. (50) Właściwości palne wyrobów włókienniczych jako istotny czynnik ich jakości.
W. Machnowski.

VIII Seminarium

„Automatyzacja procesów wykończalniczych”

BIELSKO-BIAŁA’ 1992

1. (49) Automatyzacja i komputeryzacja w procesach wstępnej obróbki wykończalniczej.
M. Okoniewski.
2. (48) Automatyzacja procesów barwienia.
T. Laskowski.

3. (47) Automatyzacja procesów drukowania.
St. Brzeziński.
4. (46) Laboratorium w zautomatyzowanej wykończalni.
J. Mielicki.
5. (45) Automatyzacja regulowania parametrów technologicznych.
F. Olschewski.

VII Seminarium „Energ- i Materiałoszczędne procesy chemicznej obróbki włókna” KIEKRZ’1990

1. (44) Energetyka jako czynnik i bariera wzrostu gospodarczego kraju.
M. Pawlik.
2. (43) Rekuperacja ciepła w procesach chemicznej obróbki włókna.
Z. Bogusz.
3. (42) Ekonomia procesów drukowania.
B. Wasilewski.
4. (41) Zużycie energii w procesach barwienia.
H. Dłubek.
5. (40) Energooszczędne systemy suszenia HF eliminujące zużycie paliw stałych i ciekłych dla wytwarzania pary technologicznej.
Spencer Holland.
6. (39) ATC komputerowy system sterowania ciągłych procesów bielenia i barwienia w aspekcie zmniejszenia zużycia środków chemicznych i czynników energetycznych.
Spencer Holland.
7. (38) Techniki apreterskie firmy Hoechst dające oszczędności energetyczne i materiałowe.
8. (37) Rozwój technik farbiarsko-wykończalniczych w barwieniu okresowym firmy THIES w zakresie obniżenia kosztów energetycznych i materiałowych.
9. (36) Automatyczna kuchnia farb Stork IPS 2000 jako źródło oszczędności materiałowych.
10. (35) Nowoczesne procesy ciągłego barwienia barwnikami firmy ICI pod kątem oszczędności materiałowych i energetycznych.

VI Seminarium „Procesy chemicznej obróbki bezpieczne dla środowiska naturalnego” PUŁAWY’ 1989

1. (34) Ilość i jakość ścieków odprowadzanych z zakładów włókienniczych.
J. Przybiński.
2. (33) Środki pomocnicze i barwniki jako źródło zanieczyszczenia ścieków.
J. Zimnicki, A. Zawadzka.
3. (32) Nowoczesne metody bezpośredniego oczyszczania ścieków włókienniczych.
J. Fidrysiak, J. Palczewska, J. Przybiński.
4. (31) Zamknięte obiegi wodne w procesach chemicznej obróbki włókna.
Z. Bogusz.
5. (30) Zanieczyszczenie powietrza przez zakłady przemysłu włókienniczego.
B. Wasilewski.

V Seminarium
„Maszyny i urządzenia do nowoczesnych
technologii obróbki chemicznej włókien”
BIELSKO -BIAŁA’1988

1. (29) Eksploatacja maszyn włókienniczych.
T. Runowski.
2. (28) Współczesne maszyny i urządzenia do chemicznej obróbki włókna stosowane w procesach obróbki wstępnej i bielenia wyrobów włókienniczych, głównie bawełnianych.
T. Pękała.
3. (27) Urządzenia do barwienia metodami okresowymi.
T. Laskowski.
4. (26) Barwienie ciągłe.
J. Grygielewicz.
5. (25) Druk włókienniczy i maszyny drukarskie.
S. Brzeziński.
6. (24) Odwadnianie i suszenie oraz urządzenia służące do tych procesów.

IV Seminarium
„Postęp w dziedzinie wykończeń włókienniczych”
KUDOWA ZDRÓJ’1987

1. (23) Nowe kierunki w bezpośrednim powlekaniu cienkopowłokowym płaskich wyrobów włókienniczych.
St. Brzeziński.
2. (22) Postęp w dziedzinie wykończeń przeciwmnących i przeciwkurczliwych.
L. Jackiewicz – Kozanecka.
3. (21) Problem formaldehydu w wykończeniach szlachetnych.
Z. Adamski.
4. (20) Wykończenia elastomerowe na bazie silikonów sieciujących.
E. Vockroft.
5. (19) Wyroby włókiennicze zapewniające komfort fizjologiczny.
M. Okoniewski.
6. (18) Wykończenia antyelektrostatyczne i przeciwbrudowe.
J. Baranowski.
7. (17) Trwałe, hydrofobowe wykończenie wyrobów włókienniczych.
H. Gęga, A. Byrska.
8. (16) Nowoczesne metody wykończenia wełny.
W. Rakowski.
9. (15) Wykończenia zmiękczające.
K. Poreda.

