

STOWARZYSZENIE POLSKICH CHEMIKÓW KOLORYSTÓW

FUNDACJA ROZWOJU POLSKIEJ KOLORYSTYKI

XXVII SEMINARIUM

POLSKICH KOLORYSTÓW

**NOWOCZESNE WYKOŃCZALNICTWO
SZANSĄ DLA POLSKI I EUROPY**

USTRÓŃ – JASZOWIEC

12.10.-14.10.2011 r.

STOWARZYSZENIE POLSKICH CHEMIKÓW KOLORYSTÓW

FUNDACJA ROZWOJU POLSKIEJ KOLORYSTYKI

XXVII SEMINARIUM

POLSKICH KOLORYSTÓW

**NOWOCZESNE WYKOŃCZALNICTWO
SZANSĄ DLA POLSKI I EUROPY**

USTROŃ – JASZOWIEC

12.10. - 14.10.2011 r.

Za treść i formę publikowanych referatów oraz prezentacji
odpowiedzialność ponoszą autorzy

Copyright© 2011 by Fundacja Rozwoju Polskiej Kolorystyki
Wszystkie prawa zastrzeżone

Wydawca: Fundacja Rozwoju Polskiej Kolorystyki
Plac Komuny Paryskiej 5a, 90-007 Łódź

Druk i oprawa:

Drukarnia i Wydawnictwo „PIKTOR” s.c.
Dariusz Szlaski i Piotr Sobczak
93-231, Łódź, ul. Tomaszowska 27

ISBN 978-83-927176-3-8

Komitet organizacyjny XXVII Seminarium

Teresa Basińska

Włodzimierz Dominikowski

Bogumił Gajdzicki

Alicja Kawiorska

Stanisław Pruś

Rada Stowarzyszenia Polskich Chemików Kolorystów

Bogumił Gajdzicki - prezes Stowarzyszenia Polskich Chemików Kolorystów

Teresa Basińska - członek Rady SPChK

Wojciech Czajkowski - wiceprezes SPChK

Włodzimierz Dominikowski - członek Rady SPChK
prezes Fundacji Rozwoju Polskiej Kolorystyki

Alicja Kawiorska - sekretarz SPChK

Edyta Matyjas-Zgondek - członek Rady SPChK

Stanisław Pruś - wiceprezes SPChK

Jadwiga Sójka-Ledakowicz - wiceprezes SPChK

Jerzy Szczeciński - skarbnik SPChK

Joanna Szkiela - członek Rady SPChK

Lucjan Szuster - członek Rady SPChK

Komisja Rewizyjna SPChK

Włodzimierz Szczepaniak - przewodniczący Komisji

Joanna Lewartowska - członek Komisji

Zenon Grabarczyk - członek Komisji

Spis treści

Z dziejów włókiennictwa. Między Łódką a Jasieniem – czyli opowieść o tym w jakich okolicznościach i dlaczego w Łodzi powstał przemysł włókienniczy <i>mgr inż. Jerzy Szczeciński</i>	7
Nowoczesne sposoby funkcjonalizacji wyrobów włókienniczych <i>mgr inż. Zenon Grabarczyk</i>	29
Kosmetotekstyli <i>Richard Tarwacki</i> <i>mgr inż. Zenon Grabarczyk</i>	35
Przyspieszony proces barwienia barwnikami reaktywnymi w kąpielach o niskich krotnościach <i>mgr inż. Elżbieta Duńska</i>	49
AVITERA SE i ERIOPON LT – rewolucja w barwieniu włókien celulozowych barwnikami reaktywnymi <i>mgr inż. Michał Pogoda</i>	55
Możliwości wykorzystania technik pogłębionego utleniania – AOP do oczyszczania ścieków włókienniczych (barwiarskich) w warunkach przemysłowych <i>mgr inż. Lucyna Bilińska, prof. dr hab. Stanisław Ledakowicz</i>	69
Oczyszczanie ścieków po procesie aplikacji C.I. Reactive Black 5 na włókno celulozowe <i>dr inż. Kazimierz Blus, mgr inż. Marta Brzeska, dr inż. Jan Perkowski</i>	99
Poliheksametylenoguanidyna (PHMG) jako przykład nowoczesnego polimerycznego środka antybakteryjnego <i>mgr inż. Tomasz Górecki, mgr inż. Anna Kwiecień,</i> <i>dr inż. Lucjan Szuster, inż. Łucja Wyrębska</i>	111
Nanowłókna celulozowe o właściwościach antybakteryjnych <i>dr inż. Anna Pinar, mgr inż. Romualda Koźmińska, mgr inż. Izabela Oleksiewicz</i>	125
Pomiar stopnia bieli wyrobów włókienniczych <i>dr inż. Bogumił Gajdzicki</i>	133
Informacja Fundacji Rozwoju Polskiej Kolorystyki o materiałach do badań i oceny odporności wybarwień	147

**Z dziejów włókiennictwa.
Między Łódką a Jasieniem – czyli opowieść o tym
w jakich okolicznościach i dlaczego w Łodzi
powstał przemysł włókienniczy?**

1. Skąd nazwa „ŁÓDŹ”?

Wyraz „łódź”, a w dawnej mowie polskiej „łodzia”, kojarzy się powszechnie z jednostką pływającą po wodzie, co dodatkowo znajduje uzasadnienie w wizerunku łódki z wiosłem, używanym od wieków w pieczęciach miasta. Skąd zatem w nazwie, w herbie i w pieczęciach wziął się ten wizerunek? Przecież na całym obszarze średniowiecznego miasteczka Łódzia nie było akwenu, ani nawet strumienia, mogącego posłużyć do transportu wodnego. W starych dokumentach i rejestrach brak jest także jakichkolwiek zapisów, aby ktokolwiek z mieszkańców trudnił się szkutnictwem, czy nawet ciesielstwem związanym z dłubaniem w pniach drzew najprostszych czółen. Czy była to zatem sama łódź na bezwodziu? Niezupełnie. Pomimo ubogich warunków hydrograficznych i braku większego strumienia zasługującego na nazwę rzeki, woda była. Przez dzisiejszy obszar administracyjny Łodzi przepływa jeszcze 18 rzeczek. Miasteczko Łódzia leżało tam, gdzie obecnie znajduje się Stary Rynek i Plac Kościelny a zatem jako obszar wodny na terytorium dawnej Łodzi pozostaje do uwzględnienia tylko jeden strumień, który ujęty w kryty kanał, włączony jest obecnie w miejski system kanalizacji. Strumień ten, w aktach przed XVI wiekiem jako bezimienny, określany krótko „rzeka”, a w późniejszych okresach nazywany Strugą, Starą Rzeką, Rzeką Starowiejską, Ostrogą, dopiero na początku wieku XIX otrzymał nazwę Łódka. Wynika z tego bezsprzecznie, że to nie wieś i późniejsze miasto wzięły nazwę od rzeczki, lecz odwrotnie, ta ostatnia wzięła nazwę od miasta. Zatem łączenie Łodzi z wodą, łodzią i wiosłami jest pozbawione realnej podstawy i nie znajduje uzasadnienia w warunkach lokalnych i w dziejach miasta.

Badacze przeszłości Łodzi z powodu braku źródeł historycznych, wysnuli szereg hipotez mających uzasadnić pochodzenie dziwnej nazwy miasta. Odwołują się oni do heraldyki i językoznawstwa. W roku 1908 prof. Kochanowski w swojej pracy o średniowiecznej Łodzi twierdzi, że nazwa ta pochodzi od herbu „Łódzia”, godła rodu, który wydał wielu dostojników kalisko-poznańskich. Ten to ród Łodziców – zdaniem Kochanowskiego – założył wszystkie Łódzie polskie to jest Łódź w powiecie gostyńskim, Łódź pod Stęszewem w powiecie poznańskim i być może Łódź pod Zgierzem, która później przyjęła herb swoich założycieli.

Według historyka Andrzeja Zanda nazwa miasta w dawnej formie „Łódzia” jest nazwą topograficzną, która wywodzi się od słowa „łozą”, oznaczającego rodzaj wierzby rosnącej na terenach podmokłych. W średniowieczu słowo to brzmiało „łodzia”. „Można więc – pisze Zand - zaryzykować przypuszczenie, że nazwa naszego miasta jest związana z nazwą krzewu, który obficie na terenie dawnej Łodzi występował”. Ponieważ w okolicach wsi Łódzia występowały na obszarach nizinnych błota i bagna, mogły tu rosnąć łozy – łodzie, od których wieś wzięła nazwę.

Maksymilian Baruch przedstawia inną koncepcję całkowicie odmienną od obu przednich i uważa, że pierwotne brzmienie nazwy było „włodzia” i pochodzi od imienia Włodzisława, który osiadł w tym rejonie. Z czasem początkowe „w” się zatraciło i wymawiano „Łódzia” zamiast „Włodzia”.

Hipotezy Zanda i Barucha nie wyjaśniają jednak pochodzenia łódki w herbie miasta, która została mocno osadzona w teorii heraldycznej Kochanowskiego. Na marginesie warto może do-

dać, że obok rodu Łodziów herbem „Łodzia” posługiwało się także wiele znakomitych rodów. Herbarz polski wymienia między innymi nazwisko hetmana Stefana Czarnieckiego. Etymologia starych nazw geograficznych stanowi temat wielu badań, którymi zajmują się językoznawcy, historycy, heraldycy i geografowie. Jednakże bardzo często sięga się również do starych legend: Kraków – od Kraka, Warszawa – od Warsa i Sawy, Gniezno – od gniazda itp. Dlatego też przeciętny łodzianin wywodzi nazwę miasta od rzeki, nad którą ono powstało, co jest – jak opisano wyżej – oczywistym absurdem.

2. Trochę historii

Kolebką Łodzi była wioska położona wśród borów nad bagnistym brzegiem bezimiennej wówczas rzeczki (późniejsza Łódka) na terenie wyznaczonym dzisiejszymi ulicami: Pomorską, Północną i Kilińskiego. Ta Łódź-wieś istniała już prawdopodobnie w pierwszej połowie XII wieku i była początkowo własnością monarszą.

Droga do statusu miejskiego zaczęła się w roku 1332, kiedy książę łęczycko-dobrzyński Władysław, bratanek Władysława Łokietka, przywilejem z 6 września, datowanym w Łęczycy, uwolnił wieś Łodzia i trzynaście innych wsi ziemi łęczyckiej od ciężarów prawa książęcego, przelewając z tego tytułu wszelkie uprawnienia na biskupa włocławskiego Macieja z Gołańczy. W akcie tym równocześnie zgadza się książę, aby wsie te, a zatem i Łódź-wieś, przeniósł biskup na prawo niemieckie lub polskie. Dokument ten jest podstawowym dla historii Łodzi. Jest to bowiem pierwsza stwierdzona i autentyczna wzmianka o istnieniu Łodzi, której pewna historia zaczyna się właśnie z tą chwilą.

W roku 1387 biskup włocławski Jan Kropidło, ówczesny właściciel wsi, przeniósł Łódź - wieś (Łodza) i sąsiadującą z nią wieś Widzew (Wydzewnyca) na prawo niemieckie, zmieniając bezpośrednie świadczenia chłopów na czynsze.

Te uregulowania prawne powodują ekspansję Łodzi - wsi, która jednakże nie może się rozrastać z powodu trudnych warunków terenowych. Osadnicy przekraczają zatem linię rzeczki i wykorzystując naturalne polany na północnym brzegu rzeczki, tworzą nowe osiedle grupujące się w pobliżu traktu Łęczycko-Krakowskiego. Tamtędy przebiegał ważny szlak handlowy z Torunia i Gdańska do Krakowa, prowadzący przez Łęczycę, Zgierz, Tuszyn i Piotrków. Na skrzyżowaniu szlaku z rzeczką, która przepływała przez staw zamknięty od zachodu groblą, przebiegającą wzdłuż dzisiejszej ulicy Nowomiejskiej, znajdowała się komora celna, w której pobierano opłaty od kupców przepływających się przez rzeczkę. Takie naturalne miejsce postoju kupców było w przypadku Łodzi czynnikiem miastotwórczym, ponieważ sprzyjało osadnictwu rzemieślników, drobnych kupców i rolników, świadczących różne usługi podróżnym. Wkrótce, na wzniesieniu, w północnej części nowego osiedla wybudowano kościół. W miejscu tym stoi obecnie kościół Wniebowzięcia NMP.

Dla założenia miasta duże znaczenie miała również sytuacja polityczno-militarna kraju. W latach 1409 – 1422, przez Łódź prowadziła droga zbrojnego rycerstwa z Wielkopolski, Kujaw i ziemi Łęczyckiej, które ciągnęło pod Wolbórz wyznaczony przez Władysława Jagiełłę na punkt zborny wojsk polskich wyruszających przeciwko Krzyżakom.

Kapituła włocławska bardzo chętnie skorzystała z nowego źródła dochodów i dnia 15 maja 1414 roku uznała nowe osiedle za miasto a jego mieszkańcom nadała prawa mieszczan. Dokument ten wyraźnie podaje, że miasto zostaje założone w obrębie wsi Łodzi przy drodze z Łęczycy do Krakowa, nad rzeką Łódką – zwaną wtedy Ostrogą. Dla uzyskania pełnych uprawnień miejskich potrzebny był jeszcze przywilej monarszy. Na prośbę biskupa Jana Pelli król Władysław Jagiełło przebywając w Przedborzu, wydał przywilej lokacyjny w dniu 29 lipca 1423 roku.

Dla porządku związanego z nazewnictwem warto uzupełnić, że po założeniu miasta Łodzi, jej osadę macierzystą zaczęto nazywać Łodzią-wsią, a od XVI wieku Starą Łodzią lub Starą Wsią.

Przez następne cztery wieki miasteczko wegetowało. Wiele osad miejskich wokół stanowiło konkurencję dla Łodzi jako centrum gospodarczego. Szlak handlowy, będący podstawą bytu miasta, przesuwiał się z Łęczycy na zachód od Łodzi w kierunku Parzęczewa, Lutomierska i Pabianic, gdzie droga była nieco dalsza, ale znacznie dogodniejsza dla ciężkich wozów. Handlowe funkcje Łodzi były zatem mocno ograniczone a w drugiej połowie XVIII wieku funkcje te prawie zupełnie zamarły, co stwierdzili wizytatorzy dóbr biskupich w roku 1770 pisząc w raporcie: „... mają zezwolenie do roku na sześć jarmarków ... i targ we wtorek, lecz wszystko to przez nich zaniechane, upadło”.

Do czasu drugiego rozbioru Polski (1793), Łódź była własnością biskupów włocławskich, którzy nie interesowali się potrzebami ani perspektywami miasteczka, leżącego na skraju biskupstwa. Drugi rozbiór dał Prusom ziemie po Płock, Łowicz, Rawę i Piotrków, a po upadku powstania kościuszkowskiego zabór pruski sięgał aż po Warszawę. W 1798 r. król pruski Fryderyk Wilhelm III zarządził sekularyzację majątków biskupich, dzięki czemu także Łódź stała się miastem rządowym, co spowodowało znaczne ożywienie gospodarcze. Na nowe ziemie zaczęli napływać koloniści ze Śląska, Sudetów oraz z ziem Wielkopolski włączonych do Prus podczas pierwszego rozbioru, dwadzieścia lat wcześniej. Napływali głównie rzemieślnicy-rękodzielnicy, tkacze, farbiarze. Łódź, licząca przez cztery wieki nie więcej jak 200 dusz, w pierwszym dziesięcioleciu po sekularyzacji potroiła liczbę mieszkańców, nadal jednak pozostawała jednym z najmniejszych miast w regionie łęczycko-sieradzkim.

Po czternastoletnim okresie zaboru pruskiego i ośmioletniej przynależności do Księstwa Warszawskiego, po klęsce Napoleona, Łódź znalazła się w roku 1815 w powiecie zgierskim, obwodu łęczyckiego, województwa mazowieckiego Królestwa Polskiego.

Królestwo Polskie posiadało własną konstytucję, sejm, rząd, wojsko, monetę i polski język urzędowy. Car Rosji był jednocześnie koronowanym królem Polski. Królestwo Polskie, zwane też potocznie Królestwem Kongresowym, istniało w początkowym kształcie przez 15 lat. W tym okresie miał miejsce znaczny rozwój gospodarczy, który dotyczył zwłaszcza tworzących się przemysłów metalurgicznego, górniczego i włókienniczego. Przemysł włókienniczy obejmował manufaktury sukiennicze i bawełniane w samej Łodzi oraz setki warsztatów sukienniczych, zlokalizowanych w okolicach Łodzi. Rozwój tej dziedziny produkcji był możliwy głównie dzięki eksportowi na rynki rosyjskie, czemu sprzyjały niskie, preferencyjne cła na granicy z Rosją. Eksport zagraniczny zwiększył się w Królestwie trzykrotnie, a niektóre polskie wyroby zdobyły uznanie na rynkach światowych.

Rozwój przemysłu w Królestwie oraz wzrost obrotów towarowych i ruchu ludności wymagał polepszenia komunikacji. Zaczęto budować nowe drogi o twardej nawierzchni, łączące sąsiadujące miasta w możliwie najprostszej linii. Jedną z pierwszych inwestycji w tym zakresie był trakt z Łęczycy do Piotrkowa, którego budowa przypadała na lata 1818 – 1821. Na obszarze Łodzi trakt poprowadzono w ten sposób, że połączył on w prostej linii jedyne dwa urządzenia inżynierskie istniejące wcześniej na trasie dawnego krętego gościńca piotrkowskiego, a mianowicie: groblę i most na Łódce, w miejscu dawnego młyna Grobelnego oraz most na rzece Jasień na krańcach wsi Wólka. Te dwa punkty wyznaczyły ciąg obecnej ulicy Piotrkowskiej.

Utrata samodzielności Polski spowodowała dążenie do budowy silnej gospodarki jako warunku odzyskania w przyszłości niepodległości państwa. Na czele tych dążeń stanęli wielcy reformatorzy i – jak byśmy to dzisiaj nazwali – menadżerowie tacy jak Stanisław Staszic, Ksawery Drucki-Lubecki, Tadeusz Mostowski i Rajmund Rembieliński.

3. Ksawery Drucki-Lubecki

Ojcem owej industrializacji Królestwa Polskiego był członek Rady Administracyjnej, książę Franciszek Ksawery Drucki-Lubecki (1778 – 1846) herbu Druck. Był on ministrem skarbu Królestwa Polskiego w latach 1821–1830, założycielem Towarzystwa Kredytowego Ziemskiego

(1825) i Banku Polskiego (1828). Choć był samoukiem, okazał się wspaniałym polskim politykiem, genialnym finansistą i organizatorem gospodarki.

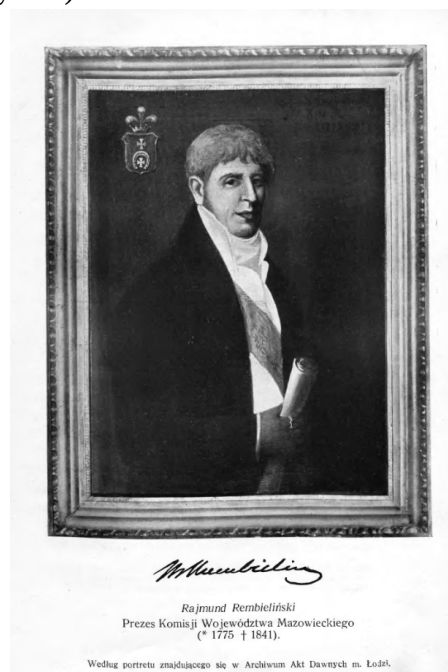
Jako minister skarbu wprowadził politykę oszczędnościową, egzekwował bezwzględnie zaległości podatkowe, nałożył podatek pośredni na niektóre artykuły pierwszej potrzeby, rozbudował monopol państwowy na sól i wyroby tytoniowe, a także wspierał program poszukiwań soli. Wydał decyzję o budowie rządowej warzelnii soli w Ciechocinku. W ten sposób zlikwidował deficyt budżetowy oraz zapewnił budżetowi nadwyżkę, która mogła być przeznaczana na inwestycje. Zapewnił także Polsce zewnętrzne rynki zbytu i zabezpieczył ją przed obcą konkurencją.

Jego dziełem była wstępna industrializacja ziem Królestwa, rozwój starych gałęzi przemysłu jak hutnictwo w Zagłębiu Staropolskim oraz nowych jak górnictwo w Zagłębiu Dąbrowskim czy włókiennictwo w Łodzi. Dzięki swoim wpływom w Sankt Petersburgu i argumentacji politycznej doprowadził do zniesienia bariery celnej między Rosją i Polską, co zapewniło wyrobom polskim nieograniczoną niemal możliwość zbytu na terenie Rosji i tranzyt przez Rosję dalej na wschód do Chin. Chroniąc kraj od konkurencyjnych wyrobów pochodzących z krajów niemieckich, wprowadził protekcyjne cła przywozowe na granicy z Prusami. Spowodowało to tzw. wojnę celną z Prusami. Widocznym efektem tych wydarzeń jest Kanał Augustowski, mający umożliwić transport rzeczny z obszaru Królestwa na Bałtyk bez potrzeby przekraczania granicy pruskiej. Zbudował w Polsce nowoczesne drogi.

Wizerunek Ksawerego Druckiego-Lubeckiego został umieszczony na złotej monecie okolicznościowej o nominale 200 zł wyemitowanej 30 marca 2009 roku z okazji 180. rocznicy założenia pierwszego banku centralnego w Polsce.

4. Rajmund RembIELiński – życiorys

Rajmund RembIELiński, którego życiorys mógłby być tematem niejednego filmu sensacyjnego, odkrył znaczenie miast w życiu gospodarczym kraju. Rozumiał funkcję transportu i organizacji pracy. Intuicyjnie stosował prawa ekonomii politycznej jeszcze przed ich sformułowaniem. Człowiek niesłychanej energii i pracowitości, fanatyczny zwolennik rozwoju krajowego przemysłu. Główny pomysłodawca utworzenia okręgu przemysłu włókienniczego w okolicy Łodzi i twórca Łodzi przemysłowej (Rys. 1.).



Rys. 1. Portret RembIELińskiego.

Rajmund Hiacynt Rembieliński herbu Lubicz, urodził się 23 marca 1775 roku w Warszawie. Pochodził ze starej, zamożnej rodziny szlacheckiej, dawno osiadłej na Mazowszu. Uczył się w Korpusie Kadetów, który ukończył w stopniu oficerskim ze złotym medalem w 1790 r. Po powrocie do domu zajął się administracją majątku rodzinnego w Jedwabnem. W otoczeniu najbliższych uczył się kultu i poszanowania dla staropolskich tradycji i obyczajów. Z zacisza domowego wyrwało go powstanie narodowe pod wodzą Kościuszki, który mianował Rembielińskiego pułkownikiem. Czynny był do końca insurekcji, a po klęsce pod Maciejowicami wraca znów do Jedwabnego. Tutaj rozszerzył i udoskonalił założone przez jego ojca manufaktury włókiennicze. Przystawia swoje majątki na system przemysłowo – rolny, widząc w tym jedyną drogę do polepszenia bytu materialnego ludności polskiej i trudnej sytuacji chłopów. Studiował dzieła z zakresu ekonomii, prawa i historii. Posiadał bardzo dobrą znajomość języków obcych co pozwalało mu swobodnie czytać literaturę francuską, niemiecką i rosyjską. Napisał dramat „Hrabina Salisbury”, który był wystawiany w Warszawie w roku 1804 przez Wojciecha Bogusławskiego.

Po utworzeniu Księstwa Warszawskiego w roku 1807, Stanisław Małachowski – prezes Komisji Rządowej powołał Rajmunda Rembielińskiego na prezesa Deputacji Administracyjnej w okręgach: łomżyńskim i białostockim. W roku 1809 Rembieliński otrzymał urząd prefekta departamentu płockiego. W tym samym roku wybuchła wojna z Austrią i na naradzie wojennej książę Józef Poniatowski i generał Henryk Dąbrowski postanowili mianować Rembielińskiego intendentem generalnym wojsk polskich. Jednocześnie dano mu rozkaz strzeżenia lewego brzegu Wisły i ukończenia fortyfikacji Modlina. Prefekt Płocki miał także za zadanie zaopatrywać w żywność armię stacjonującą w Modlinie. Gdy Austriacy w pobliżu Płocka próbowali przeprawić się przez Wisłę, Rembieliński, biorąc osobisty udział w bitwie, odparł ich na brzeg przeciwny.

W czasie wielkiej wojny w roku 1812, w okresie największych zmagania wojennych dwóch potęg Francji i Rosji, Rembieliński bierze czynny udział w niesieniu pomocy dla sprzymierzonej armii Napoleona, którego 90-cio tysięczny korpus stanął w departamencie płockim.

Po Traktacie Wiedeńskim i utworzeniu Królestwa Polskiego, nowy rząd powołał Rembielińskiego na prezesa Komisji Województwa Mazowieckiego. Funkcję tę pełnił przez szesnaście lat. Jako administrator wielkiej połaci kraju, tworzył fundamenty pod rozbudowę większych ośrodków przemysłowych w województwie. Jego szczególnym staraniem zawdzięczają rozwój liczne miasta mazowieckie, a w szczególności Łódź i Zgierz. W pracy tej nie ograniczał się tylko do wykonywania postanowień władz centralnych, lecz wykazywał dużo twórczej inicjatywy przedstawiając rządowi własne projekty. Między innymi zwrócił uwagę rządu, aby przy sprzedaży majątków państwowych dawać pierwszeństwo włościanom. W roku 1818 Rembieliński wybrany został posłem na sejm z powiatu biebrzańskiego. Mandat poselski piastował przez dwanaście lat a w roku 1820 był nawet marszałkiem sejmu.

W czasie powstania listopadowego w dniu 4 grudnia 1830 roku, Rembieliński wydaje do obywateli województwa mazowieckiego odezwę, nawołującą do zbrojnego powstania przeciwko najeźdźcom. Dziesięć dni później ogłasza, że „... wystawia 10 batalionów piechoty po 1000 ludzi i pułk jazdy Mazurów urządzony, a który do ośmiu szwadronów doprowadzić wolno, jeżeli możliwość i ochota będą dostateczną. Kto jak wielu żołnierza konnego do pułku Mazurów dostarczy – drukiem ogłoszonym będzie.”

Jak Łódź odpowiedziała na wezwanie Rembielińskiego? Otóż generał Wacław Sierakowski tworzył w Łęczycy ten pułk Mazurów, do którego sto osób delegował obwód łeczycki a ośmiu ludzi miała uzbroić sama Łódź. Na to wezwanie pierwszy odpowiedział farbiarz, Karol Saenger, który ofiarował jednego konia z siodłem i munsztukiem oraz pałasz, dwa pistolety, lancę, zgrzebło, szczotkę, czaprak, mantelzak, worek i postronek. Za jego przykładem składają ofiary także inni łodzianie, z których niektórzy (np. Niemcy) oferowali znaczne kwoty pieniężne. Dla pułku Mazurów zażądano od Tytusa Kopischa dostarczenia 2000 łokci płótna na umundurowanie. Ze względu na 12-to godzinny termin dostawy, fabrykant tłumaczył się, że:

„ ... ma tylko wystarczający zapas drelichu na podszewki a płótno na koszule dopiero jest w apreturze i przygotowane zostanie na dzień następny bo cały jego zapas zabrano już do Warszawy.” Kopisch posiadał pięcioletni kontrakt na dostawy płótna dla wojska powstańczego a gdy powstanie upadło, jego przedsiębiorstwo zostało zrujnowane.

W łonie Rządu Narodowego powstał projekt powierzenia Rembielińskiemu teki ministra spraw wewnętrznych, ale nie dopuściła do tego przeciwna mu frakcja polityczna. Wiele przyczyn składało się na to, że Prezes Rembieliński miał wrogów. Źródeł niechęci należy szukać w jego dążeniach do ukrócenia samowoli i nadużyć oraz do organizowania przemysłu w miastach rządowych, na co niechętnym wzrokiem patrzyli właściciele prywatnych osad przemysłowych. Jednym z jego przeciwników był Ignacy Starzyński, właściciel Ozorkowa, główny inspirator memoriału zaadresowanego do rządu z prośbą o odwołanie Rembielińskiego. Rząd skargę oddalił, ale Rembieliński złożył dymisję z piastowanych urzędów, którą rząd przyjął 15 lutego 1831 roku. Po upadku powstania listopadowego, osiadł we własnym majątku w Krośniewicach, gdzie zajął się pracą na roli.

Dekretem z dnia 31 stycznia 1832 roku powołano go na dawne stanowisko. Po objęciu urzędowania zajął się opracowaniem projektów ekonomiczno-społecznych, które w kwietniu przedłożył Rządowi Tymczasowemu. Jeden dotyczył sposobów zapobiegania upadkowi przemysłu krajowego, a drugi – sprawy włościańskiej. W pierwszym memoriale wystąpił przeciw polityce celnej rządu rosyjskiego, która jego zdaniem, nie wpłynie na podniesienie produkcji w Rosji, a spowoduje upadek przemysłu fabrycznego na ziemiach polskich. Domagał się również utrzymania swobód i przywilejów nadanych przez konstytucję Królestwa fabrykantom i rękodzielnikom. Drugi memoriał zawierał projekt uwłaszczenia włościan w majątkach państwowych i zakładania w miastach i wsiach majątków gminnych. W dniu 27 sierpnia 1832 roku, na wniosek ówczesnego namiestnika Królestwa Polskiego Iwana Paskiewicza, został Rembieliński zawieszony w czynnościach na skutek niewykonania poleceń rządu rosyjskiego, nakazującego konfiskowanie majątków uczestnikom powstania listopadowego. Wkrótce po zawieszeniu w czynnościach, za sprzeciwianie się „najwyższym” rozkazom, dekretem carskim Rembieliński wydany został ze służby „z tem, że nadal do niej nigdy przyjętym być nie może”.

Po otrzymaniu dymisji, skierował do rządu oświadczenie, w którym zaznaczył, że: „ ... spędziłem na pracy samą treść życia mojego od 34 do 59 roku, urzędowałem zawsze rzetelnie i nie szczędziłem własnego majątku dla osiągnięcia dobra publicznego. Pragnę wrócić do prywatnego życia uboższy, niż wchodziłem w urzędowanie administracyjne”. Następnie usunął się z życia publicznego i zakończył wieloletnią owocną służbę dla dobra Polski.

Rajmund Rembieliński zmarł w zapomnieniu w dniu 12 lutego 1841 roku w Łomży, po krótkiej chorobie, w domu swego brata Wiktora. Pochowany został w grobach rodzinnych w Jedwabnem w ziemi łomżyńskiej.

5. Rajmund Rembieliński – działalność administracyjna i przemysłowa

Rembieliński został mianowany prezesem Komisji Województwa Mazowieckiego w dniu 16 września 1816 roku. Wkrótce po nominacji przystąpił do zreorganizowania podległych mu urzędów. Wydał instrukcję mającą na celu szybsze załatwianie spraw interesantów. Od swoich urzędników wymagał zdyscyplinowania i bezwzględного posłuszeństwa w wykonywaniu zadań i nie znoślił braku obowiązkowości. Karcił niedbalstwo i lekceważenie w pracy, ale również wydobywał nagrody u władzy zwierzchniej dla tych, „... którzy szlachetną ambicją powodowani, mimo szczupłej zapłaty i małego w promocji widoku”, gorliwie spełniali swoje obowiązki.

Wymownie charakteryzują Rembielińskiego - jako człowieka o nieprzeciętnym potencjale intelektualnym - następujące słowa polskiego prawnika i historyka Romualda Hube (1803 – 1890), który w roku 1823 składał egzamin asesorski przed Komisją Wojewódzką „pod prezydencją Prezesa”: „Silnej organizacji głowy Rajmunda Rembielińskiego dowodziło, iż zasadziwszy

trzech kancelistów do pisania, w jednym czasie trzy różne odezwy dyktował i w układzie ich, gdy przyszło do odczytania całości, nie potrzebował robić żadnych zmian”.

Najwięcej troszczył się Rembieliński o miasta „jako miejsca zgromadzonej, ważnej w ekonomii, produkcyjnej siły przemysłowej, do której wszelkie rzemiosła, rękodzieła kunsztu i handel należą”. Uważał, że kardynalnym warunkiem odbudowy miast powinno być sprawiedliwe opodatkowanie obywateli w zależności od wysokości czerpanych dochodów. Jego zdaniem rozbudowa poszczególnych miast postępować musi według z góry wyznaczonego planu, który – ze względu na estetyczny wygląd miasta – zapobiegałby chaotycznemu stawianiu domów.

Na początku XIX wieku, kiedy w niektórych państwach Europy Zachodniej przemysł, udoskonalony wynalazkami rewolucji przemysłowej, był podstawą bytu wielkich mas ludności, Królestwo Polskie pozostawało nadal krajem rolniczym. Niewątpliwie przyczyniła się do tego w wysokim stopniu utrata niepodległości i nieustanne wojny toczone na ziemiach polskich. Po burzy napoleońskiej nastąpił względny spokój. Kraj miał możliwość odbudować się gospodarczo, a także szczęśliwie znaleźli się ludzie, którzy podjęli się tego zadania. Licząc się z brakiem sił fachowych w kraju, rząd Królestwa poczynił kroki zmierzające do ściągnięcia obcych fabrykantów. W dniu 02 marca 1816 roku, namiestnik Królestwa Józef Zajączek ogłosił postanowienie o osiedlaniu się „pożytecznych cudzoziemców” w Królestwie zapewniając im szereg korzyści i przywilejów jak na przykład: zwolnienie na sześć lat z wszelkich opłat podatkowych, zwolnienie z obowiązku służby wojskowej oraz możliwość powrotu do kraju z którego przybyli. Następne postanowienie z 19 października dotyczyło ustanowienia funduszu na rozbudowę polskiego przemysłu.

Największe znaczenie dla budzącej się wytwórczości krajowej miał jednak fakt ogłoszenia w roku 1819 zasady wolności handlu między Królestwem a Rosją. Do kraju zaczęli napływać pierwsi imigranci, zachęceni obietnicami rządu i łatwością zarobku. Dla rozwoju gospodarczego kraju nastąpiła chwila przełomowa. Otworzyło się wdzięczne pole pracy dla jednostek wybitnych, pragnących przysłużyć się sprawie ojczyzny. Na taki właśnie moment polskiego życia politycznego i gospodarczego czekał Rajmund Rembieliński, człowiek energiczny i pełen inicjatywy twórczej, który zajmując wysokie stanowisko w hierarchii urzędniczej, gorliwie i konsekwentnie realizował hasło uprzemysłowienia kraju.

Podczas wizytacji w lipcu 1820 roku miast leżących w jego województwie, Rembieliński odwiedził Łęczycę, którą zamierzał uczynić ośrodkiem rozwijającego się przemysłu sukienniczego. Jak sam pisał w raportach z podróży, odwiedził wszystkie miasta „w których sukiennicy w znacznej liczbie osiedli”. Był w Aleksandrowie, Ozorkowie, Zgierzu i Łodzi. Zbadał na miejscu teren, sporządził plany i na podstawie poczynionych obserwacji opracował skrupulatnie projekt, który przedstawił w dniu 1 września 1820 roku namiestnikowi w formie raportu: „W przedmiocie zaprowadzenia fabryk sukiennych”. W raporcie tym sugerował Rembieliński przeznaczyć na ten cel następujące miasta: Zgierz, Łódź, Dąbie, Przedecz i Gostynin, w których wszystkich „znajdują się bieżące wody konieczne do foluszów i farbiarni potrzebne”. Stworzył w ten sposób sukiennikom możliwość dobrowolnego wyboru miejsca osiedlenia się, nie tylko w Łęczycy, lecz także w innych miastach rządowych. Postulował przeprowadzić regulację planów wymienionych miast połączoną z wytyczeniem nowych terenów dla osiedlających się fabrykantów, urządzić na koszt państwa nowe foluszarnie albo przeistaczać na foluszarnie istniejące młyny, wybudować cegielnie oraz zezwolić na bezpłatną wycinkę drzew z lasów gminnych i rządowych, w celu pozyskania niezbędnego materiału budowlanego. Prosił również w raporcie dla siebie o odpowiednie pełnomocnictwa zezwalające mu na realizację jego planu. Z końcem lutego 1821 roku namiestnik Królestwa wydał dekret, w którym „uznaje trafność wyłuszczonych w raporcie spostrzeżeń” i „upoważnia rząd do udzielenia Prezesowi pełnomocnictwa jakiego żądał”.

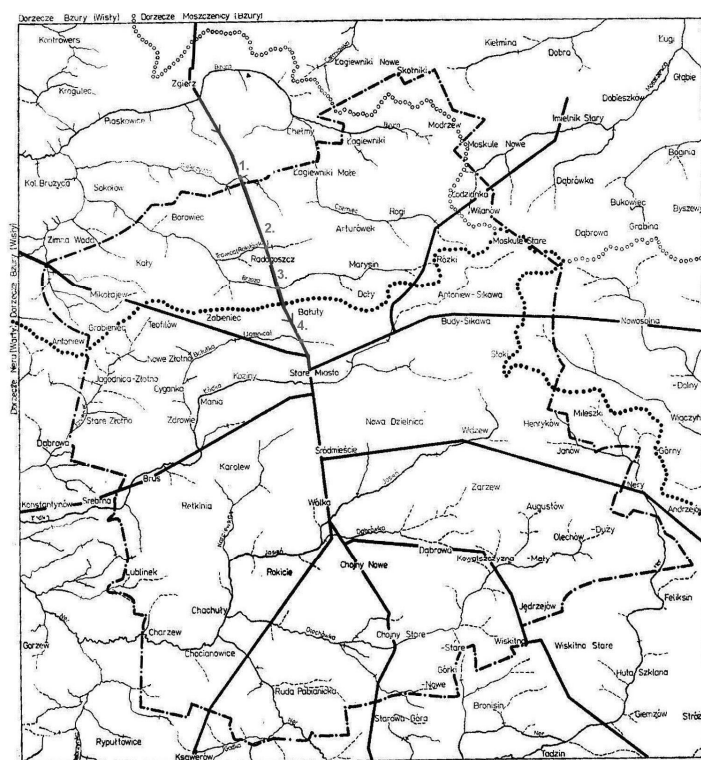
Rembieliński odniósł poważny sukces, a udzielone mu pełnomocnictwa stanowiły punkt zwrotny w rozwoju miast, które wytypował na osady sukiennicze. Rozrastały się one niezwykle szybko. Na czoło osad fabrycznych wybijał się wówczas Zgierz – wbrew pierwotnym zamiarom

Prezesa, który tę rolę przeznaczył Łęczycy. W raporcie z grudnia 1821 roku donosił Rembieliński rządowi, że w Zgierzu urządził zupełnie nową osadę składającą się z 230 placów i wybudował 20 domów, a Dąbiu przydzielił sukiennikom 12 placów a w Łodzi i Gostyninie po 180.

Na wniosek Lubeckiego, w sierpniu 1822 roku ogłoszony został ukaz, który przyznawał przemysłowi polskiemu szereg ulg w stosunkach handlowych z Rosją. Eksport wyrobów krajowych do Rosji i dalej na wschód i rozrastał się z każdym dniem. Rembieliński w swojej wieloletniej i konsekwentnej działalności nad rozwojem polskiego przemysłu, kierował się zasadami protekcjonizmu państwowego. Była to polityka ochrony produkcji i handlu krajowego przed konkurencją zagraniczną, głównie za pomocą cel nakładanych na przywożone towary. Łódź była najlepszym przykładem słuszności poglądów i postępowania Rajmunda Rembielińskiego, który na centrum przemysłu włókienniczego wybrał ostatecznie Łódź, w której nie było nawet załóżka produkcji włókienniczej. Dlaczego dokonał takiego wyboru? Ponieważ Łódź posiadała jednak „coś” - jakiś szlachetny talizman, który pozwolił temu miasteczku w bardzo krótkim czasie przekształcić się w największy ośrodek włókienniczy Europy Wschodniej.

6. Rajmund Rembieliński – założyciel przemysłu włókienniczego w Łodzi

W drugim dziesięcioleciu XIX wieku tkacze i rzemieślnicy zagraniczni napływali do miast województwa mazowieckiego. W Zgierzu, Ozorkowie i innych miastach powstawały pierwsze osady fabryczne jako załóżki budzącego się przemysłu sukienniczego. Obcy przybysze omijali jednak liche i ubogie miasteczko Łódź, którego mieszkańcy trudnili się uprawą roli i drobnym handlem. Lekceważona i omijana przez fabrykantów mała Łódź posiadała jednak wielki potencjał, na który składały się: dogodne położenie przy trasie komunikacyjnej, zasobność terenów należących do państwa, bogactwo lasów i pokładów gliny dostarczających budulca, ale przede wszystkim obfitość małych, czystych rzeczek, strumieni i cieków, wartko płynących przez miasteczko i w jego okolicy (Rys.2.).



Sieć rzeczno-kanalowa obszaru Łodzi w XIX wieku.

Rys. 2. Sieć rzeczno-kanalowa obszaru Łodzi w XIX wieku.

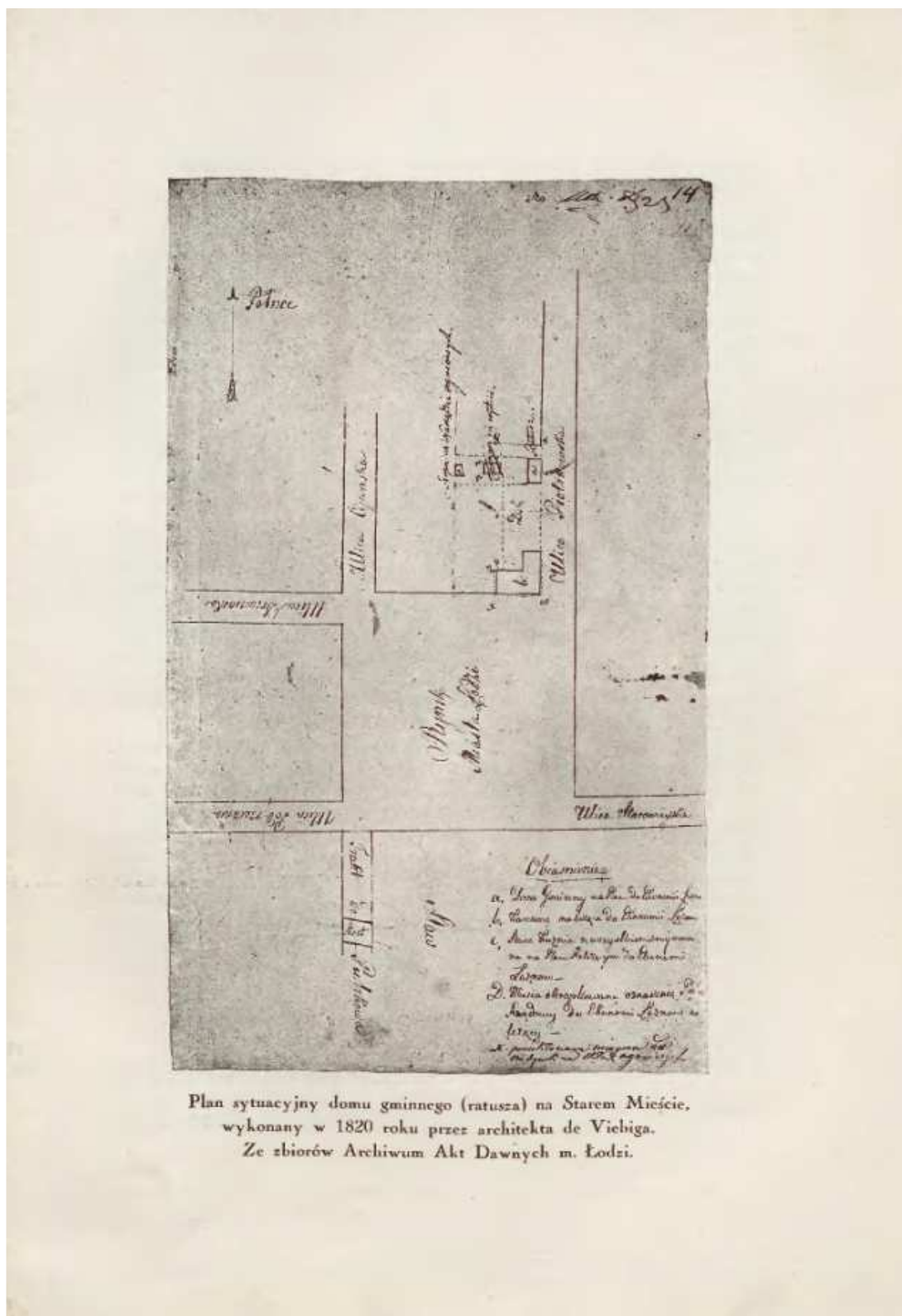
Pierwszy zwrócił uwagę na to RembIELiński podczas swojego objazdu województwa w lipcu 1820 roku. Dzięki opisowi parafii łódzkiej sporządzonej w roku 1783 przez proboszcza Jędrzeja Majera oraz dzięki Stanisławowi Staszicowi, który w 5 lat po RembIELińskim wizytował osady tkackie, możemy sobie wyobrazić co widział RembIELiński jadąc ze Zgierza na południe i jaką Łódź zobaczył.