III Seminarium
„Postęp w dziedzinie barwników”
ŚWINOUJŚCIE’1986

1. (14) Kierunki zmian struktury asortymentowej barwników.
M. Graliński.
2. (13) Postęp w zakresie barwników reaktywnych – cz. I rozwój asortymentów
A. Maciejewski.

3. (12) Postęp w zakresie barwników reaktywnych – cz. II rozwój metod barwienia.
A. Łukoś.
4. (11) Niektóre aspekty poprawiania odporności wybarwień.
S. Heiman BASF.
5. (10) Postęp w zakresie barwników zawieszinowych – cz. I tendencje rozwojowe w dziedzinie barwników zawieszinowych.
W. Szafnicki.
6. (9) Postęp w zakresie barwników zawieszinowych – cz. II zależność między budową a właściwościami.
J. Szadowski.
7. (8) Rozwój barwników metalokompleksowych.
Ch. Przybylski, A. Polka.
8. (7) Barwniki do barwienia wyrobów z włókien mieszanych.
J. Mielicki.

II Seminarium

„Optymalizacja procesów chemicznej obróbki włókna”

KOZUBNIK- PORĄBKA’ 1985

1. (6) Ogólne zasady optymalizacji.
J. Mielicki.
2. (5) Optymalizacja procesów obróbki wstępnej i bielenia.
St. Brzeziński.
3. (4) Optymalizacja procesów barwienia.
A. Łukoś.
4. (3) Optymalizacja procesów drukowania.
J. Brzeziński.
5. (2) Optymalizacja procesów uszlachetniania.
M. Okoniewski.
6. (1) Optymalizacja procesów obróbki wełny.
H. Gęga, A. Byrska, M. Juźwiak, Z. Chrobak.

I Seminarium

CHEĆCINY’ 1984

Fundacja Rozwoju Polskiej Kolorystyki

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

Lista oferowanych aktualnie artykułów jest następująca:

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

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

Informacji dotyczących składania zamówień i sposobu zakupu udziela

mgr inż. Teresa Basińska,

tel dom. 640 43 93 – wtorek, czwartek w godzinach 8.00 – 14.00.

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

Eckhard Schollmeyer

Deutsches Textilforschungszentrum Nord-West e.V.

Institut an der Universität Duisburg-Essen

Funkcjonalizacja polimeru włóknotwórczego poprzez modyfikację jego powierzchni

Functionalization of polymer fibres by means of surface modification

- 1980: Thermal analysis of synthetic fibers
- 1981: Radiochemical clot copolymerization
- 1982: Hydrodynamic properties of wovens
- 1983: Exhaust air analysis of textile finishing processes
- 1984: Optical measurement methods for textile surfaces
- 1985: Kinetics of swelling of thin layers
- 1986: Micelle solubilization
- 1987: UV laser treatment of polyester
- 1988: Metallization of polymers
- 1989: Mechanical short time range stress of synthetic fibers
- 1990: Micro emulsions in textile finishing
- 1991: Photo thermal investigations of polymers
- 1992: Enzymes in textile finishing
- 1993: Supercritical CO₂ as a process media
- 1994: Super molecular chemistry
- 1995: Electro chemistry in high viscous media
- 1996: Cyclic dextrans on polymer surfaces
- 1997: Selective complexation of heavy metals
- 1998: Sol-gel coatings of polymer materials
- 1999: Surface modification with bio polymers
- 2000: Excimer UV-lamps for coating of polymers
- 2001: Plasma treatment of polymers
- 2002: Filter materials with calixarenes as a complex builder for uranium
- 2003: Thermal-mechanical and aging induced properties of polymers
- 2004: Nano-particular textile finishing
- 2005: Krefelder ciliates test
- 2006: Thin film solar cells on textile carriers
- 2007: Stab resistant safety vest
- 2008: Optical light collector (solar bear hair)
- 2009: Fixation of catalysts on textile surfaces

Thin layer photovoltaic cells on textile carrier

Studies are presented for the production of flexible photovoltaic cells (PV-cells) on textile carrier. PV-cells and their layer construction require rather smooth surfaces in order to avoid electric shunts between the active layers. Research was focussed on the attainability of processable, heat-stable and smooth textile surfaces. Heat stability for at least 450 to 500 °C for layer processing is essential for annealing of thin-layer PV-cells (Copper/Indium/Diselenide type, CIS) (thickness around 5-10 µm). As carrier glass fabrics were introduced and simple varnish precursors with and without particulate fillers for fabric smoothening were applied.