Po zwiedzeniu osad fabrycznych w Zgierzu, udał się RembIELiński w dalszą drogę konno dawnym traktem wiodącym do Łodzi (czerwona linia na rys. 2). Trakt biegł przez wielkie i gęste bory, w których rosły dęby, sosny, graby i świerki oraz krzewy buczynowe i leszczynowe. Droga była szeroka, ale piaszczysta i mocno kręta. Zaraz za Zgierzem, RembIELiński napotkał sporą rzekę Bzurę, ale zanim przejechał 8 kilometrów do Łodzi, przekroczył jeszcze cztery rzeczki mniejsze: Wiekczynę (Wrzącą), Trawicę (Brzozę), Brzozę (Sokołówkę) i Jamnicę (Bałutkę). Miejsca przekraczania rzeczek oznaczono odpowiednio punktami 1 – 4 na Rys. 2. Kiedy droga wznosiła się na pagórkowate odcinki Helenówka i Radogoszcza, mógł widzieć jak teren po lewej, wschodniej stronie drogi wznosi się wyraźnie. Już z daleka ujrzał na kolejnym wzniesieniu spory modrzewiowy kościółek znajdujący się na placu Kościelnym, z którego wychodziły uliczki: Lutomska, Brzezińska, Łagiewnicka i Cygańska, z rzadka zabudowane pojedynczymi domkami. RembIELiński minął kościółek i wjechał na mały rynek, z którego wybiegały cztery ulice: Drewnowska, Podrzeczna, Nadstawna i Starowiejska (Rys. 3.), zabudowane dość gęsto w bliskości rynku. Spostrzegł również, że w Łodzi nie ma murowanych domów i że uliczki nie posiadają utwardzonych nawierzchni. Miasteczko liczyło 767 głów ludności mieszkającej w 106 drewnianych domach.

Tuż za rynkiem, trakt piotrkowski przecinała rzeczka (Ostroga), zamknięta wzdłuż traktu groblą z mostem w miejscu gdzie dawniej turkotał młyn Grobelny, zamieniony później na folusz. Na wschód od grobli rzeczka tworzyła spory staw, ciągnący się niemal aż do wsi Łodzia, zwanej wówczas Starą Wsią. Dalej trakt prowadził w linii prostej na południe aż do oddalonej o 3 kilometry rzeczki Jasień z siecią drobnych dopływów i stawów. RembIELiński dokładnie obejrzał całą okolicę miasta i doliczył się czterech młynów wodnych i tartaka, które można było przerobić na foluszarnie. Nad Jasieniem znajdowały się Księży Młyn i Młyn Wójtowski, które później stały się kolebką fabryki Scheiblera. Tuż przy wsi Widzew leżał młyn Araszat lub Arent, a dalej na zachód, nad dopływem Jasienia – młyn Lamus, na miejscu którego stanęła później fabryka Grohmana. Nad obszernym stawem w pobliżu traktu piotrkowskiego stał tartak, zbudowany na miejscu młyna wodnego zwanego Kulam. W północno-zachodniej stronie miasta nad Łódką leżał młyn Mania, istniejący jeszcze do XVIII wieku. Te specjalne warunki – ten niedostrzegany przez innych ludzi talizman, który RembIELiński docenił natychmiast, czyniły z Łodzi doskonały teren dla osadnictwa.

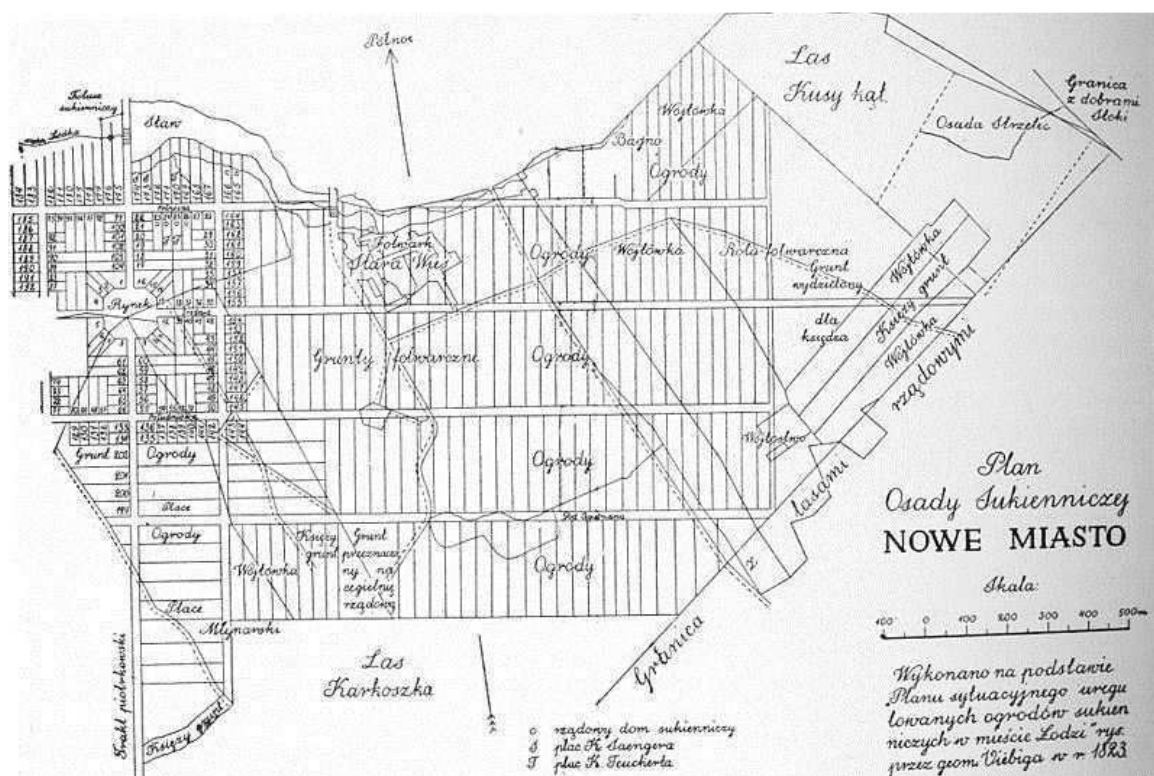
W czasie pierwszego pobytu w Łodzi 8 lipca 1820 roku, RembIELiński nakazał wytyczenie granic przyszłego osiedla dla sukienników. Wyzначzył miejsce na rynek i określił kierunek przyszłych ulic.

W roku następnym przeznaczył RembIELiński dla sukienników 180 placów, polecił wybudować cegielnię oraz założyć śluzę nad rzeką Łódką pod przyszły folusz w miejscu, gdzie przedtem stał młyn rządowy. Po zakończeniu prac wstępnych, wydał RembIELiński geometrze Viebigowi szczegółową instrukcję dotyczącą wytyczenia osady sukienniczej, czyli Nowego Miasta. Akt ten, datowany 12 czerwca 1823, stanowił nowy, bardzo ważny etap w rozwoju Łodzi jako miasta przemysłowego.



Rys. 3. Plan Starego Miasta Łodzi z 1820 roku.

Według planu sporządzonego przez Viebige (Rys. 4.), osada usytuowana była na południe od Starego Miasta. Ośią osady był trakt piotrkowski, który pod kątem prostym przecinała ulica Średnia (dziś Pomorska). Centrum osady – Nowy Rynek (obecnie Plac Wolności), znajdował się w środku czworokąta zamkniętego ulicami: Północną, Południową, Wschodnią i Zachodnią. Grunty Starej Wsi przylegały do Nowego Miasta od strony wschodniej i przeznaczone były na ogrody. Na południu osada graniczyła z ulicą Dzielną, która dzisiaj nosi nazwę Narutowicza.

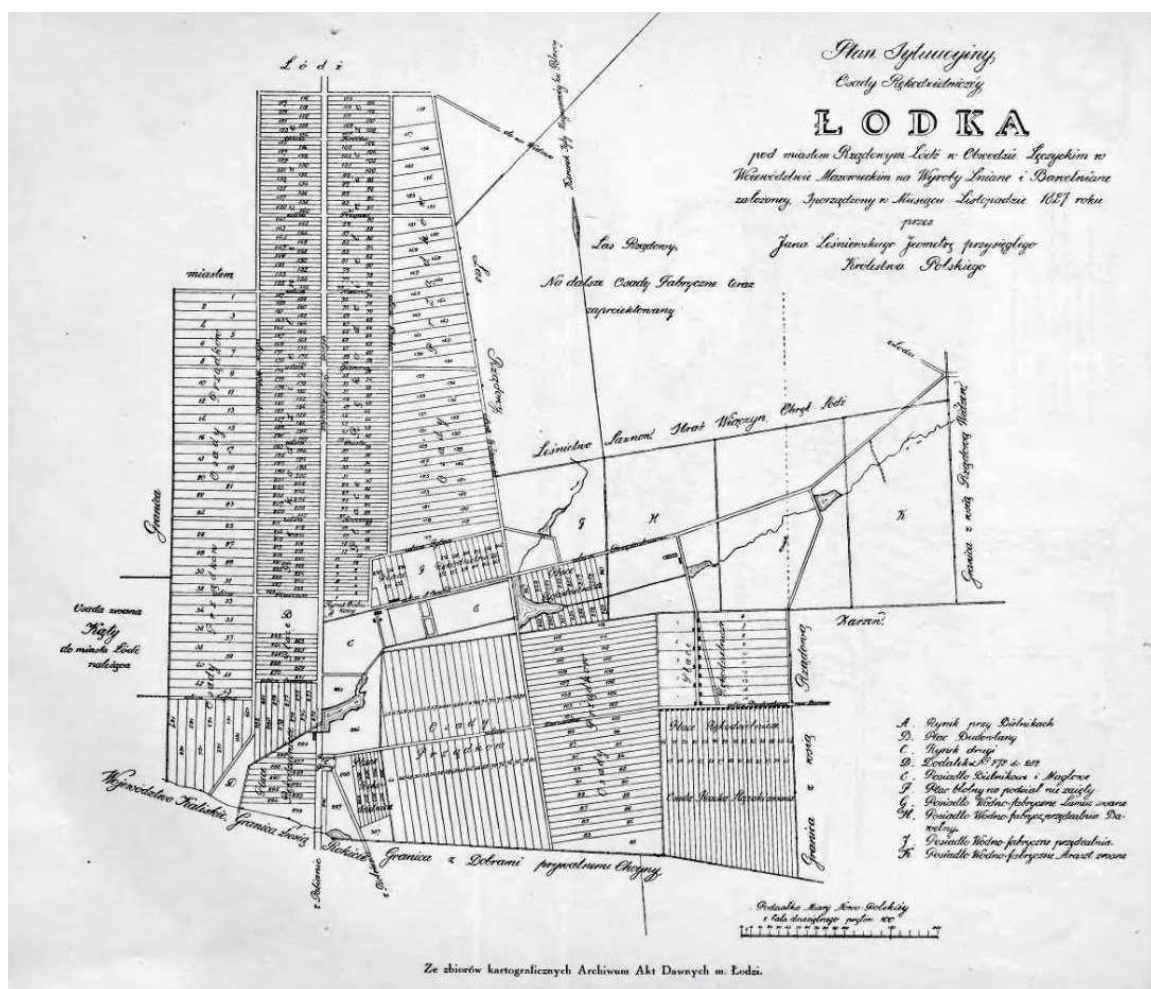


Rys. 4. Plan osady sukienniczej Nowe Miasto z 1823 roku.

Rembieliński korzystał z nadanych mu pełnomocnictw bardzo szeroko: pertraktował osobiście z fachowcami poszukiwanymi przez miasto, udzielał im bezpłatnych przydziałów gruntów, zwalniał ich na dłuższy czas z czynszów i podatków, udzielał im koncesji, a nawet pożyczek ze swoich prywatnych funduszy. Mając na uwadze jakość wytwarzanego sukna, sprowadził do Łodzi farbiarza Karola Gottlieba Saengera, któremu przydzielił dwa duże place i ogród przy ulicy Piotrkowskiej. Tereny te rozciągały się od ulicy Północnej do, nieistniejącego dziś, Staromiejskiego Stawu. Stosownie do zawartej w dniu 4 czerwca 1823 roku z Prezesem Rembielińskim umowy, zobowiązał się Saenger założyć farbiarnię wyrobów wełnianych i zakład do drukowania wszelkich innych wyrobów włókienniczych. W zamian zastrzegł sobie Saenger „wyłączny patent swobody na założenie i trudnienie się tak roślinnymi jak i mineralnymi farbami na lat 9 w Łodzi”. Wkrótce Saenger rozpoczął również budowę browaru na swych placach. Farbiarnia rozpoczęła działalność wkrótce po osiedleniu się pierwszych sukienników w Łodzi. W roku 1829 farbiarnia posiadała: „cztery kotły miedziane, jeden cynowy i trzy ciepłe i dwie zimne kipy indygotowe”. W czasie wojny polsko-rosyjskiej w 1831 roku, Saenger zmarł, a farbiarnia po jego śmierci była kilka lat nieczynna. Karol Saenger był pierwszym cudzoziemcem, fachowcem przemysłu włókienniczego, który na stałe osiadł w Łodzi.

Rembieliński zainspirował również zmiany w profilu produkcji włókienniczej z wełny, przez len do bawełny, która przesądziła o karierze miasta. W liście do Komisji Rządowej Spraw Wewnętrznych w roku 1837, tak przypominał o swojej działalności: „Gdy urządzenie fabryk sukna do tego doprowadziłem był stopnia, że wełnianych wyrobów” ... „przeszło 60 tysięcy postawów rocznie na handel chiński wysyłanych było” ... „wówczas przedsięwziąłem był wprowadzić fabrykację bawełnianych i lnianych wyrobów. W tym celu obrałem był miasto Łódź, któremu znakomitą nadałem rozległość tak dalece, że główna w niem ulica, cztery wiorsty wynosząca, równie jak wiele innych nowozałożonych, obecnie rozmaitego rodzaju fabrykantami obsadzoną została”.

W roku 1825, Rembéliński poleca ówczesnemu geometrze Leśniewskiemu, opracowanie planu pod dalszą regulację miasta (Rys. 5.).



Rys. 5. Plan osady rękodzielniczej Łódka z 1827 roku.

Nowa osada, która otrzymała własną nazwę Łódka, obejmowała teren po obu stronach traktu piotrkowskiego, poczynając od ulicy Dzielnej aż do granicy ze wsią Rokicie (dzisiejszej ulicy Pabianickiej). Nową strefę rozparcelowano na 307 placów, z których 283 mieściło się wzdłuż ulicy Piotrkowskiej, 16 placów przy ulicy Emilii (Tymienieckiego), 8 zaś u wylotu ulicy Zarzewskiej (Przybyszewskiego). Place rękodzielników równały się w przybliżeniu jednej mordze. Wśród nich znajdowały się także większe działki, a mianowicie, duży plac budowlany oznaczony na planie Leśniewskiego literą „B” (obecnie Plac Katedralny). Na przeciw niego rynek bielnikowy i posiadało bielnikowe (na planie litery „A” i „E”), w kierunku południowym ulicy Piotrkowskiej leżał Górny Rynek (Plac Reymonta). Powstała w ten sposób kolonia obejmowała teren o długości 3 kilometrów i szerokości 600 metrów, zamieszkały przez tkaczy zajmujących się wytwarzaniem wyrobów lnianych i bawełnianych. Obszary, leżące na krańcach osady, na wschód i zachód od głównego gościńca piotrkowskiego, rozparcelowano między prędzalników lnu, którzy mieli także obowiązek zająć się uprawą lnu, aby zabezpieczyć surowiec na przędzę dla tkaczy.

Umowa z osiedlającymi się w nowej osadzie Łódka tkaczami i prędzalnikami, przyznawała im plac z ogrodem warzywnym, zaliczki pieniężne, drzewo budowlane oraz pomoc w montowaniu warsztatów. Z okolicznych lasów rządowych bezpłatny budulec otrzymali między innymi: fabrykant krosien Gotfryd Eckert i fabrykant Jan Lange, a drukarz Potempa dostał pięć pni dzikiej gruszy do wyrobu form drukarskich.

Jak daleko posunięta była pomoc Rembielińskiego dla osadników świadczy pismo wystosowane do burmistrza Czerkawskiego w dniu 18 maja 1827 roku: „chcąc dla tutejszych osadników prądniczych przyzwoity lnu obsiew zapewnić, polecam burmistrzowi m. Łodzi ażeby bezwzględnie starał się takowego nasienia w najlepszym gatunku w sąsiedztwie nabyć i one ugodziwszy, zapłątą za nie forszusowym sposobem z kasy miejskiej uiścić. Następnie zakupione nasienie należy po tejże samej cenie między prądników rozdać”. Warunkiem osiedlenia się w Łodzi był jednak sprawdzian umiejętności zawodowych. „Każdy prądek pragnący się osiedlić, powinien pod okiem ławnika Tangermana wyprząść przynajmniej jeden parnik przędzy, który ma być przechowany w kancelarii burmistrza jako dowód kwalifikacyjny”.

Łódź jest miastem średniowiecznym, ale do swojej obecnej wielkości dochodziła nietypowo. Nie było to miasto rozrastające się wokół pierwotnego centrum miejskiego. Był to szereg oddzielnych osiedli miejskich, powstających niezależnie od siebie, żyjących wiele lat własnym, odrębnym życiem, opartym o wspólnotę zawodową lub narodowościową. Odrębnie żyła Stara Wieś w rejonie ulicy Solnej, odrębnie miasto zatwierdzone przez Jagiełłę nad Ostrogą wokół obecnego Starego Rynku, odrębnie osada sukiennicza Nowe Miasto, utworzona przez Rembielińskiego w pobliżu Starego Miasta i odrębnie osada rękodzielnicza Łódka. Wszystkie te osady pozostawały wyraźnie rozgraniczone od siebie terenami niezabudowanymi, a nawet pasmami nie wyciętego lasu. Kolejne osady powstające później na wschód i zachód od ulicy Piotrkowskiej, również długo zachowywały odrębność. W jeden organizm miejski łączył je tylko wspólny status prawny. Dopiero z biegiem lat żywiołowy rozwój miasta zacierał granice osad i łączył ich mieszkańców w jednolitą zbiorowość.

W okresie formowania pierwszych osad fabrycznych w Łodzi, produkcja włókiennicza opierała się wyłącznie na tkaczach pracujących na jednym lub kilku krosnach ręcznych w systemie nakładczym. System taki nie dawał gwarancji trwałego rozwoju i nie mógł być w przyszłości filarem przemysłu łódzkiego i nie sprzyjał integracji łódzkich osad. Rembieliński zdawał sobie z tego sprawę. Dlatego też celem jego dalszej działalności była koncentracja produkcji w rękach nielicznych, ale fachowych i bogatych przedsiębiorców. Słusznie uważał, że bogaci przedsiębiorcy zapewnią zbyt wyrobów drobnych rękodzielników albo też sami zatrudnią ich we własnych zakładach. W latach 1825 – 1828, Rembieliński ściągnął do Łodzi, obok setek rzemieślników, pierwszych przedsiębiorców: Rundziehera, Kopischa, Wendischa i Geyera. Obok wymienionych, przybyli także: Potempa – zajmujący się drukowaniem perkali i Lange – założyciel farbiarni czerwieni tureckiej.

Z przedstawionego powyżej opisu poszczególnych etapów rozwoju Łodzi widać jasno, że dziełem tym kierowała ręka człowieka nieugiętego i niezwykłego. Rajmund Rembieliński stworzył dzieło, które dało fundamenty pod przyszły wielki przemysł włókienniczy w Łodzi.

7. Stanisław Staszic w Łodzi w roku 1825

Stanisław Staszic (1755 – 1826), mieszczanin, ksiądz, uczony, filozof, geograf i geolog, działacz polityczny i oświatowy, był jednym z największych przedstawicieli polskiego oświecenia. W Królestwie Polskim, w latach 1815 -1824, był członkiem Komisji Rządowej Wyznań Religijnych i Oświecenia Publicznego oraz dyrektorem generalnym Wydziału Przemysłu i Kunsztów.

W pracowitym życiu tego człowieka jest jeden akord końcowy, a mianowicie ostatnia jego ziemską wędrówka jesienią 1825 roku po umiłowanych ziemiach polskich, przedsięwzięta nieomal w wigilię jego śmierci, która przyszła po niego w styczniu 1826 roku. Podróż ta miała miejsce między 6 a 20 września. Staszic odwiedził wówczas województwa leżące na lewym brzegu Wisły, a swoje obserwacje z tej podróży zawarł w raporcie, który odczytał na posiedzeniu Rady Administracyjnej w dniu 4 października 1825 roku.

W ciągu tych dwóch tygodni Staszic objechał wszcz i wzdłuż połąć kraju pomiędzy Wisłą a Częstochową oraz między Kaliszem a Sochaczewem i zlustrował 21 miast i osad fabrycznych, a wśród nich: Sochaczew, Gostynin, Łęczycę, Łódź, Sieradz, Kalisz, Wieluń, Częstochowę

i Przedbórz. W raporcie z podróży, zatytułowanym: „Uwagi przy objeździe dróg, rzek i fabryk w r. 1825 w miesiącu wrześniu”, brak jest chronologicznych danych, pozwalających stwierdzić kiedy i na jak długo zatrzymał się Staszic w Łodzi. Każdej odwiedzonej miejscowości poświęcił Staszic w raporcie odpowiedni opis. Z rejonu łódzkiego w raporcie znajdują się relacje z takich miast jak: Aleksandrów, Konstantynów, Pabianice, Sieradz i Zgierz – wówczas szczęśliwy rywal, rozwijający się szybciej nawet niż sama Łódź.

„Zgierz – pisze Staszic – w roku 1823 miał tylko kilka domów żydowskich drewnianych z dziurawymi dachami i 20 chat mieszczańskich rolniczych, porozrzucanych bez porządku, bez bruku pełnych błota i nędzy; teraz nie ma znaku, gdzie dawne chaty stały, widzieć kilka długich szerokich ulic, dwa wielkie rynki, blisko trzysta porządných, po większej części murowanych i dachówką pokrytych domów, wiele z nich wznoszą się piętrami, wszystkie właścicieli kosztem wystawione, wszystkie zamieszkałe samymi fabrykantami, kupcami. Trzy tysiące wynosi ludność, 500 jest samych majstrów. Wyrabiają tu cienkiego sukna około 300.000, średniego 400.000 łokci. Tych wartość czyni sześć milionów złotych, które są w rocznym obiegu tej osady. Utworzenie się w przeciągu półtrzecia roku tak znacznego miasta z niczego, jest rezultatem słusznie zadziwiającym, a kto widział dawny, spotkawszy w tem mieście Zgierz nowy, ledwo w pierwszym zdziwieniu swem oczom dowierza. Zgierz ze wszystkich miast rękodzielniczych najmniej Rządu kosztował”. I dalej czytamy: „Ma z samego położenia w sobie zaród koncentrowania się tu wewnętrznego i zewnętrznego, a szczególnie rosyjskiego handlu suknam. Jakoż już tu zastałem znaczne zawiązki takowego handlu. Tu się zjeżdżają, tu mieszkają stała kwatera kupcy z miast prowincjonalnych. W Zgierzu znajduje się ten punkt, z którego szukający i zakupujący sukna w kilka godzin może zwiedzić największe nasze sukiennicze miasta Ozorków, Koło, Dąbie, Przodecz, Gostynin, Łęczycę, Aleksandrów, Konstantynów, Łódź, Pabianice itp. Taki jest tu naturalny popęd do wzrostu tego miasta. W tym celu niechaj mu rząd dopomaga i postępowanie ułatwia”. O Łodzi Staszic pisał tak:

„Łódź – małe, drewniane miasteczko rządowe, od dwóch lat na fabryki rozmaite przeznaczone. Położenie miejsca tego jest szczególniejsze z wielu względów, znajduje się z całą swoją rozległą okolicą pod obszernem i wyniosłym wzgórzem, z którego niezliczone trzyszcza źródła. Tych zbieg wód łatwo tak kierowany być może, iż prawie przy każdego fabrykanta mieszkaniu przebiegać mogą dla jego użytku strumienie. Jest to z natury przysposobione miejsce nie tylko dla fabryk sukiennych, ale szczególniejsze dla wszelkiego gatunku rękodzielni bawełnianych i lnianych. W tym celu cała rozległość posady tutejszej rozmiarzoną została na 500 placów, a przy każdym mórg na ogród. Nadto jest sto placów i półtora morga pola przy każdym, na osadę samych przadek, z obowiązkiem uprawiania lnu z rozdawanych nasion i wyprzedzania tegoż lnu. Już teraz znajduje się tu sukienników 31, a warsztatów 59, fabrykantów bawełnianych 27, a warsztatów 49, fabrykantów płócien 5, pończoszniczków kilku”. W raporcie następnie Staszic odnotował już obecność w Łodzi przedsiębiorców: Wendischa i Potempy oraz – jak pisze: „Zastałem tuż kilkunastu fabrykantów rozmaitych tkanek saskich, którzy z Warszawy od Maya sprowadzili się do Łodzi, bardzo sobie tę osadę chwalą, obiecując, że większa część z czeladzi fabryki Maya w Łodzi osiedzie”.

Z powyższych cytatów, wyjętych z raportu Staszica, można wnioskować o stosunku jaki łączył wizytatora z wizytowanymi przez niego miastami. O Łodzi pisze wprawdzie obszerniej, niż o Zgierzu, ale bez zbytniego entuzjazmu. Pisze o Łodzi więcej, bo relacjonuje efekty ogromnej, pięcioletniej pracy Rembielińskiego na rzecz tego miasta. Staszic, pomimo tego co zobaczył w Łodzi, jednak na centrum włókiennictwa polskiego typował, w tym samym raporcie, Zgierz (...”niechaj mu rząd dopomaga i postępowanie ułatwia”). Taka jest prawda.

Łódź, jak żadne inne miasto polskie, może powiązać dokładnie swój burzliwy rozwój z konkretną datą i nazwiskiem jednego i jedyne go człowieka. I nie jest to, jakby wynikało ze szczególnego sentymentu łódzian, Stanisław Staszic, któremu w tym mieście wybudowano pomnik w parku jego imienia i dodatkowo obdarzono go jeszcze ulicą. Sam Staszic ma tak wielkie zasługi dla kraju w dziedzinie finansów, budowy systemu dróg bitych, stworzenia polskiego gór-

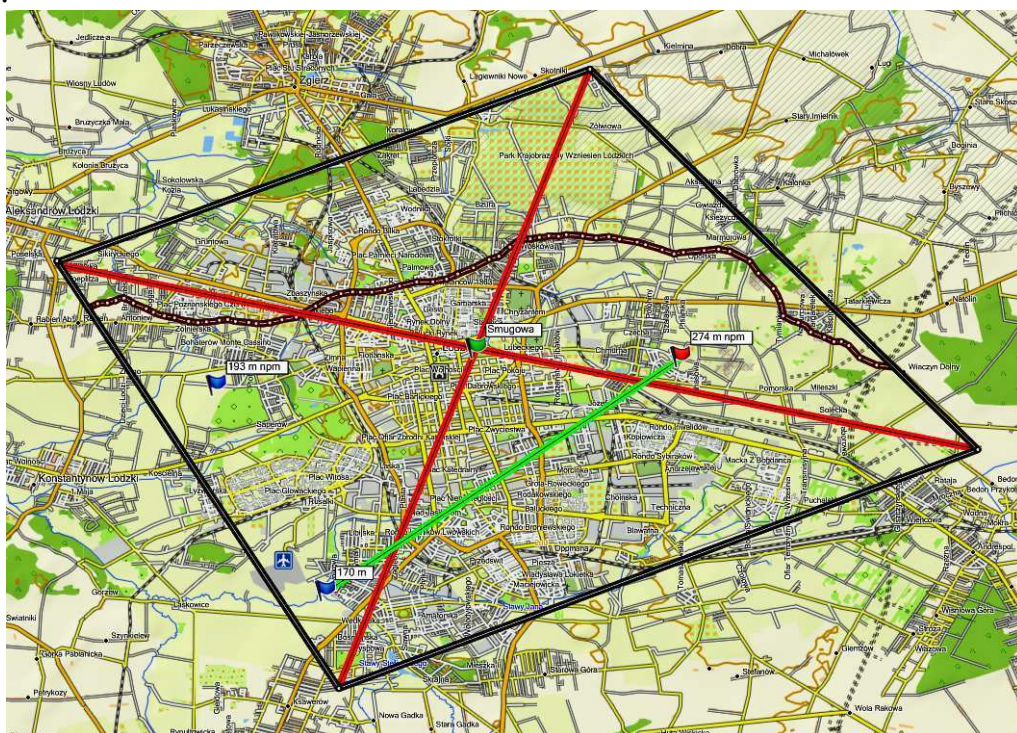
nictwa i hutnictwa, że nie trzeba mu przypisywać zasług innych ludzi. Tym człowiekiem był Rajmund Rembieliński, który położył kamień węgielny pod budowę wielkiej Łodzi przemysłowej. A jak wielka Łódź uhonorowała swego wielkiego twórcę? Niestety bardziej niż skromnie.

Jest w Łodzi ulica – a właściwie skromna uliczka o długości zaledwie 498 metrów, imieniem Rembielińskiego, która łączy Al. Politechniki z ulicą Inżynierską. To jest wszystko co miasto zrobiło dla Rembielińskiego. Nie został obdarowany parkiem, placem lub skwerem ani tytułem: „Honorowy Obywatel Miasta Łodzi”. Nie posiada również pomnika, chociaż dla Łodzi zrobił Rembieliński znacznie więcej niż Miś Uszatek, który jednak ma niewielki, stosownie do swojej wielkości, pomnik na Piotrkowskiej. Jest jednak w mieście jedno, jedyne miejsce, gdzie pamięta się o Rembielińskim i gdzie nazywa się go nawet „Ojcem chrzestnym Łodzi”. Tym miejscem jest Publiczne Gimnazjum Nr 10 przy ulicy Harcerskiej, któremu patronuje Rajmund Hiacynt Rembieliński. Refren hymnu tej szkoły brzmi:

*„Rajmund Rembieliński, jest przykładem, że
Można wiele zdziałać, gdy się tylko chce”.*

8. Trochę o hydrografii obszaru Łodzi

Obszary administracyjne dzisiejszej Łodzi daje się wpisać w prostokąt o wymiarach zbliżonych do kwadratu. Odległość pomiędzy najdalszym, na północ leżącym krańcem Lasu Łagiewnickiego w rejonie wsi Skotniki, a skrajnym punktem południowym znajdującym się w Rudzie Pabianickiej przy granicy z Nową Gawką, wynosi 20,1 km. W kierunku równoleżnikowym odległość wyznaczona przez skrajne punkty w rejonie ulicy Romanowskiej na zachodzie i koło Bedonia na wschodzie – to 22,3 km. Środek geometryczny „kwadratu” łódzkiego, o powierzchni 228 km kwadratowych, znajduje się w okolicy Dworca Północnego PKS przy ulicy Smugowej (Rys. 6.).



Rys. 6. „Kwadrat” Łódzki.

Przez północno wschodni rejon Łodzi przebiega krawędź Wzniesień Łódzkich, w pasie od Łagiewnik, poprzez Sikawę i Stoki, do Widzewa. Największą wysokość w granicach Łodzi wy-

noszącą 274 m. n.p.m. osiąga wzniesienie na Stokach u zbiegu ulic Krokiew i Halnej. Stąd teren opada stopniowo w kierunku zachodnim i znacznie gwałtowniej w kierunku południowo-zachodnim. Najniższy punkt na terenie Łodzi, o wysokości 170 m. n.p.m., znajduje się poniżej ulicy Odrzańskiej, niedaleko od ujścia Jasienia do Neru. Różnica wysokości między najwyższym i najniższym punktem miasta wynosi 104 metra na odcinku 11 kilometrów. Daje to średni spadek terenu o wartości 9,45 promila, co tłumaczy przyczyny wartości łódzkich rzeczek.

Przez Łódź przechodzi główny dział wodny pomiędzy dorzeczami Wisły i Odry (ciemnobrązowa linia na Rys. 6), który od wschodu, od ulicy Mileszki, biegnie w kierunku północno-zachodnim do ulicy Moskułiki, gdzie skręca na zachód i prowadzi dalej przez Julianów, Bałuty i Teofilów do zachodniej granicy miasta w rejon ulicy Rąbieńskiej. Rzeki płynące na północy (Bzura i jej dopływy) i wschodzie (dopływy Pilicy) od tego wododziału, należą do dorzecza Wisły. Środkowa i południowa część miasta prowadzi swoje wody w kierunku południowo-zachodnim do Neru i dalej przez Wartę do Odry.

Większość łódzkich rzek i strumieni brała początek – jak pisał Staszic: „pod obszernem i wyniosłem wzgórzem”, w strefie krawędziowej Wzniesień Łódzkich. W obrębie tej strefy, rzeki płynęły w głębokich dolinkach o stromych zboczach przypominających parowy. Ich bieg był tutaj żwawy w związku z dużym nachyleniem terenu. Na wysokości dzisiejszego śródmieścia doliny lekko się rozszerzały, a zbocza łagodniały, bieg rzeczek stawał się wyrównany, zaczynały pojawiać się pierwsze łąki i mokradła. W zachodniej strefie obniżen rzeki płynęły już leniwie pośród szerokich i spłaszczonych dolin, tworząc liczne meandry, a w czasie roztopów rozlewały się szeroko. Na zachodnich peryferiach Łodzi doliny znów się zwężały i pogłębiały. Układ sieci hydrograficznej obszaru Łodzi został podporządkowany głównemu kierunkowi nachylenia terenu z północno-wschodniego na południowo-zachodni. Zgodnie z tym kierunkiem płyną wszystkie rzeczki i strumienie zasilające Ner, a mianowicie, wymieniając od północy: Bałutka, Łódka, Karolewka, Jasień, Augustówka i Olechówka.

W wieku XIX i XX, w okresie budowy Łodzi przemysłowej, dokonywano ciągłych niwelacji terenu, obniżano pagórki, zasypywano liczne doliny, mokradła i rozlewiska, zabrukowywano, asfaltowano i betonowano ulice, place i podwórza. Liczne, krótkie ciek i strumienie, które kiedyś gęstymi żyłkami nacinały pofałdowany teren, zniknęły bez śladu, inne skróciły swój bieg lub wyschły.

Dziś przez Łódź przepływa 18 rzeczek (Rys. 7.) posiadających własne, stare nazwy, a łączna ich długość w granicach miasta wynosi około 126 km, w tym połowa w systemie kanalizacji miejskiej.



Rys. 7. Współczesna sieć rzeczna obszaru Łodzi.

Żadna z tych rzek nie odgrywa w życiu miasta większej roli, poza funkcją naturalnych cieków odprowadzających wody deszczowe, a niekiedy także nadmiar ścieków miejskich. W gęsto zabudowanych rejonach miasta zostały ujęte w kryte kanały i znikły pod powierzchnią ulic. Pora zapytać: czy są to w ogóle rzeki? Zaczniemy do definicji:

„rzeka to naturalny, powierzchniowy ciek wodny stały lub okresowy, większy od strugi, strumienia i potoku, płynący w łózysku i dolinie wyżłobionej przez erozję”. Są jeszcze umowne kryteria, zgodnie z którymi, rzeką nazywa się ciek odprowadzający wodę z dorzecza o określonej wielkości. W Polsce przyjmuje się, że rzekę stanowi ciek wodny o powierzchni dorzecza powyżej 100 km kw. w regionach górskich i ponad 200 km kw. na terenie nizinnym.

Z zestawienia wynika (Rys. 8.), że te warunki spełniają Ner i Bzura, a pozostałym rzekom daleko brakuje do wymaganego kryterium. Trzeba niestety stwierdzić jasno, że w granicach administracyjnych Łodzi, poza odcinkami Neru i Bzury, nie ma rzek. Dlaczego zatem nazwa „rzeka” jest uparcie używana wobec łódzkich strumyków?

Nazwa rzeki	Powierzchnia zlewni w km ²	Długość rzeki w km		
		Całkowita od źródeł do ujścia	W tym na obszarze Łodzi	
			Ogółem	W tym w systemie kanalizacji miejskiej
Zlewnia Odry				
Ner	1823,0	134,0	22,5	11,0
Gadka - dopływ Neru	12,0	4,7	1,3	-
Jasieniec - dopływ Neru	23,6	8,4	3,8	-
Dobrzyńka - dopływ Neru	132,1	25,0	2,1	-
Łódka - dopływ Neru	47,9	20,0	15,6	11,6
Bałutka - dopływ Łódki	9,0	7,5	7,5	7,5
Jasień - dopływ Neru	79,5	12,7	12,7	12,1
Olechówka - dopływ Jasienia	37,4	12,5	12,5	2,0
Augustówka - dopływ Olechówki	4,3	2,0	2,0	2,0
Karolewka - dopływ Jasienia	4,7	2,9	2,9	2,9
Razem	x	x	82,9	49,1
Zlewnia Wisły				
Bzura	7644,0	168,5	6,5	-
Łagiewniczanka - dopływ Bzury	11,0	4,0	4,0	-
Sokołówka - dopływ Bzury	44,5	13,3	13,0	4,6
Brzoza - dopływ Sokołówki	5,2	2,1	2,1	2,1
Wrząca - dopływ Sokołówki	8,3	6,2	4,6	-
Aniołówka - dopływ Sokołówki	15,9	3,0	3,0	3,0
Zimna Woda - dopływ Aniołówki	12,6	4,2	4,2	-
Miazga - dopływ Wolbórki - Pilicy	132,2	29,0	5,3	4,6
Razem	x	x	42,7	14,3
Ogółem zlewnia Odry i zlewnia Wisły	x	x	125,6	63,4

Rys. 8. Zestawienie rzek płynących na obszarze Łodzi.

Jedną z przyczyn jest tradycja. Te rzeczki stanowiły kiedyś powód powstania nad nimi wiosek, które później włączono w granice miasta. Dla ówczesnych osadników wiejskich te strumienie, bogate wówczas w wodę, były niewątpliwie rzekami, umożliwiającymi im egzystencję. O związkach tych wsi z rzekami, świadczą ponadto nazwy rzek: Olechówka – bo Olechów, Karolewka – bo Karolew, Bałutka – bo Bałuty itd. Drugą przyczyną, bardziej współczesną, jest celowe utrzymywanie ich klasyfikacji w katastrach wodnych jako rzeki po to, żeby uzasadnić ich podległość przepisom o ochronie wód. Taki stan rzeczy wymusza ich zachowanie w stanie naturalnym i zapobiega ostatecznej zamianie w kanały. Przez Łódź nie płynie żadna duża rzeka, a więc te małe rzeczki pełnią bardzo ważne i złożone funkcje ekologiczne. Między innymi, dzięki tym małym dzielnym rzeczkom, nie grożą w Łodzi wielkie powodzie.

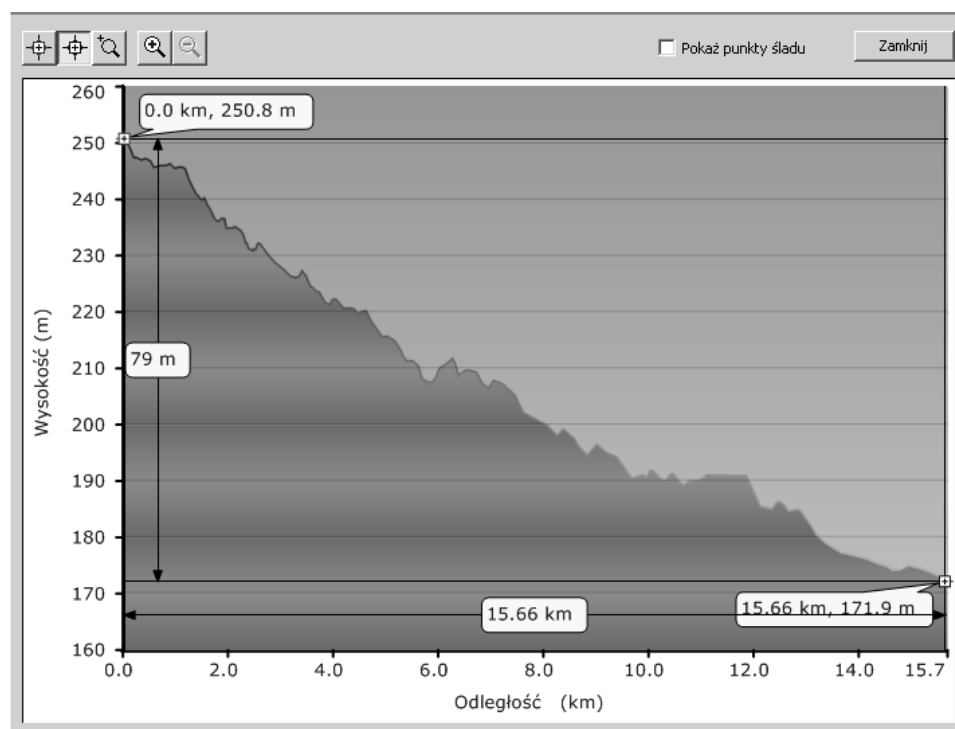
Miasto rozbudowywało się na terenach stanowiących obszary źródłowe dwóch średnich rzek nizinnych: Bzury i Neru, a także ich kilkunastu dopływów, małych rzek, strug i strumieni, biorących także tu swój początek. Obie te „prawdziwe rzeki” płyną, w swoich górnych odcinkach, w dzisiejszych granicach miasta, a więc możemy obecnie mówić o Łodzi leżącej nad Bzurą i Nerem.

W roku 1820, kiedy Rembieliński wizytował Łódź, Bzura płynęła w odległości 5 km, a Ner w odległości 8 km od Starego Rynku i dlatego te rzeki nie mogły być uwzględnione w jego planach. Znajdowały się za daleko od centrum ówczesnej Łodzi, a dominującą rolę w początkowej, rękodzielniczej fazie rozwoju Łodzi nowoczesnej, odegrały dwie inne rzeki: Łódka i Jasień.

9. Rzeka Łódka

Określenie miejsca pierwotnych źródeł łódzkich rzek i strumieni, nie jest sprawą prostą. Najstarsze mapy topograficzne z końca XVIII wieku są dla tego celu za mało dokładne. Natomiast najwcześniejsze plany pochodzą w większości z okresu, gdy na skutek wycięcia lasów, sieć rzeczna obszaru Łodzi uległa już znacznemu zubożeniu.