The aim of the presented paper is to show scientific base knowledge for the development of CIS-(CIGS) thin film systems on textile carriers. To approach this goal, common high temperature stable textile constructions like glass-fabrics (or carbon fibres) have been tested as carrier for thin layer PV-cells of the CIS type (CIGS resp.). For the preparation of the layers common, well known vacuum sputtering methods have been applied.

One reaches a dark current of about 28 mA with an open voltage of 541 mV (area 16 mm²). At the present stage PV-cells with more than 8 % efficiency in energy conversion from light to current were reached retaining flexibility of the textile construction for easy handling. In further developments this strategy may open new application fields for textile finishing and coating industry.

Photovoltaic fibers and textiles due to functionalisation with water soluble porphyrines and carbon nano tubes

In this project derivatives of porphyrines and carbon nanotubes are used for building up a layer by layer solar cell. The derivatisation is necessary for the adjustment of the solubility of the components and their redox potential. The main use of this new type of organic solar cell is roof covering and outdoor area.

For building up textile solar cells different materials are used. The first one is a textile woven with a metallized surface. On this surface a conductive layer is established {PEDOT (sodium polystyrene sulfonate and poly(3,4-ethylene-dioxythiophene))}. The next layer are water soluble derivatives from porphyrines which act as photon capturer and electron donator. The produced electrons are captured by derivatives of carbon nano tubes. The counter electrode is e.g. a foil with ITO. The whole textile solar cell is a dry one which works without any electrolyte. This is a great advantage to comparable organic solar cells like a "Grätzel Cell".

Polar bear hair

Concepts of technical fibers mimicking the polar bear hair, aiming at the use of fibers or textiles as solar thermal collectors, were discussed and experimentally studied for one example. In the studied approach, the commercial fiber is coated with an optically active thin layer in the form of fluorescent dyestuff dispersed into a coating matrix. Fiber polymers under study were poly(methylmethacrylate (PMMA), with well-established wave guiding properties, and poly(ethyleneterephthalate) (PET), a typical fiber polymer for technical textiles. The fibers were optically modified on laboratory scale and characterized with respect to longitudinal light transmission, i.e. wave guide properties, and fluorescence, i.e. 'polar bear' function. In the case of PMMA fibers, the envisaged effect could be achieved to high efficiency. The optical performance could be markedly enhanced by employing ultrasonic dispersion of the dyestuff in the coating matrix. The effect is significantly reduced when using typical fiber polymers of technical textiles such as PET. The reduction is due to pronounced scattering and attenuation in the semi-crystalline fiber.

Functionalisation of textile materials using cyclodextrins

The modification of polymer surfaces has a strong influence on their properties. In addition to traditional textile finishing technologies the Supramolecular Chemistry offers new attractive possibilities of chemical modification of the polymer surfaces. Molecular recognition and selective binding of a particular substrate by a receptor molecule permanently fixed on the textile surface allows to create textiles with a wide range of new functional properties. Furthermore, using this approach nanoscale self-assembled supramolecular structures on the surface can be formed.

Several molecules are known which are suitable candidates for the formation of these structures using molecular recognition. Cyclodextrins are macrocyclic molecules with a well defined cavity and the dimensions in the order of one nanometer. By formation of inclusion compounds with other molecules larger aggregates are built. Their physical and chemical properties are quite different compared with the separate molecules. The complexed molecules are protected e.g. against light and oxygen. Volatile substances are stabilized against evaporation. Cyclodextrins fixed on polymer surfaces are able to form complexes with the organic components of human sweat. After extraction these substances can be analysed and give information for the medical diagnosis. Another possibility is load the cyclodextrins with pharmaceuticals before use. In contact with the humidity on the skin surface these sub-

stances are released. After the usage the cyclodextrins on the polymer surface can be reloaded with substances.