Współcześnie rzeka bierze początek na przepuście drogowym pod ulicą Brzezińską na wysokości skrzyżowania z ulicą Giewont. Koryto rzeki początkowo biegnie w kierunku ulicy Zjazdowej przybierając kształt bruzdy, później rowu, a następnie skręca na zachód i prowadzi poniżej ulicy Beskidzkiej do przecięcia z torami kolejowymi (odcinek Widzew – Zgierz). W odcinku przechodzącym pod ulicą Strykowską płynie w kanale krytym, wybudowanym w 1931 roku, a w odcinku pod ulicą Wojska Polskiego również w kanale krytym wybudowanym w 1967 roku. Poniżej Akademii Sztuk Pięknych Łódka tworzy malownicze meandry i płynie dalej przez Park Ocalałych w kierunku ulicy Źródłowej. Stąd, na długości około 5,3 km rzeka ujęta jest w kryty kanał, włączony na tym odcinku w miejski system kanalizacji i przyjmuje ścieki z pięciu przelewów burzowych. Ten kryty kanał prowadzi pod Parkiem Helenów i Parkiem Staromiejskim, pod terenem Manufaktury i pod ulicą Drewnowską na zachód do Parku im. Józefa Piłsudskiego. Od wylotu krytego kanału przy ulicy Orzechowej, Łódka płynie otwartym uregulowanym korytem i na terenie tego parku dopływa do niej Bałuka, tworząc malownicze połączenie dwóch głębokich rynien. Następnie rzeka płynie przez Brus do granicy miasta i dalej przez Konstantynów, gdzie wpada do Neru. Jej całkowita długość od źródeł do ujścia wynosi 20 km, z czego w granicach Łodzi – 15,6 km. Na tym odcinku Łódka obniża poziom o 79 m, co daje średni spadek dna koryta rzeki 5,06 promila (Rys. 9). W górnym biegu rzeki, aż do miejsca przecięcia z ulicą Nowomiejską, Łódka osiąga średni spadek wynoszący 7,04 promila. Czy to jest duży czy mały spadek?



Rys. 9. Profil spadku koryta Łódki.

W Polsce wprowadzono następujący podział cieków: cieki górskie o spadku powyżej 5 promili, cieki wyżynne o spadku 1-5 promili i cieki nizinne o spadku poniżej 0,5 promila. Wniosek jest zaskakujący. Przyjmując tylko to kryterium należałoby stwierdzić, że rzeka Łódka w granicach administracyjnych Łodzi jest ciekim górskim. Trudno w to uwierzyć ponieważ dzisiejsze wodostany rzeki i natężenie przepływu wody, zupełnie tego nie potwierdzają. W przeszłości te wielkości musiały być większe, jeżeli w okresie istnienia Starego Miasta, działały na Łódce młyny wodne, które wymagały od rzeki odpowiedniej siły motorycznej niezbędnej do ich napędu.

Pierwszy młyn, istniejący jeszcze podczas wizytacji Rembielińskiego, zwany Grobelnym, przerobiony później na folusz, stał nad stawem przy trakcie piotrkowskim. Drugi znajdował się w lesie na zachód od miasteczka i od nazwiska właściciela przyjął nazwę Mania. Od śmierci właściciela w roku 1790, młyn stał pusty. W okresie kiedy zaczynał rozwijać się przemysł włókienniczy, władze miejskie przebudowały młyn Mania na folusz i oddały go w dzierżawę fabrykantowi zgierskiemu Gustawowi Zachertowi. W 1858 roku Maurycy Zand wybudował tu przedziałnię wełny – późniejsza Lenora.

Pierwszy zakład produkcyjny w Nowym Mieście, bezpośrednio związany z rzeką Łódką, powstał w roku 1823. Była to farbiarnia sukna Karola Saengera, wybudowana w pobliżu istniejącego jeszcze wówczas stawu staromiejskiego. Saenger utrwalił się w historii jako pierwszy „kolonizator” Łodzi przemysłowej. Ponieważ dla swojej farbiarni potrzebował sukna, zajął się werbunkiem i w krótkim czasie sprowadził do Łodzi cudzoziemskich rzemieślników, tkaczy sukna. W oparciu o wody z Łódki szybko ruszyła produkcja i farbiarnia w latach 1824-1830 wykańczała już średnio 5000 postawów sukna rocznie. Jednocześnie wypuszczała do Łódki pierwsze kolorowe ścieki.

W 1824 roku w Nowym Mieście, w dolinie Łódki, wybudowano miejską rzeźnię, a w 1826 roku Saenger zbudował, obok farbiarni na sąsiednim placu, browar, o którego powstanie zabiegał usilnie Rembieliński, widząc w nim magnes przyciągający rzemieślników niemieckich, dla których piwo było równie ważne jak chleb. Nieco później powstał jeszcze jeden browar w pobliżu Łódki, przy ulicy Zachodniej, na miejscu późniejszego pałacu Poznańskich. Nie przetrwał on jednak nawet do połowy XIX wieku.

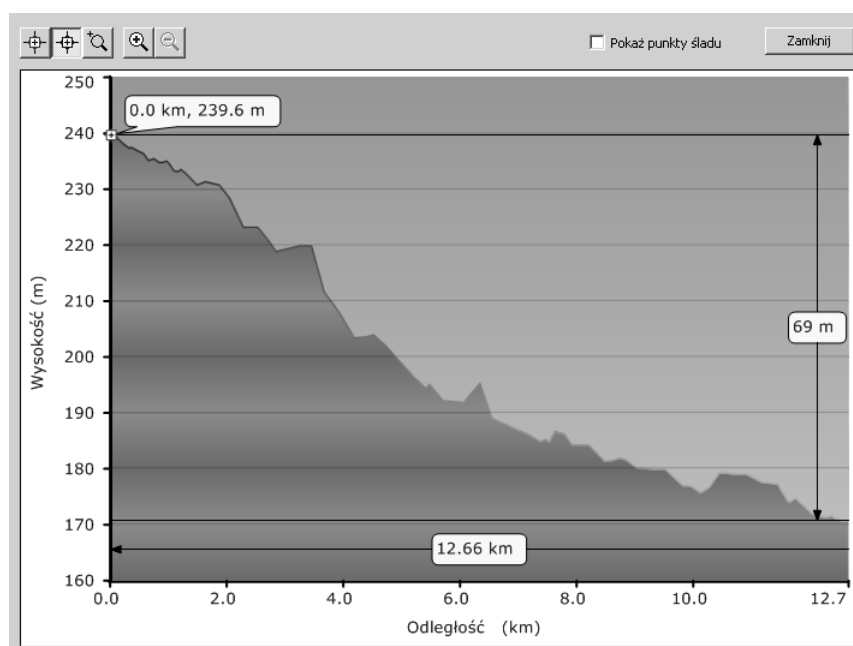
Browary, rzeźnia, farbiarnia Saengera, przędzalnia na Mani, obok rodzinnych warsztatów sukienniczych – były jedynymi przedsięwzięciami produkcyjnymi związanymi z rzeką Łódką w pierwszych latach Łodzi przemysłowej. Łódzka osada sukiennicza była niewielka (184 działki budowlane rozmieszczone w kwadracie 564 x 480 m), powstała nad Łódką i powiązanie jej z tą rzeką było oczywiste. Jednakże już od początku powstawania Łodzi przemysłowej dla celów produkcyjnych wybrano drugą rzekę – Jasień. Miał czystsza wodę, większe spadki i większe wodostany niż Łódka, a ponadto od wieków istniał na nim i jego dopływach cały system spiętrzeń i młynów, które można było łatwo adoptować dla przemysłu. Poza tym, odpadała konieczność wykupu terenów leżących wzdłuż Łódki, a należących do mieszczan staromiejskich. Dlatego kolejne zakłady przemysłowe budowano nad Łódką dopiero w drugiej połowie XIX wieku.

10. Rzeka Jasień

Na wstępie trzeba wyjaśnić, że Jasień jest rodzaju męskiego: ten Jasień, a nie ta Jasień, o czym najlepiej świadczą istniejące w Łodzi ulica Nad Jasieniem i Park nad Jasieniem.

Cały bieg Jasienia mieści się w obecnych granicach miasta, a początek rzeka bierze u wylotu kanału deszczowego z ulicy Giewont poniżej ulicy Pomorskiej. Półtora kilometra niżej Jasień płynie w krytym kanale pod ulicami: Rokicińską, Bobrową i Sobolową do Parku Widzewskiego, gdzie przechodzi w koryto otwarte tworząc staw widokowy. Kolejny staw rzeka tworzy w Parku nad Jasieniem, a następny pomiędzy ulicami Śmigłego Rydza i Przędzalnianą, gdzie znajduje się obszerny staw widokowy o powierzchni 3,5 hektara służący także do wędkowania. Od Przędzalnianej do ulicy Pięknej, na długości 2,8 km, Jasień stanowi ponownie kanał kryty prowadzący do przecięcia z ulicami: Kilińskiego, Milionową, Piotrkowską i Wólczańską. Po drodze tworzy jeszcze w Parku im. Wł. Reymonta duży staw widokowy, w którego wodzie pięknie odbijają się zabudowania tzw. Białej Fabryki Ludwika Geyera. Staw ten jest świadkiem początków wielkoprzemysłowego rozwoju włókiennictwa Łodzi. Od ulicy Pięknej do ujścia do Neru, poniżej ulicy Zatokowej, rzeka płynie otwartym, umocnionym korytem, przyjmując po drodze dopływy: Karolewkę oraz Olechówkę. Po innych dopływach, jak Dąbrówka czy Lamus pozostały obecnie jedynie wyraźne zarzysy dolin.

Długość rzeki wynosi 12,6 km i na tym odcinku Jasień obniża poziom o 69 m, co daje średni spadek 5,48 promili (Rys. 10.).



Rys. 10. Profil spadku koryta Jasienia.

W górnym biegu, od przecięcia z ulicą Rokicińską do ulicy Kilińskiego, Jasień posiada średni spadek wynoszący 9,71 promili i podobnie jak Łódka prowadził w przeszłości stosunkowo dużo wody, skoro już w średniowieczu istniało na nim kilka młynów. Na trzy i półkilometrowym odcinku rzeki od źródeł, ten duży spadek i poziom wód zapewniał pracę aż czterech następujących młynów: Araszat, Wójtowski, Księży Młyn i Kulam. Szczególnie zasobny w liczne źródła i strumienie o znacznych spadkach był teren, który do dzisiaj zachował ich ślad w nazwach Park Źródliska i Wodny Rynek, należący do młyna wodnego Lamus.

W 1824 roku władze miasta przystąpiły do budowy najważniejszego obiektu rodzącego się przemysłu lnianego. Zakład składał się z bielnika, krochmalarni, folusza i magła mających wykańczać tkaniny dostarczane przez samodzielnych tkaczy. Urządzono go na gruntach osady rządowej Kulam, wykorzystując budynki i resztki urządzeń spiętrzających wodę, pozostałe po zniszczonym dawniej młynie i tartaku. W roku 1828 dzierżawcą tego zakładu został Tytus Kopisch – przybyły ze Śląska kapitalista i fachowiec lniański, - który w krótkim czasie rozszerzył przydzielony teren do blisko 50 ha, w czworokącie ulic: Piotrkowskiej – Brzeźnej – Widzewskiej (Kilińskiego) - Emilii (Tymienieckiego).

Jeszcze większy teren uzyskał w roku 1824 Krystian Fryderyk Wendisch, który na zasadzie wieczystej dzierżawy otrzymał cztery rozległe posiadłości wodno-fabryczne: Lamus, Wójtowski Młyn, Księży Młyn i Araszat, położone powyżej przędzalni Kopischa. Posiadłości te ciągnęły się na długości ponad 2 km powyżej ulicy Widzewskiej w kierunku źródeł Jasienia.

Poniżej zakładów Kopischa, wzdłuż Jasienia, po roku 1825 powstały: drukarnia tkanin bawełnianych Potempy, farbiarnia czerwieni tureckiej Langego i zakład bawełniany Geyera. Drukarnia stanęła po północnej stronie stawu przy ulicy Piotrkowskiej, a farbiarnia w rejonie ulicy Czerwonej. Geyer zajmował początkowo tylko plac po południowej stronie stawu, lecz później objął teren należący do Potempy i wystawił na nim swoją słynną, istniejącą do dzisiaj, Białą Fabrykę.

W roku 1842 Traugott Grohmann, pochodzący z Saksonii, po śmierci Wendischa otrzymał w rejonie ulicy Targowej w wieczystą dzierżawę posiadłość fabryczną Młyn Lamus, gdzie w dwa lata później uruchomił przędzalnię i tkalnię bawełny.

11. Dalsze losy Łódki i Jasienia

W początkowym okresie uprzemysłowienia Łodzi, wszystkie powstałe fabryki włókiennicze wykorzystywały wody Łódki i Jasienia do celów produkcyjnych. Woda nie tylko napędzała maszyny, ale także służyła do celów technologicznych w procesach bielenia, farbowania, krochmalenia, płukania i prania. W ciągu niewielu lat funkcja tych rzek zmieniła się radykalnie, bowiem główną siłą napędową w przemyśle włókienniczym Łodzi stawała się maszyna parowa. Pierwszy zastosował ją w roku 1839 Geyer a następnie Grohmann w roku 1854. Natomiast w fabryce Scheiblera rzeka Jasień nie stanowiła już źródła energii dla napędu maszyn.

Karol Wilhelm Scheibler, wykształcony włókiennik, przybyły do Królestwa Polskiego z Nadrenii, otrzymał od miasta bezpłatnie w roku 1853, południowo-zachodnią część Parku Źródliska. Postawił tu dom mieszkalny, przędzalnię bawełny, a później tkalnię i wykończalnię. W ciągu kilku lat Scheibler przejął wiele upadających zakładów, zajął nowe tereny przy ulicach Kilińskiego i Tymienieckiego oraz na Księżym Młynie. Jego fabryki stały się największymi zakładami włókienniczymi w Królestwie Polskim i w Rosji, dając w Łodzi początek produkcji wielkoprzemysłowej.

W drugiej połowie XIX wieku wyczerpały się nad Jasieniem wolne tereny w strefie dawnych posiadłości wodno-fabrycznych i dlatego też powrócono do budowy zakładów przemysłowych nad Łódką. W roku 1863, Robert Biedermann, na terenie 14 hektarów rozciągających się po obu stronach Łódki, przy ulicy Kilińskiego i Smugowej, założył wielką farbiarnię przędzy oraz tkanin wełnianych i bawełnianych, a w 15 lat później uruchomił apreturę flaneli, kaszmirów oraz

pluszu. W latach 90-tych XIX wieku, Biedermann założył także przędzalnię i tkalnię bawełny. Jego fabryki rozciągały się wokół ulic: Kilińskiego, Franciszkańskiej, Smugowej i Północnej.

W roku 1867, przybyły z Saksonii drukarz perkalu, Karol Anstadt, wybudował nad Łódką, za zakładami Biedermanna, wzdłuż ulicy Północnej i Pomorskiej, browar, wytwórnię kwasu węglowego i fabrykę słoju.

Dynamiczny rozwój produkcji wielkoprzemysłowej miał jednak ujemne następstwa. Sławione przez pierwszych kolonistów dla swej czystości łódzkie rzeki, stawały się - w miarę tego rozwoju - cuchnącymi strugami, zbierającymi wody z otwartych ścieków ulicznych i przemysłowych. Króla bawełny, Scheiblera, Jasień interesował tylko jako odbiornik ścieków. Poczynał więc sobie z nim w sposób bezceremonialny bezpośrednio kierując ścieki fabryczne do rzeki. Podobnie czynili kolejni przedsiębiorcy, tacy jak: Kunitzer, Heinzel, Steigert, Silberstein i John, którzy lokowali swoje fabryki w okolicach Jasienia. Ciężki cios Łódce zadał w latach 1872-90 Izrael Poznański, który założył w dolinie rzeki na terenie pomiędzy ulicami Ogrodową, Zachodnią i Drewnowską, ogromny, drugi co do wielkości w Łodzi, kompleks bawełniany.

Był jednak jeden wyjątek. Anstadt był jedynym z wielkich przemysłowców, który zachował fragment piękna natury rzeki Łódki. W roku 1885 synowie Anstadta utworzyli, przeznaczony dla wytwornej publiczności, wspaniały park „Helenów”, do którego wstęp był płatny. Znajdowały się tutaj sztuczne grotty, muszla koncertowa, boisko sportowe, wypiełgnowane aleje, restauracja, a przede wszystkim malownicze stawy w głębokich, naturalnych dolinach, powstałe ze spiętrzenia czystych tu jeszcze wód górnego biegu rzeki. W roku 1895 na terenie parku miała miejsce I Wystawa Przemysłowa pokazująca dorobek łódzkiego rzemiosła i przemysłu. Park i stawy przetrwały do II wojny światowej.

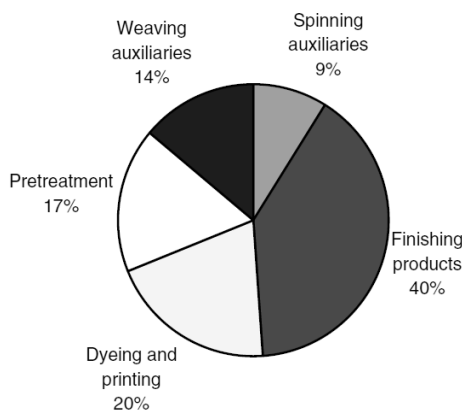
12. Literatura

1. Biezanowski W. „Łódka i inne rzeki łódzkie”, Łódź, 2003.
2. Kędzierski D. „Ulice Łodzi”, Łódź, 2009.
3. Kusiński J., Bonisławski R., Janik M. „Księga fabryk Łodzi”, Łódź, 2009.
4. Machejek A. „Imperium rodziny Poznańskich w Łodzi”, Łódź, 2010.
5. Wydawnictwo Akt Dawnych, „Rocznik Łódzki”, Tom I, 1928, Tom II, 1931, Tom III, 1933.
6. Rosin R. i inni. „Łódź, Dzieje miasta”, Tom I, PWN, 1988.
7. Skrzydło L. „Rody fabrykanckie”, Tom I i II, Łódź, 2000.

Nowoczesne sposoby funkcjonalizacji wyrobów włókienniczych

Dominujące wykończenia chemiczne

Poniższy diagram przedstawia udziały procentowe produktów chemicznych używanych na różnych etapach przerobu włókien.



Nietrudno dostrzec, że środki do wykończenia stanowią prawie połowę wszystkich środków chemicznych używanych we włókiennictwie. Świadczy to o dominującej roli wykończenia w procesach chemicznej obróbki włókien.

W tej grupie środków największy udział mają środki do:

- zmiękczenia (20%),
- wykończenia wodoodpornego (15,2%),
- wykończenia niepalnego (13,9%),
- powlekania i laminowania (13,8%),
- wykończenia przeciwniotliwego i kurczliwego (7,8%),
- usztywniania (7%),
- wykończenia antymikrobowego i przeciwinsektowego (1,9%),
- wykończenia antystatycznego i antypilingowego (1,8%),
- wykończenia antypoślizgowego (1,2%),
- innych wykończeń (17,4%).

Dla wyrobów z włókien chemicznych a właśnie one dominują we współczesnych wyrobach włókienniczych, zmiękczenie (wykończenie zmiękczące) jest jedną z najważniejszych operacji wykończalniczych. Dzięki niemu wyrób może uzyskać przyjemny, miękki chwyt, puszystość, lepszą gładkość, sprężystość, układalność i giętkość. Chwyt wyrobu jest subiektywnym uczuciem odczuwanym przez skórę gdy wyrób jest dotykany palcami i delikatnie ściskany. Postrzeganie miękkości wyrobów włókienniczych jest kombinacją kilku wymiernych fizycznych zjawisk, takich jak elastyczność, ściśliwość i gładkość. Podczas przerobu wyroby mogą stać się bardziej kruche, szorstkie ponieważ usuwane są preparacje przędzalnicze włókien. Wykończenie

zmiękczacami pozwala przezwyciężyć niedobór tego typu substancji, a nawet poprawić elastyczność wyrobu w stosunku do wyjściowego materiału. Poprawie też ulegają właściwości antystatyczne i szwalność oraz odczucie pełnego chwytu. Obserwowanymi niekiedy wadami zmiękczaczy jest spadek wytrzymałości na ścieranie, zażółcenie białych wyrobów, zmiana odcienia wybarwionych materiałów i poślizgu wyrobu.

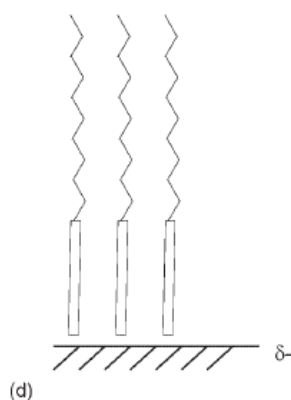
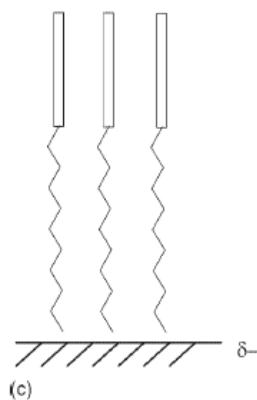
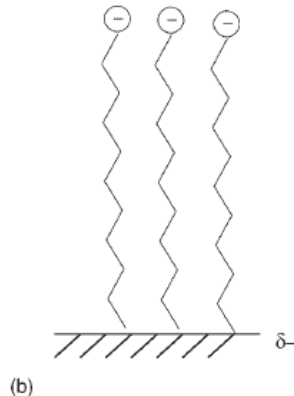
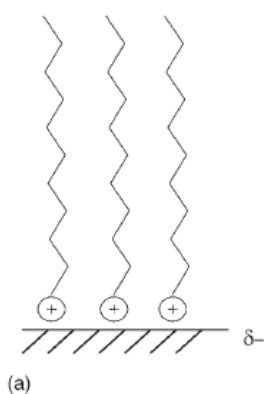
W zależności od jonowości cząsteczki zmiękczacza mamy do czynienia ze zmiękczacza-
mi:

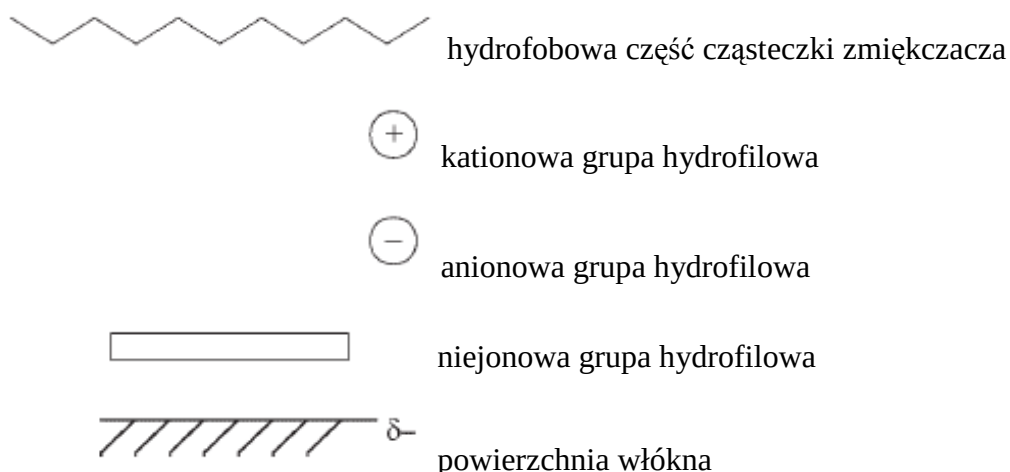
- kationowymi,
- anionowymi,
- niejonowymi,
- amfoterycznymi.

Większość zmiękczaczy, a dokładniej ich cząsteczki składają się z części hydrofobowych i hydrofilowych. Działają one na powierzchni włókna a ich orientacja zależy od jonowego charakteru zmiękczacza i hydrofobowości lub hydrofilowości powierzchni wyrobu.

Zmiękczacze kationowe zorientowane są dodatnio naładowaną grupą w kierunku ujemnie naładowanych włókien (potencjał zeta), tworząc zmodyfikowaną powierzchnię hydrofobową. Długie łańcuchy węglowe zapewniają doskonałe charakterystyczne zmiękczenie.

Anionowe środki zmięczające, są zorientowane odwrotnie. Ujemna grupa cząsteczki odpychana jest od ujemnie naładowanej powierzchni wyrobu. Prowadzi to do zwiększenia hydrofilowości, ale efekt zmięczający jest słabszy niż kationowych środków zmięczających. Orientacja zmiękczaczy niejonowych zależy od rodzaju włókien. Powierzchnie hydrofilowe „przyciągają” hydrofilowe grupy zmiękczacza, a hydrofobowe współdziałają z hydrofobowymi grupami cząsteczki zmiękczacza.

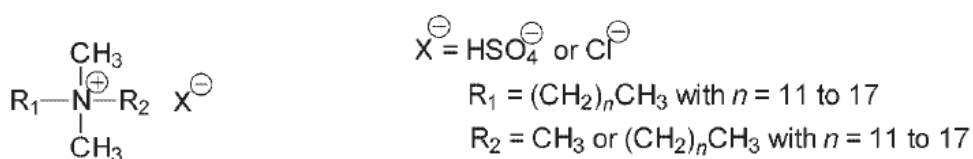




Rys. 1. Schemat zmiękczenia. Orientacja środków zmiękczących na powierzchni włókien.
 (a) kationowy środek zmiękczący,
 (b) anionowy środek zmiękczący,
 niejonowy środek zmiękczący na: (c) hydrofobowej, (d) hydrofilowej powierzchni włókien.

Zmiękczacze kationowe

Najbardziej typowe zmiękczacze kationowe to:
Czwartorzędowe sole amoniowe,



Sole aminowe,



R_1 - długi łańcuch alkilowy

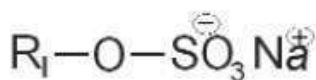
Pochodne imidazoliny,



Mogą być stosowane do wszystkich rodzajów włókien metodą wyczerpywania z kąpieli. Tworzą zmodyfikowaną hydrofobową powierzchnię przez co wyrób uzyskuje doskonały efekt zmiękczenia. Są one odporne na pranie, ale w wysokiej temperaturze mogą powodować zażółcenie wyrobu. Obniżają trwałości wybarwień na światło i zazwyczaj nie są zgodne z anionowymi środkami (wytrącanie nierozpuszczalnych produktów). Ekologiczne wady to toksyczność dla ryb, ale z drugiej strony są łatwe do usunięcia ze ścieków.

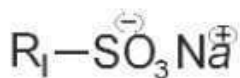
Zmiękczacze anionowe

Typowe środki anionowe to sole alkilosiarczanowe i alkilosulfonowe. Nie posiadają tak wybitnych zdolności zmiękczających jak zmiękczacze kationowe, ale mają dobre własności hydrofilowe. Mogą być używane razem z wybielaczami optycznymi. Są często stosowane do specjalnych tekstyliów medycznych. Posiadają dobre właściwości antyelektrostatyczne, ale są łatwo wymywalne.



$R_1 =$ Long alkyl chain

Alkylsulfate salt

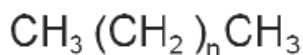


$R_1 =$ Long alkyl chain

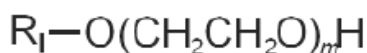
Alkylsulfonate salt

Zmiękczacze niejonowe

Zmiękczacze niejonowe to przeważnie etoksylowane alkohole, kwasy karboksylowe, a także estry, amidy lub aminy. Są to środki powierzchniowoczynne często stosowane, jako środki antystatyczne, ale także, jako środki zmiękczające o dużej hydrofilowości. Są odporne na ekstremalne pH, ale nie są odporne na czyszczenie chemiczne.



Polyethylene



$R_1 =$ Long alkyl chain

Ethoxylated fatty alcohol



$R_4 = (CH_2)_n CH_3$

Ethoxylated fatty acid

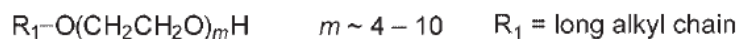
Zmiękczacze amfoteryczne

Zmiękczacze należące do tej grupy charakteryzują się dobrymi właściwościami zmiękczającymi i bardzo dobrymi właściwościami antyelektrostatycznymi (ze względu na silny charakter jonowy). Posiadają zdecydowanie słabsze odporności na pranie. Stwarzają mniejsze problemy ekologiczne niż podobne produkty kationowe.

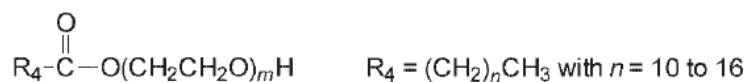
Polyethylene



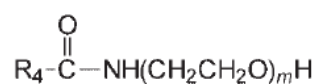
Ethoxylated fatty alcohol



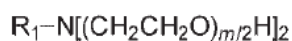
Ethoxylated fatty acid



Ethoxylated fatty amide



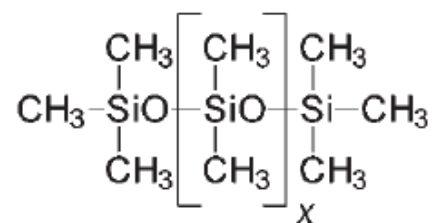
Ethoxylated fatty amine (cationic at pH < 7)



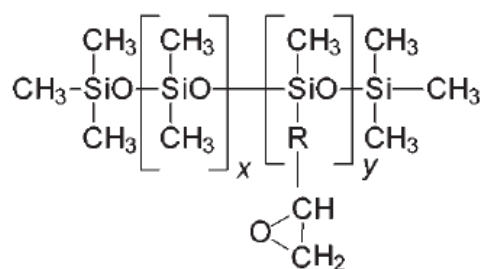
Zmiękczacze silikonowe

Zapewniają wyrobom wysoką zmiękczalność, wysoki poślizg, dobrą elastyczność, odporność na pranie, ścieranie i rozdarcie. Mogą tworzyć na powierzchni wyrobu film o charakterze silnie hydrofilowym, a także hydrofobowym.

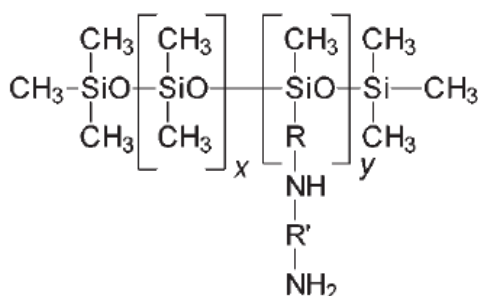
Polydimethylsiloxane



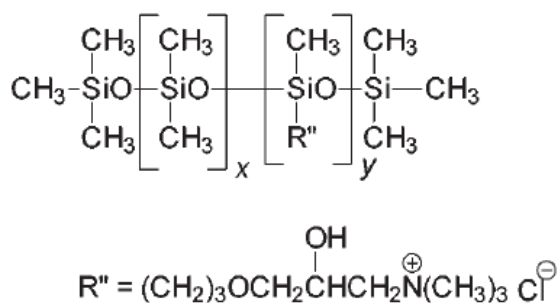
Epoxy functional silicone softener



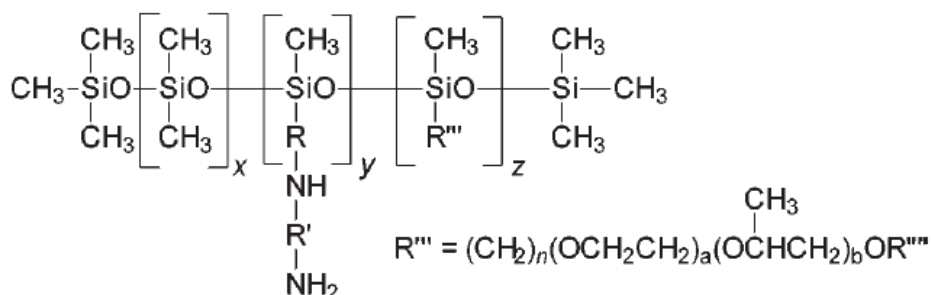
Amino functional silicone softener



Cationic silicone softener



Hydrophilic silicone softener



Niezależnie od rodzaju wprowadzonego na powierzchnię włókna rodzaju zmiękczacza, musimy zdawać sobie sprawę z obniżenia trwałości wybarwionego materiału. Szczególnie jest to niebezpieczne w przypadku nadmiaru zmiękczaczy silikonowych. Powinna zatem obowiązywać zasada: jak najmniej zmiękczacza, tylko tyle aby zadowolić odbiorcę.

To dominujące wykończenie należy do grupy wykończeń poprawiających estetykę wyrobu.

Richard Tarwacki
Zenon Grabarczyk

OLEA POLSKA Sp. z o.o.

KOSMETOTEKSTYLIA

Innego typu, jakby z przeciwległego końca całej grupy wykończeń, są nowoczesne wykończenia, dla których surowiec włókienniczy jest tylko swoistym nośnikiem, na którym egzystują różnego typu związki chemiczne zapewniające nową funkcjonalność wyrobu.

W ubiegłym roku przedstawiliśmy nowoczesne wykończenia firmy „DEVAN” dla „kultury sportowej”, a w tym roku równie interesujące wykończenie też belgijskiej, firmy „RBC”.



OLEA our partner for POLAND

Microcapsules cosmetics

USTROŃ PAŹDZIERNIK 2011

Our team RBC

Yann BALGUERIE Prezes Grupy RBC BLONDEL
Françoise BASUYAUX Kierownik ds. Jakości RBC BLONDEL
Patrick BENOIST Sales Manager

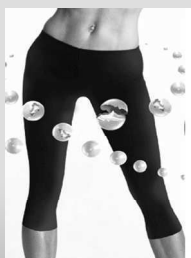
Ani Kosmetyk, ani Tkanina to kosmetotekstylia

Cosmetotextile [kosmetotekstylia] jest produktem wykonanym z materiału, zawierającym substancję lub preparat, który ma być uwalniany w sposób długotrwały w różnych partiach powierzchni ciała, w tym oczywiście na naskórek, włosy i genitalia zewnętrzne i służy do oczyszczenia tych partii, perfumowania, zmiany wyglądu, jak również pomaga w utrzymaniu ich w odpowiednim stanie lub poprawieniu naturalnego zapachu”

BNITH, listopad 2007

Kwiecień 2009

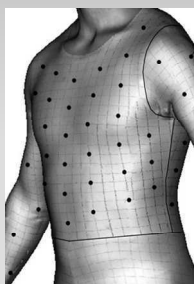
Kilka przykładów



Kwiecień 2009

Kosmetotekstylija lub Inteligentny Materiał?

Różnica tkwi w samym stwierdzeniu



**Nie wystarczy, aby materiał był miękki w dotyku... (materiał)
Powinien sprawiać, żeby skóra była bardziej delikatna...
(kosmetyk)**

Avril 2009

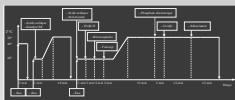
Kontekst ustawowy

«Podręcznik zastosowania dla Dyrektywy Europejskiej 76/768/EWG dotyczącej produktów kosmetycznych» zawiera informację, iż Komisja Europejska uznawać będzie część kosmetyczną produktu cosmetotextile jako kosmetyk.

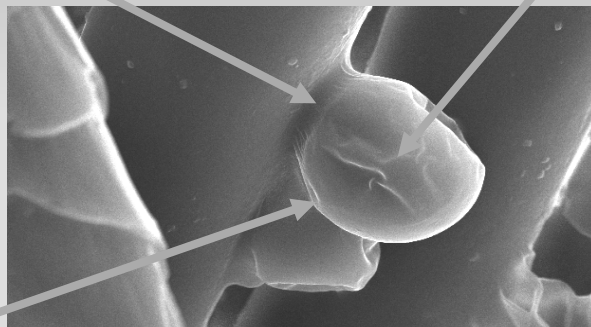
kwiecień 2009

Normy i przepisy

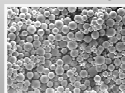
Substancje wiążące i utrwalanie
Przepisy dotyczące materiałów i kosmetyków



Preparat kosmetyczny -
Przepisy w/s kosmetyków



Mikrokapsułki
Przepisy dotyczące kosmetyków



Kosmetotekstyli wprowadzone
na rynek. Przepisy dotyczące
kosmetyków
REACH – substancje uwalniane.

kwiecień 2009

Kontekst ustawowy dotyczący kosmetyków

Przepisy dotyczące kosmetyków

1) Rozporządzenie europejskie WE 1223/2009 z 30 listopada 2009 r. dotyczące produktów kosmetycznych, które zastąpiło dyrektywę 76/768 z 27 lipca 1976 r. Nowe rozporządzenie zacznie obowiązywać 11 lipca 2013 r.

2) Wykaz i powszechne nazewnictwo składników stosowanych w produktach kosmetycznych 2006/257/WE.

Nowe przepisy dotyczą oczywiście zakazu stosowania informacji wprowadzających w błąd w reklamach i na etykietach produktów kosmetycznych, oceny bezpieczeństwa produktów kosmetycznych zawierających nanomateriały (przepisy zaczną obowiązywać od 1 stycznia 2013 r.), wskazania na liście składników zawierających nanomateriały oraz od dnia 1 grudnia 2010 r. zakaz stosowania substancji rakotwórczych, mutagennych i toksycznych w procesie rozrodczości (CMR), z zastrzeżeniem wyjątkowych przypadków i ściśle określonych warunków.

Kontekst ustawowy dotyczący materiałów

Przepisy dotyczące materiałów

- 1) Dyrektywa 96/74/WE w sprawie nazewnictwa produktów włókienniczych (która wymaga załączania etykiet ze wskazaniem składu włókien wyrobów włókienniczych)
- 2) Dyrektywa 96/73/WE w sprawie niektórych metod analizy ilościowej dwuskładnikowych mieszanek włókien przędnych
- 3) Dyrektywa 73/44/WE w sprawie analizy ilościowej trójskładnikowych mieszanek włókien przędnych
- 4) Dyrektywa 67/548/WE w sprawie klasyfikacji, pakowania i etykietowania substancji niebezpiecznych.
- 5) Dyrektywa 1999/45/WE w sprawie klasyfikacji, pakowania i etykietowania preparatów niebezpiecznych
- 6) Dyrektywa 76/769/EWG w sprawie ograniczeń we wprowadzaniu na rynek niektórych substancji i preparatów niebezpiecznych
- 7) Dyrektywa 2002/61/WE w sprawie barwników azowych
- 8) Dyrektywa 2003/03/WE w sprawie niebieskich barwników azowych
- 9) Dyrektywa 1999/51/WE w sprawie pentachlorofenolu (PCP)
- 10) Dyrektywa 1994/27/WE w sprawie niklu
- 11) Dyrektywa 1991/338/EWG w sprawie kadmu
- 12) Dyrektywa 1989/677/EWG w sprawie rtęci
- 13) Dyrektywa 1999/77/WE w sprawie azbestu
- 14) Dyrektywa 2003/11/WE środków zmniejszających palność
- 15) Dyrektywa 2005/84/WE w sprawie ftalanów
- 16) Dyrektywa 2006/122/WE w sprawie sulfonianu perfluorooktanu

kwiecień 2009

Przepisy zawarte w normach

Wymienione niżej dokumenty są niezbędne celem wprowadzenia niniejszego dokumentu. W przypadku dokumentów opatrzonych datą, stosowane jest wyłącznie przytoczone wydanie. W przypadku dokumentów, które nie są opatrzone datą, stosuje się ostatnie wydanie, do którego zastosowano odniesienie (wliczając w to wszelkie poprawki).

EN ISO 3175, *Tekstylia – Czyszczenie chemiczne i wykańczanie. – Część 1 : Metoda oceny jakości chemicznego czyszczenia tekstyliów i wyrobów odzieżowych (ISO 3175-1:1998).*

EN ISO 3758, *Tekstylia – System oznaczania sposobu konserwacji z zastosowaniem symboli (ISO 3758:2005).*

EN ISO 6330, *Tekstylia – Metody prania domowego i suszenia stosowane do badania płaskiego wyrobu włókienniczego (ISO 6330:2000)*

EN ISO 22716, *Kosmetyki – Dobre praktyki produkcji GMP – Wytyczne dyrektywy w sprawie dobrych praktyk produkcji (ISO 22716:2007).*



Uczestnicy procesu i osoby odpowiedzialne

Dostawca składników:

Obowiązkowo pochodzenie kosmetyczne

Mikroenkapsulator:

Producent kosmetyków w rozumieniu AFSSAPS [Francuska

Agencja Bezpieczeństwa Produktów Lekowych]

Zastosowanie « GMP Kosmetyki »



Uszlachetniacz:

Zastosowanie «Dobrych Praktyk Kosmetotekstylnych»



Podmiot wprowadzający na rynek:

Posiadacz « Dokumentacji kosmetycznej».

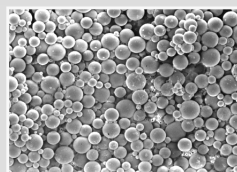
Kwiecień 2009



Mikroenkapsulacja RBC : Klucz do sukcesu

Chroni aktywne składniki przed działaniem czynników zewnętrznych, aż do momentu ich uwolnienia

Zarządza kinetyką uwalniania



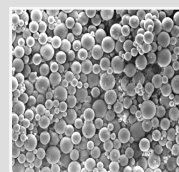
Zapewnia długotrwały interfejs pomiędzy aktywnym składnikiem, a nośnikiem tekstylnym

kwiecień 2009

Mikrokapsułki kosmetotekstylne RBC

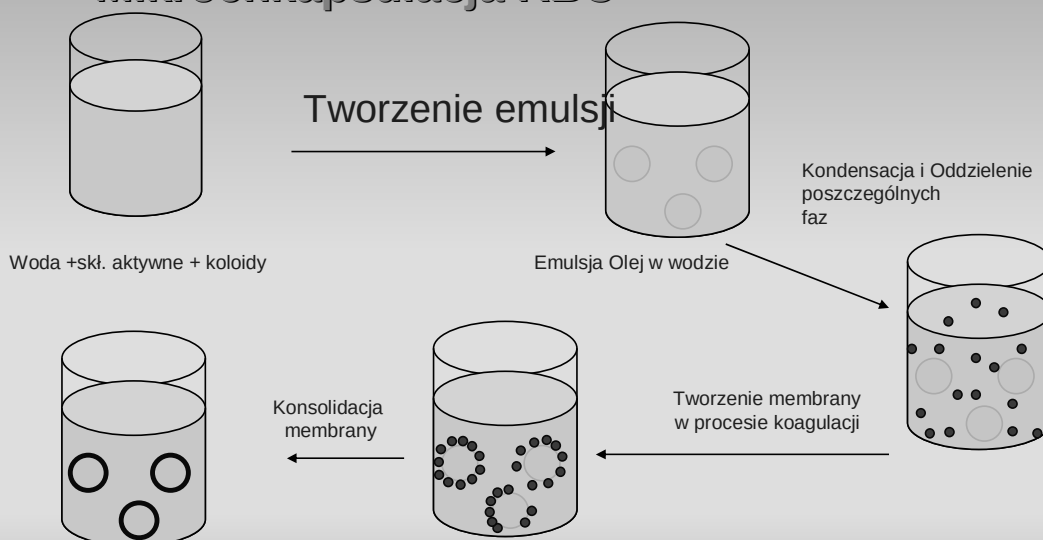
Mikrokapsułki idealnie dostosowane do wymogów kosmetotekstylnych

- Nieszkodliwość składników
- Szczelność membrany
- Rozmiar cząsteczek – 5 -10 mikronów.
- Kompatybilność z procesem przetwarzania i utrwalania FIPRECO
- Odporność na ograniczenia związane z uszlachetnianiem tkanin (mechaniczne, termiczne, itd.)



Kwiecień 2009

Mikroenkapsulacja RBC



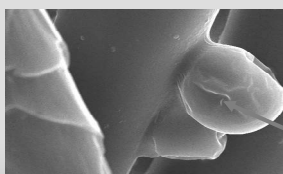
Kwiecień 2009

Zasada uwalniania aktywnych składników

Mikrokapsułki są umieszczane trwale na podłożu tekstylnym.
Preparat aktywnych składników jest zabezpieczony i pozostaje do dyspozycji do momentu ich uwolnienia.

Uderzenie, zginanie, tarcie → Rozerwanie ścianki i uwolnienie zawartości.
Operacja ta trwa do momentu wyczerpania produktu.

Działanie przedłużane jest w całym okresie « użytkowania/noszenia »



Otwarta i pusta
mikrokapsułka



Wypełniona
mikrokapsułka

Kwiecień 2009

Procesy Utrwalania FIPRECO

Proces przetwarzania poprzez
opróżnienie
na produkowanych wyrobach
Fipreco SK



Impregnacja poprzez napawanie
tkaniny
na materiałach
Fipreco PAD



Druk pigmentowy
na materiałach
Fipreco PRINT



Kwiecień 2009



Proces obróbki FIPRECO SK

Proces obróbki FIPRECO umożliwia :

- Pełne opróżnienie mikrokapsulek i wykorzystanie środka wiążącego.
- Podniesienie stopnia sieciowania środka wiążącego Fixocap.
- Polepszenie odporności na zmywanie danych artykułów.
- Poprawę odporności na ścieranie mikrokapsulek.
- Ograniczenie przenikania wody i detergentów na powierzchnię mikrokapsulek/włókien.
- Obróbkę wytwarzanych artykułów poprzez opróżnienie (R.B. od 1/10 do 1/30).