The textiles with fixed cyclodextrins show high ability to form complexes from the gas phase. The complexed molecules are protected e.g. against light and oxygen. Volatile substances are stabilized against evaporation. As a result of their inclusion within the cyclodextrin cavity their vapour pressure is reduced and their release becomes more gradual and controlled. Some textiles with permanently fixed cyclodextrins e.g. underwear, T-shirts, jackets, bed linen and curtains are already offered on the German market. For example, in bed linen the cyclodextrins act as depot for aromatherapy oils and in towels as depot for fragrances. In T-shirts the organic components of the human sweat are complexed by the fixed cyclodextrins. The unpleasant odours may be masked with the aid of cyclodextrins in jackets or removed from the air by curtains containing cyclodextrins.

Quantitative determination of thermodynamic parameters for reactions between solid cyclodextrins and gaseous guests using corresponding data obtained in aqueous solution is suggested. Pronounced selectivity of the interactions between β -cyclodextrin and volatile amines and the role of hydration are demonstrated and discussed. By combining the stability constants determined in water with the free energies of solution of the reaction participants via a thermodynamic cycle, the stability of several complexes of β -cyclodextrin at the gas phase – textile interface is calculated. Cyclohexylamine complexed by β -cyclodextrin without adsorption on the surface of cellulose fibers may be used for determination of the “active” concentration of fixed cyclodextrins.

Surface modification of textile materials by self assembly of molecular layers

The modification of textile surfaces leads to textile materials with specific and new properties. The application of polyelectrolyte layers is known only from plane materials e.g. glass and steel. The polyelectrolyte layers are very stable and not removable by mechanical stress. The presence of the molecular layers results in a smoothing of the surface. Smoothing effects are also observable in the case of fabrics. Due to the layer by layer adsorption of polyanions and polycations it is possible to obtain a definite number of layers and therefore a definite coating thickness. By variation of the polyelectrolytes it is also possible to incorporate one layer of a conductive polymer.

A layer construction on textile materials is also realized using cations and suitable di-, tri and tetracyboxylic acids. Instead of the rigid carboxylic acids also flexible molecules can be used if the flexibility is reduced due to the complex formation with suitable macrocyclic ligands. Metall-organic frameworks (MOF) are obtained with definite pore sizes. The structure is similar to the pure inorganic zeolites. The pore size of the MOFs depends on the components used for the synthesis. In this pores gases e.g. hydrogen and methane can be incorporated and also released. These pores may act as catalysts for chemical reactions too. The thickness of the layers is exactly defined and within the nanometer scale.

Layers of biopolymers can also be fixed on the surface of fibers. One of these biopolymers is Fucoïdan an extract from brown alga. It is already used in cosmetics and diet products. Thus the benefits of this compound can be used successfully for clothes. Fucoïdan has a positive effect in contact with the skin. It also binds proteins which are responsible for allergic reactions.

Functionalization of Textiles with Nanotechnology

Twenty years ago if a textile with a certain property was needed the producer would have gone to an organic chemist and ask him to prepare a new polymer. Nowadays textile industry has to deal with a certain number of fiber polymers and the establishment of a new polymer is improbably, so surface modification became one of the most important topics to create new textiles. Beside other techniques, the functionalisation of fiber material by making use of the nanotechnology is part of our work since several years. Coatings based on nanosols and inorganic-organic hybrid polymers, derived by the sol-gel process have an immense potential for creative modifications of surface properties with a comparatively low technical effort and at moderate temperatures. The coatings often combine properties of organic polymers with those of ceramic materials. Therefore those hybrid polymers are of an enormous interest for textile coatings especially for technical textiles. These basic materials offer the opportunity to produce very hard but flexible coatings, especially by filling or modifying the networks with nano-particles. Approaches to modify such coatings by various inorganic or organic substances achieve a huge number of additional functionalities, asked in textile industries. Coatings of a thickness of less than one micron can act as effective barriers against chemical attacks, super-repellent surfaces can be created, or the wear-resistance of textile materials can be improved. Certain coatings protect sensitive polymers against decomposition due to ultraviolet radiation using nanoparticles as employed in sun creams. Ballistic body wear based on fabrics protect against guns but it does not properly protect against knives, thin coatings based on inorganic-organic hybrid polymer filled with alumina nanoparticles achieved good stab-resistance for such products. Fur-

ther approaches deal e.g. with reversible photochromic coatings – coatings that change its colour if irradiated with sun light - (superpara-)magnetic hybrid polymers or medical systems based on porous sol-gel-coatings with immobilized drugs that are released in contact with skin. Recently first commercial products for textile finishing that are based on sol-gel technique are available proving that the basic approach is not only an idea for the laboratory but also for industrial application.