Proces obróbki FIPRECO SK

Ważne informacje:

Proces obróbki FIPRECO SK jest dostosowany wyłącznie do mikrokapsulek RBC. Nie jest on wykorzystywany w przypadku innego rodzaju mikrokapsulek.

Zgodnie z umową użytkownik zobowiązuje się, iż nie będzie stosować innych produktów chemicznych bez uprzedniej zgody Grupy RB



Proces obróbki FIPRECO SK

Specyfikacje materiałów:

- Nakładanie następuje na materiale **nie zmiękczone** idealnie hydrofilowym, najlepiej od razu po barwieniu.
- Jeżeli podłoże zostało uprzednio zmiękczone, należy usunąć środek zmiękczący i sprawdzić właściwości hydrofilowe podłoża.
- Przed nakładaniem należy sprawdzić zgodność artykułów
- Przed nakładaniem należy sprawdzić zgodność barwienia z wzornikiem, a w szczególności następujące właściwości:
 - Odporność na ścieranie : 5
 - Odporność kolorów na pranie w warunkach domowych: 4-5/5



Proces obróbki FIPRECO SK

Specyfikacje materiałów poddawanych przetwarzaniu :

- Nakładanie następuje na materiale, który jest w ruchu: a zatem wyklucza się autoklaw i urządzenia z przepustnicami.
- W przypadku, gdy materiał powinien być umieszczony w torbach, należy w taki sposób zapakować torby, aby umożliwić prawidłowy przepływ artykułów.
- Krotność kąpieli farbiarskiej powinna wynosić 1 :15 i 1 :30
- W pojemnikach lub tunelach do suszenia minimalna temperatura końcowa powinna wynosić co najmniej 95°C.
- Pehametr powinien być regularnie ustawiany i powinien być dostępny dla personelu produkcji.



Proces obróbki FIPRECO SK

Środki ostrożności w postępowaniu z produktami chemicznymi

- **Nie mieszać czystych produktów**; należy je uprzednio po kolei rozcieńczyć w małej ilości wody jednocześnie mieszając
- Należy dobrze wymieszać pojemniki z mikrokapsułkami przed ich zważeniem, ponieważ w trakcie transportu i magazynowania mogło dojść do separacji faz lub odwrócenia
- Przesiać produkty (Microcapsules, FIXOCAP)
- Woda stosowana w procesie obróbki powinna być dobrej jakości. Wodę należy uprzednio zmiękczyć, a jej pH powinno być neutralne.



Proces obróbki FIPRECO SK

Obróbka poprzez opróżnienie na wytwarzanych artykułach Zasady procesu:

Przygotowanie włókien: kationizacja.

obróbka artykułów żywicą opracowaną przez RBC (catalyst SK®) umożliwiającą jednolitą kationizację włókien (PA lub celulozy), nie zmieniając przy tym właściwości tkaniny.

Wzbogacenie materiałów mikrokapsułkami: opróżnienie

- Równowaga elektrostatyczna : kapsułki anionowe oraz kationowy środek wiążący są łączone dzięki RBC Préfix H®. Ograniczenie: pH.

- Brak równowagi elektrostatycznej: kapsułki migrują w kierunku włókna poprzez gradient temperaturowy. Ograniczenie: czas i temperatura.

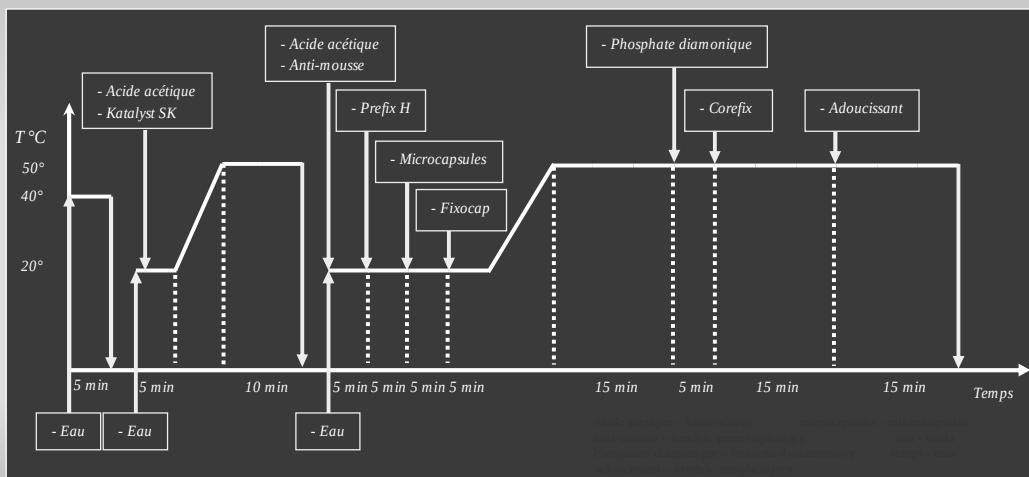
- Konsolidacja środków wiążących/kapsułka/włókno: utwardzenie jest konsolidowane przez czynnik sieciujący (COREFIX®) tuż przed zmiękczeniem. Ograniczenie: czas.

Utrwalenie : retikulacja termiczna środka wiążącego

- Polimeryzacja środka wiążącego Fixocap (rozpoczęta przez PDA) w temp.= 90°C. Ograniczenie: czas, energia i woda reszkowa.

Proces obróbki FIPRECO SK

Obróbka poprzez opróżnienie na wytwarzanych artykułach



Proces obróbki FIPRECO SK

Punkty krytyczne, które należy kontrolować:

W trakcie procesu obróbki - nakładania:

- Należy przestrzegać kolejności dodawania produktów
- Należy przestrzegać czasu, dodawania oraz wskazanego pH
- Dodawane produkty są uprzednio rozcieńczone w czystej i zimnej wodzie, z wyjątkiem fosforanu dwuamonowego, który należy rozcieńczyć w ciepłej wodzie.
- Należy sprawdzić pH po dodaniu fosforanu dwuamonowego i jeżeli jego poziom wynosi więcej niż 6,5, należy wyregulować go, dodając kwas octowy.

W trakcie suszenia i termoutrwala

- Należy sprawdzić temperaturę końcową suszarki, która powinna na koniec cyklu wynosić 95°C.
- Nigdy nie wolno skracać cyklu suszenia, twierdząc, że opierając się na tym, iż już zostały wysuszone.

Testy i kontrole kosmetotekstylne



- Luty 2008 -

Kontrola jakości

- 1- Kontrole odcienia i zgodności.
- 2- Kontrola wyglądu.
- 3- Wyniki testów odporności/wytrzymałości
- 4-Test na optyczną obecność mikrokapsulek.
- 5- Właściwości organoleptyczne.

- Luty 2008 -



Zobowiązania prawne oraz śledzenie produktu

PROCEDURA MONITOROWANIA ŚLEDZENIA PRODUKTU

1/ MIKROKAPSUŁKI

Każda produkcja mikrokapsulek posiada niepowtarzalny nr partii składający się z 6 cyfr.

2/COSMETOTEXTILE

Każde uruchomienie produkcji preparatu cosmetotextile powinno być oznaczone kolejnym, niepowtarzalnym numerem.

Nr partii mikrokapsulek powinien być odnotowany przed każdym wprowadzeniem produktu cosmetotextile na rynek.

Niepowtarzalny nr partii i kolejny nr produkcji preparatu cosmetotextile powinien być umieszczony na etykiecie produktu.

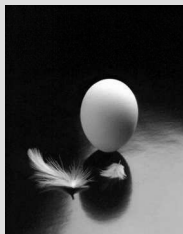
Procedent powinien posiadać próbkę wzorcową wszystkich wyprodukowanych produktów cosmetotextile [kosmetotekstyliów] zapakowanych w odpowiednie opakowanie końcowe.



**- RBC BLONDEL – 1 centrum kosmetotekstylne we Francji–
Wytwarzanie – Mikroenkapsulacja – Uszlachetnianie - Pakowanie**

Niezbędne ogniwo łączące:

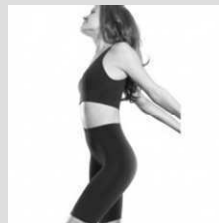
Innowacyjny pomysł



ROBERT BLONDEL MICROCAPSULES
40 Rue de la Clérette 76 770 MALAUNAY
Tel: +33 (0)2 35 74 73 04 –
Fax: +33 (0)2 35 74 27 99 –
E-mail: yann-balguerie@robert-blondel.fr



Praktyczną realizację

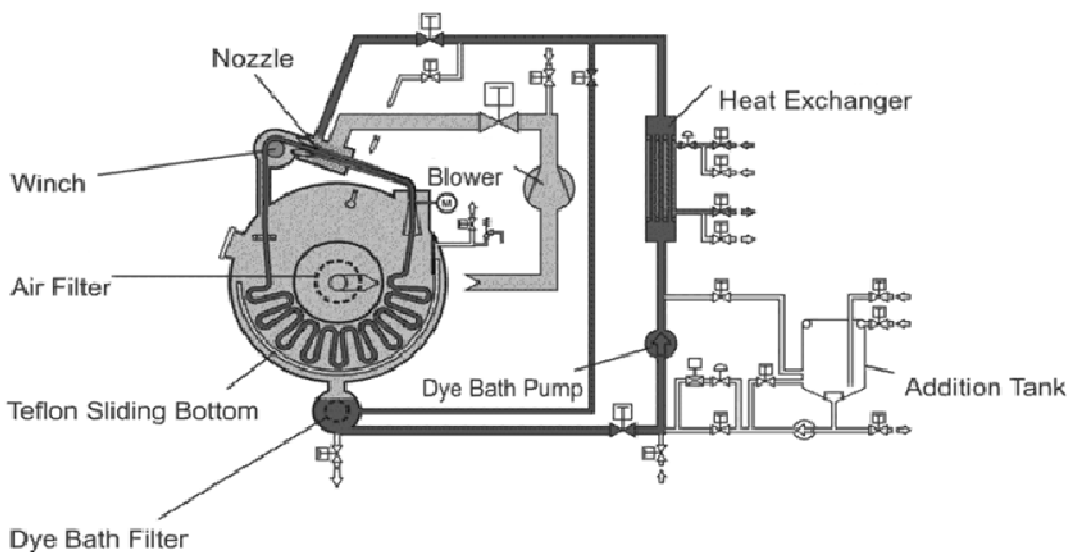


- Kwiecień 2009-

Przyspieszony proces barwienia barwnikami reaktywnymi w kąpielach o niskich krotnościach

Proces HSL (High Speed Leveling) jest nowym procesem barwienia reaktywnego, które zapewnia wysokie oszczędności w zużyciu wody, energii i czasu. Jest on wynikiem współpracy pomiędzy firmą Then Maschinen GmbH i firmą Clariant – producentem barwników. Wykorzystuje zalety nowoczesnych maszyn barwiarskich, właściwości wybranych barwników reaktywnych i optymalizację procesu z zastosowaniem automatycznego sterowania.

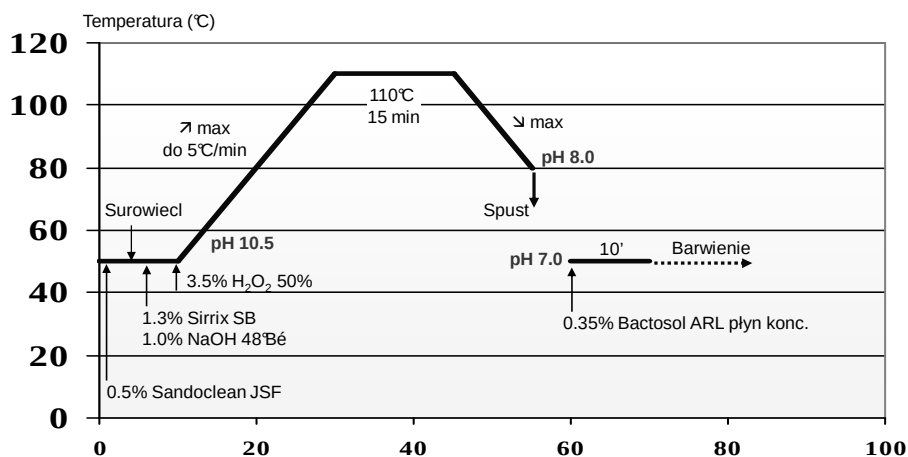
Proces HSL jest rewolucyjnym osiągnięciem w barwieniu bawełny. Barwnik nie jest wyciągany z kąpeli barwiarskiej metodą tradycyjną (zanurzenie w kąpeli) lecz jest наносzony na włókno poprzez natrysk w dyszy transportującej. Następuje praktycznie całkowita wymiana kąpeli znajdującej się na włóknie, a kąpiel odprowadzona z włókna spływa do teflonowego zbiornika z filtrem i może być zawrócona do ponownej cyrkulacji. Konstrukcja maszyny pozwala na barwienie w bardzo niskich krotnościach kąpeli w krótkim czasie. Również proces płukania w tym urządzeniu jest unikatowy – włókno nie ma kontaktu z kąpielą po płukaniu. Kąpiel z płukania jest wypychana z włókna i w tym samym momencie na włókno jest natryskiwana świeża kąpiel płuczka.



Rys. 1. Schemat barwiarki Then Airflow AFE 450.

Barwienie można prowadzić w krotności kąpeli 1:4 do 1:6. Dobór barwników reaktywnych i zastosowanie efektywnego oraz krótkiego procesu obróbki wstępnej umożliwia w pełni wykorzystanie zalet barwiarki. Do procesu obróbki wstępnej proponowany jest proces Black Magic – znacznie krótszy i bardziej ekonomiczny od procesu klasycznego. Schemat procesu jest następujący:

Black Magic – w wysokiej temperaturze



Rys. 2. Wykres przebiegu procesu Black Magic.

Proces ten zapewnia wysoką skuteczność podbielania:

- maksymalną absorpcję,
- wysoki stopień bieli,
- brak degradacji celulozy,
- lepszą równomierność i wybarwialność

i duże oszczędności:

- mniej wody (<50%),
- mniej czasu (<50%),
- mniej energii (<40%),
- krótszy czas procesu (~ 1h),
- wyższą wydajność i niższe koszty pracy.

Duże znaczenie mają również aspekty ekologiczne procesu:

- bez płukania, bez neutralizacji,
- mniejsze straty wody,
- mniej alkaliów,
- bio-rozkład enzymem pozostałości nadtlenu.

Firmy Then i Clariant współpracują nad dopracowaniem procesu od kilku lat. W pierwszej kolejności, w roku 2004, zostały zaprezentowane nowoczesne rozwiązania maszynowe. W kolejnych latach wyselekcjonowano barwniki reaktywne. Barwniki te muszą spełnić wiele wymagań, aby w pełni wykorzystać synergiczną współpracę z maszyną, a więc posiadać:

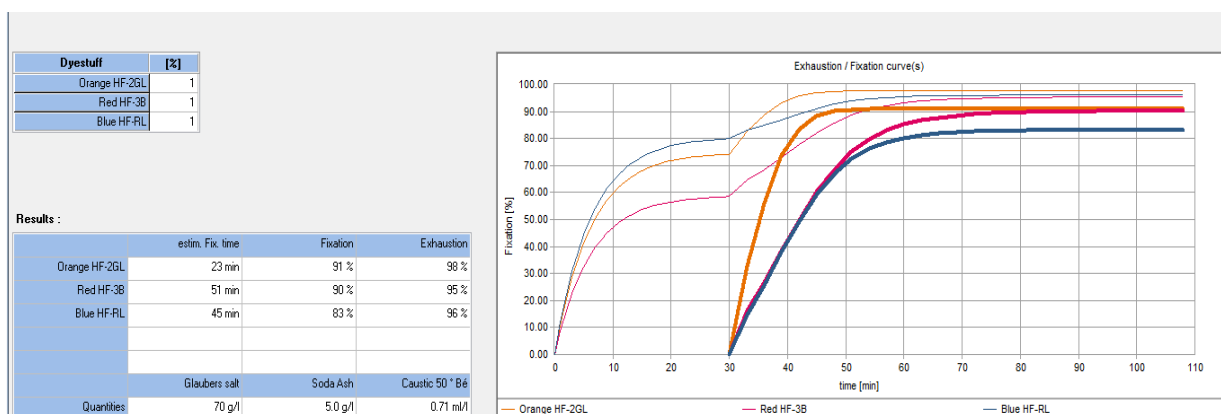
- wysoką stabilność barwników w roztworze elektrolitów i dobrą rozpuszczalność w obecności soli i alkaliów,
- wysoką reaktywność pozwalającą na szybkie związanie barwnika z włóknem,
- bardzo wysoką zdolność migracji, co pozwala na równomierność wybarwienia,
- wysoką substantywność w obecności małych ilości soli,
- wysoką zdolność dyfuzji, co skutkuje wyższą efektywnością płukania.

Obecnie możemy zaoferować sześć barwników – pełne trójki na jasne i ciemne kolory, tabela poniżej prezentuje wszystkie istotne parametry barwnika.

Tab. 1. Zestawienie właściwości wyselekcjonowanych barwników Drimaren do procesu HSL.

Drimaren	Electrolyte Stability (80g/l NaCL)	Diffusion	Migration	Substantivity [%]	Rate of Fixation [%]
Golden Yellow HF-CD*	>35 g/l	9	5	55	80
Orange HF-2GL	>35 g/l	5	4	65	90
Red HF-3B	>35 g/l	5	5	50	88
Red HF-6BL	>35 g/l	7	4-5	70	85
Blue HF-RL	>35 g/l	5	5	70	85
Navy HF-GN	>35 g/l	7	5	50	90

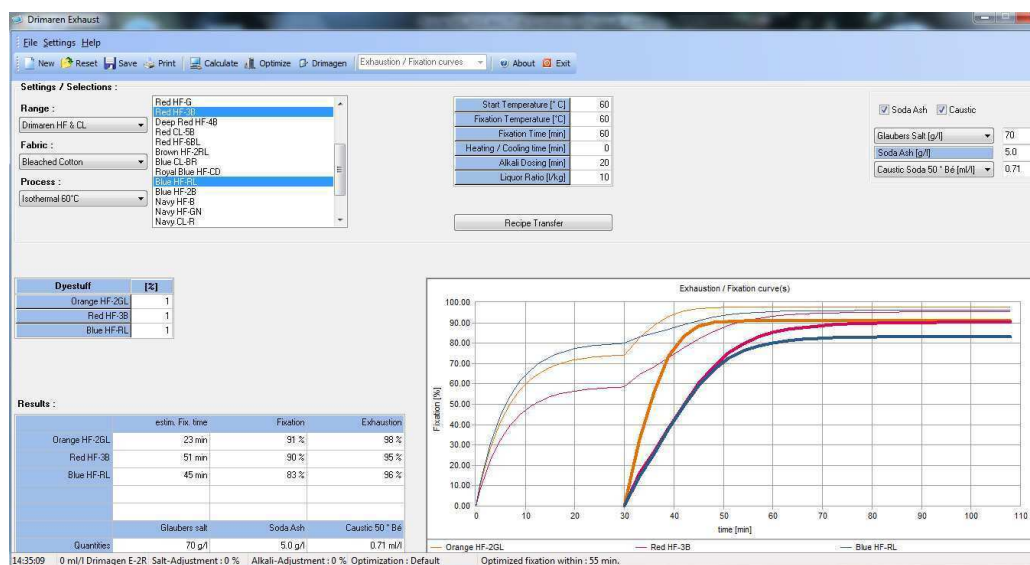
Barwniki te zostały również dobrane ze względu na zbliżone krzywe barwienia i wysoki stopień wyciągania i związania z włóknem:



Rys. 3. Wykresy krzywych wyciągania i stopnia związania dobranych barwników do procesu HSL.

BARWIENIE

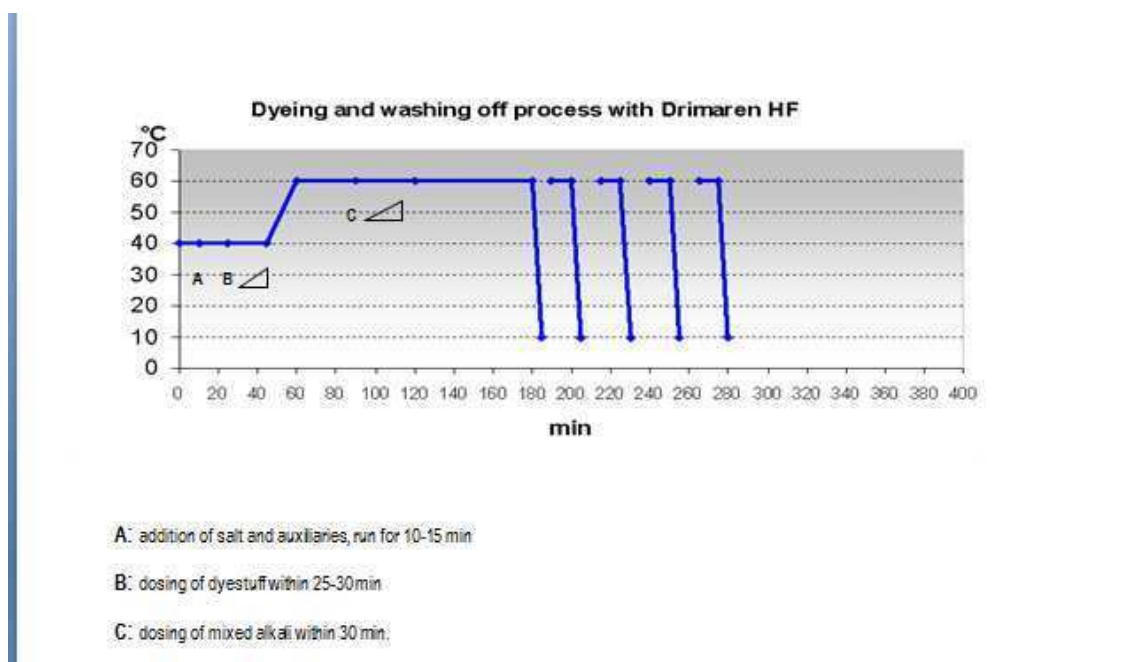
W przeciwieństwie do konwencjonalnego procesu barwienia w procesie HSL czas migracji barwnika jest bardzo krótki. Barwnik wymaga zaledwie kilku minut aby penetrować w strukturę włókna. Istotnym elementem procesu HSL jest wykorzystanie programu do optymalizacji procesu barwienia. Program oblicza ilości soli i alkaliów, czas barwienia i utrwalania, przelicza recepty w zależności od krotności kąpieli.



Rys.4. Realizacja przykładowej recepty.

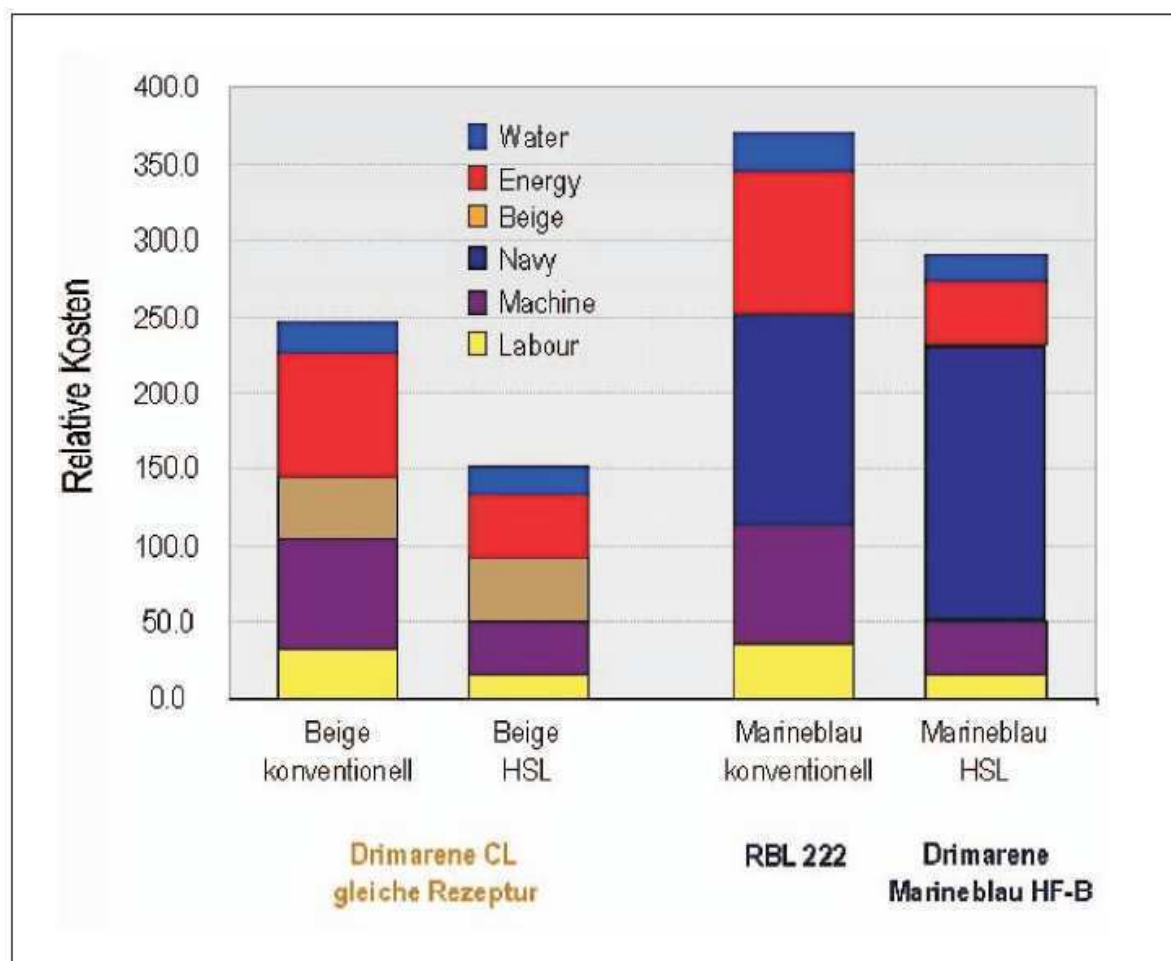
PŁUKANIE

Płukanie ma na celu usunięcie soli. Jej ilość powinna być zredukowana poniżej 1 g/l. Efektywność płukania zależy od krotności kąpieli, ilości soli, różnicy między stopniem wyciągania i związania barwnika z włóknem, stopnia twardości wody, powinowactwa zhydrolizowanego barwnika. Proces prowadzi się poprzez kolejne spusty i napełnianie maszyny świeżą wodą. Surowiec bawełniany absorbuje dużą część kąpieli, a więc tylko ta część soli, która znajduje się w „wolnej” kąpieli, jest usuwana poprzez spust. Dlatego przy niskiej krotności kąpieli płukanie jest trudniejsze. System aerodynamiczny zastosowany w maszynie Then Airflow powoduje wyrzucenie większej ilości kąpieli i zastąpienie jej świeżą wodą. Zużycie wody jest w tej metodzie trochę mniejsze, a czas płukania znacząco krótszy. Poprzez odpowiedni dobór barwników możemy pominąć proces mydlenia po barwieniu, również w ciemnych kolorach. Barwniki Drimaren HF o wysokim stopniu związania z włóknem są mało wrażliwe na zmianę krotności kąpieli i ilości soli dzięki czemu powtarzalność i odtwarzanie kolorów jest bardzo wysokie. Proponowany schemat barwienia jest następujący:



Rys. 5. Schemat barwienia i płukania dla barwników Drimaren HF.

Ten proces jest rozwiązaniem rewolucyjnym i zapewnia dobre odporności wybarwień w kolorach średnich i ciemnych. Pozwala on na znaczące obniżenie kosztów barwienia w poszczególnych wskaźnikach kosztotwórczych - woda, energia, wydajność maszyn, robocizna. Dokładne porównanie kosztów powyższego procesu z konwencjonalnym procesem barwienia reaktywnego w warunkach szwajcarskich wskazuje na około 40% oszczędności. Dzięki skróceniu czasu migracji, utrwalania i skróconej obróbce po barwieniu, a także dużemu bezpieczeństwu barwienia związanemu z powtarzalnością wybawień, koszt barwienia jest znacznie niższy, nawet jeśli do porównania weźmiemy tańsze barwniki.



Rys. 6. Porównanie kosztów w USD.

Proces HSL pozwala nie tylko zaoszczędzić wodę i energię, ale także czas. Jest to połączenie nowoczesnej maszyny barwiarskiej, precyzyjnie wyselekcjonowanych barwników oraz narzędzi informatycznych do kalkulacji i sterowania procesem.

Michał A. Pogoda
HUNTSMAN
Swisscolor J.J. Eckersdorf sp.j.

AVITERA™ SE i ERIOPON® LT.

Rewolucja w barwieniu wyciągowym włókien celulozowych barwnikami reaktywnymi

Summary

New AVITERA™ SE reactive dyes, together with ERIOPON® LT clearing additive, provide an exceptionally low-temperature, low resources consumption processing system for cellulosic fibers and their blends. Temperatures that never exceed 60°C, combining with short dyeing and washing-off cycles drastically reduce water consumption, save time, energy and cut carbon dioxide emissions.

This ground-breaking new technology, which allows water and energy savings of 50% and more, is an opportunity for mills, brands and retailers to make a real difference. AVITERA™ SE dyes and ERIOPON® LT have a unique set of properties that ensure much lower processing costs, yet high-quality results and greatly improved environmental acceptability. All of these benefits make a key contribution to sustainability in textile processing.

High solubility allow AVITERA™ SE dyes to be applied at ultra-short liquor ratios and ensure much lower processing costs. With their outstanding compatibility and low sensitivity to dyeing parameters, the dyes give excellent lab-to-bulk and bulk-to-bulk shade reproducibility, minimizing reprocessing. The first three dyes to be introduced, AVITERA™ SE Yellow, Red and Deep Blue, form a highly compatible system that provides a wide choice of medium to dark shades. The range is to be expanded with dyes for pale and very deep shades.

ERIOPON® LT low-temperature clearing additive is especially designed for AVITERA™ SE dyeings on cellulosic fibers and their blends. Unfixed and hydrolyzed dyes can be washed off in record time at 60°C, yet today's wash and wet fastness requirements are met.

AVITERA™ SE dyeing technology can achieve still further improvements in terms of results, sustainability and cost management in conjunction with Huntsman's Gentle Power Bleach™. This novel pretreatment system uses breakthrough enzyme technology for dependable, low-temperature bleaching at neutral pH. Lower treatment and rinsing temperatures enable water and energy consumption during pretreatment to be reduced by as much as 40%.

Huntsman Textile Effects and Genencor, a division of Danisco A/S, introduce Gentle Power Bleach™, a revolutionary solution for bleaching textiles in a more environmentally friendly way.

Gentle Power Bleach™ is a groundbreaking new bleaching technology from Huntsman based on first to market enzyme innovation from Genencor. This outstanding new peroxide bleach system allows for low temperature bleaching of textiles at 65°C and at a neutral pH range. By lowering the treatment and rinsing temperature considerably, savings in water and energy consumption of up to 40% are possible. What makes the system unique is that it represents an important contribution towards more sustainable textile fiber processing, while delivering textile goods with enhanced quality. On regenerated cellulosic fibers in particular textile processors can obtain excellent full white levels. Fabrics pretreated with

Gentle Power Bleach™ demonstrate an extremely soft, bulky, natural handle, seen especially on cottons. Using Gentle Power Bleach™ results in less fabric weight loss whilst delivering brighter and more brilliant color shades with a higher color yield.

All of this results in processing fabrics with much less impact on the environment, better dyeing results, and a permanent soft and bulky handle.

Wprowadzenie

Podstawowym warunkiem nie tylko rozwoju, ale wręcz egzystencji przemysłu włókienniczego w Polsce i na świecie jest wprowadzanie nowych, bardziej ekonomicznych technologii, a przede wszystkim eliminowanie negatywnego wpływu procesów produkcyjnych na środowisko naturalne. Szczególnie uciążliwe są procesy chemicznej obróbki wyrobów włókienniczych.

Jednym z najważniejszych jest obróbka wstępna oraz barwienie wyrobów z włókien celulozowych. Obróbkę wstępną wykonuje się w kąpielach wodnych zawierających znaczne ilości alkaliów, kwasów oraz innych środków chemicznych i pomocniczych. Proces technologiczny prowadzony w tych warunkach nie jest obojętny dla wyrobów włókienniczych (możliwość katalitycznego osłabienia włókna), ale także stanowi znaczne obciążenie dla środowiska. Barwienie barwnikami reaktywnymi włókien celulozowych w zależności od wyboru palety barwników (technologii) trwa długo, wymaga stosowania gorących kąpeli w procesie barwienia, zwłaszcza do opierania po barwieniu.

Obecnie przy relatywnie małych partiach produkcyjnych i wymaganej dużej elastyczności produkcji, są preferowane okresowe metody obróbki wstępnej i barwienia. Dąży się też do łączenia kilku operacji w jeden proces, w celu obniżenia kosztów prowadzenia procesu technologicznego.

Wymagania dotyczące okresowych metod obróbki wstępnej i barwienia :

- zmniejszenie zużycia wody,
- zmniejszenie zużycia energii,
- skrócenie czasu procesu technologicznego,
- zmniejszenie ilości operacji w procesach obróbki wstępnej i barwienia.

Jednocześnie obserwuje się wzrost naturalnych i sztucznych zanieczyszczeń włókien celulozowych, wynikających z obniżenia jakości surowców włókienniczych oraz częstych zmianach dostawców tych surowców. Substancje naturalne takie jak: tłuszcze, woski, pektyny, białka, sole metali ziem alkalicznych i metali ciężkich występują we włóknach w różnych ilościach w zależności od miejsca pochodzenia (uprawy). Ilość i rodzaj substancji sztucznych, naniesionych na włókno przez człowieka (preparacje, natłustki, klejonki, zanieczyszczenia olejowe i opiłki metali) jest także bardzo zróżnicowana w zależności od pochodzenia surowca oraz rodzaju i intensywności wcześniejszych procesów obróbki mechanicznej. Producenti maszyn wykończalniczych wprowadzają nowe techniczne rozwiązania prowadzące najczęściej do wzrostu prędkości przebiegu towaru lub cyrkulacji kąpeli oraz obniżania krotności kąpeli, co także stawia coraz to wyższe wymagania przed technologami w zakresie proponowanych technologii.

Głównym zadaniem procesów obróbki wstępnej jest usunięcie z wyrobów włókienniczych wszystkich substancji utrudniających dalszą obróbkę, optymalne przygotowanie do procesów barwienia i druku oraz uzyskanie najlepszego efektu użytkowego.

Firma HUNTSMAN przed kilku laty wprowadziła nowatorską technologię obróbki wstępnej pod nazwą: SMART PREP polegającą na znacznym skróceniu czasu procesu oraz redukcji ilości płukania.

Przykład próby produkcyjnej:

Bielenie na maszynie THIES LUFT ROTO dzianiny bawełnianej:

Proces technologiczny i receptura:

- A.** 3,0 ml/l Albafluid CD
1,0 ml/l Clarite GS*
2,0 ml/l Invadine DA*

2,0 g/l NaOH 100%

6,0 ml/l H₂O₂

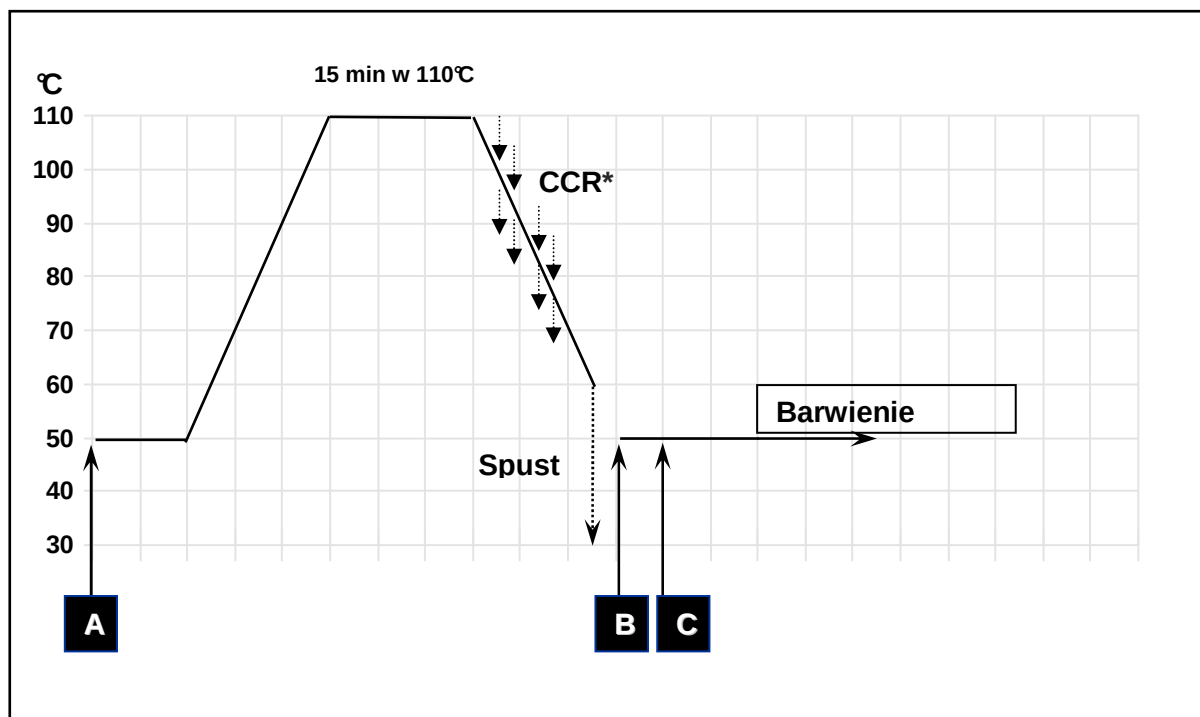
Krotność kąpieli 1:5, temperatura procesu 110°C, czas bielenia 15 min, płukanie systemem CCR, spust kąpieli w 60°C, nowa kąpiel z dodatkiem:

B. 2,5 ml/l Invatex AC, obróbka 5 min w 50°C, dodatek bez spustu kąpieli:

C. 0,6 ml/l Invazyme CAT, obróbka 10 min w 50°C

Dalej barwienie w tej samej kąpieli barwnikami NOVACRON FN.

Produkty Clarite GS* (procesor bielenia) oraz Invadine DA* (środek zwilżająco–piorący) można zastąpić jednym środkiem Clarite SPE w ilości 1,5 ml/l uzyskując ten sam efekt.



CCR* (Combined Cooling Rinsing) - spust kąpieli połączony z jednoczesnym płukaniem towaru – system w maszynach firmy Thies.

W maszynach firmy Scholl nosi on nazwę **RCR** (Rapid Cool Rinse).

W aparatach firmy Fong's nazywa się **MSR/MIR** (Multi Saving Rinsing/ Multi Intelligent Rinsing). Firma MCS nazwała ten system **MQR**, a firma Sclavos - **Aqua Chron Smart**.

W porównaniu do klasycznej metody obróbki wstępnej proces Smart Prep oferuje łączne oszczędności w zużyciu wody, energii elektrycznej, pary i ścieków do 60%, a czas trwania procesu może być do 50% krótszy.

Clarite SPE – niezwykle skuteczny „WSZYSTKO W JEDNYM” komponent: procesor bielenia, środek piorąco-zwilżający oraz dyspergująco-kompleksujący:

1. ekstremalnie wszechstronny, nadaje się do wszystkich metod bielenia,
2. nadzwyczajne własności zwilżające, dyspergująco-emulgujące oraz kompleksujące,
3. precyzyjnie steruje rozkładem wody utlenionej do „aktywnego tlenu” przy jednocześnie bardzo skutecznym działaniu antykatalitycznym,
4. nie pieni się i nie zawiera odpieniaczy,
5. dający się pompować płyn, wolny od fosforu APEO i AOX.

Invatex AC – produkt specjalny do optymalizacji procesu opierania po alkalicznym bieleniu nadtlenkowym:

1. znakomite właściwości dyspergująco-kompleksujące, Threshold-Effekt: gruntownie oczyszcza obrabiany towar i elementy maszyn,
2. całkowita (do rdzenia włókna) neutralizacja włókien celulozowych oraz gwarancja zachowania stałej wartości pH składowanego materiału,
3. nie powoduje powstawania niekorzystnych soli „neutralizacyjnych” np. octanu sodu, który buforując kąpiel farbiarską przeszkadza w barwieniu,
4. nie jest lotny, może być stosowany w gorących kąpielach nie wydzielając przykrego zapachu,
5. przyjazny dla środowiska, wolny od fosforu i tensydów,
6. płyn dający się pompować i dobrze mieszalny z wodą.

Invazyme CAT – stabilizowana, płynna katalaza:

1. stabilna, płynna katalaza powstała w wyniku fermentacji organizmów bezpiecznych dla środowiska,
2. specyficznie usuwa pozostałość wody utlenionej z wyrobów poprzez jej rozpad na tlen i wodę,
3. powoduje większą powtarzalność kolorów podczas barwienia, bez wpływu na intensywność i odcień towarów barwionych barwnikami które są wrażliwe na pozostałości wody utlenionej (np. reaktywne lub bezpośrednie),
4. bardzo szeroki zakres stosowania: pH 3 – 10, temperatury do 65°C,
5. umożliwia barwienie w tej samej (z Invazyme CAT) kąpeli,
6. znakomita odbudowywalność w ściekach. Produkt przyjazny dla środowiska.

GENTLE POWER BLEACHTM

Stosowanie enzymów w procesach obróbki wstępnej wyraźnie rośnie w ostatnich latach. Kolejne nowe enzymy są wprowadzane w celu ochrony środowiska przed tzw. „twardą chemią” a także znacznego zmniejszenia konsumpcji wody i energii.

Firmy Huntsman Textile Effects i Genencor (oddział firmy Danisco A/S) w 2009 roku przedstawiły **Gentle Power BleachTM**, rewolucyjne rozwiązanie bielenia tekstyliów, które jest bardziej przyjazne dla środowiska.

Obydwie firmy Genencor i Huntsman mają wieloletnią historię w przemyśle włókienniczym. Genencor przoduje w odkrywaniu, rozwijaniu i dostarczaniu wysoce innowacyjnych, przyjaznych dla środowiska, skutecznych enzymatycznych technologii. Huntsman Textile Effects jest firmą ciągle rozwijającą nowe technologie dające lepsze rozwiązania, redukujące zużycie wody i energii w przemyśle włókienniczym.

Gentle Power BleachTM jest przełomową technologią bielenia firmy Huntsman wykorzystującą produkty firmy Genencor. Wyjątkowość tego procesu polega na tym, iż stanowi zdecydowany krok w kierunku wprowadzenia bardziej zrównoważonego, mniej agresywnego wobec włókien celulozowych, procesu obróbki wstępnej, dając jednocześnie wyroby o podwyższonej jakości. Bawełna bielona według **Gentle Power BleachTM** wykazuje niezwykle miękkie, pełne, naturalne chwyty. Zastosowanie **Gentle Power BleachTM** pozwala na zmniejszenie strat masy włókna, dając jednocześnie jaskrawsze, i bardziej intensywne kolory.

W rezultacie stosując obróbkę włókien o dużo mniej szkodliwym wpływie na środowisko otrzymujemy wyrób lepiej wybarwiony o trwałym miękkim, mięsistym chwycie.

Szczególnie jest to ważne w przypadku bielenia mieszanek włókien celulozowych z włóknami, które są wrażliwe na wysokie temperatury i pH.

Proces ten nadaje się do stosowania we wszystkich zamkniętych aparatach okresowych, ta-

kich jak: jet, jigger, haspel, aparaty do bielenia i barwienia przędzy w nawojach krzyżowych, aparaty do bielenia i barwienia w motkach, aparaty do włókna luźnego oraz aparaty bębno-sitowe do bielenia i barwienia wyrobów gotowych.

Metoda ta została już sprawdzona w technologiach bielenia wyrobów „pod barwę” z czystej bawełny, mieszanek bawełny z włóknami elastanowymi (typu Lycra), mieszanek bawełny z włóknami poliestrowymi oraz poliakrylonitryłowymi.

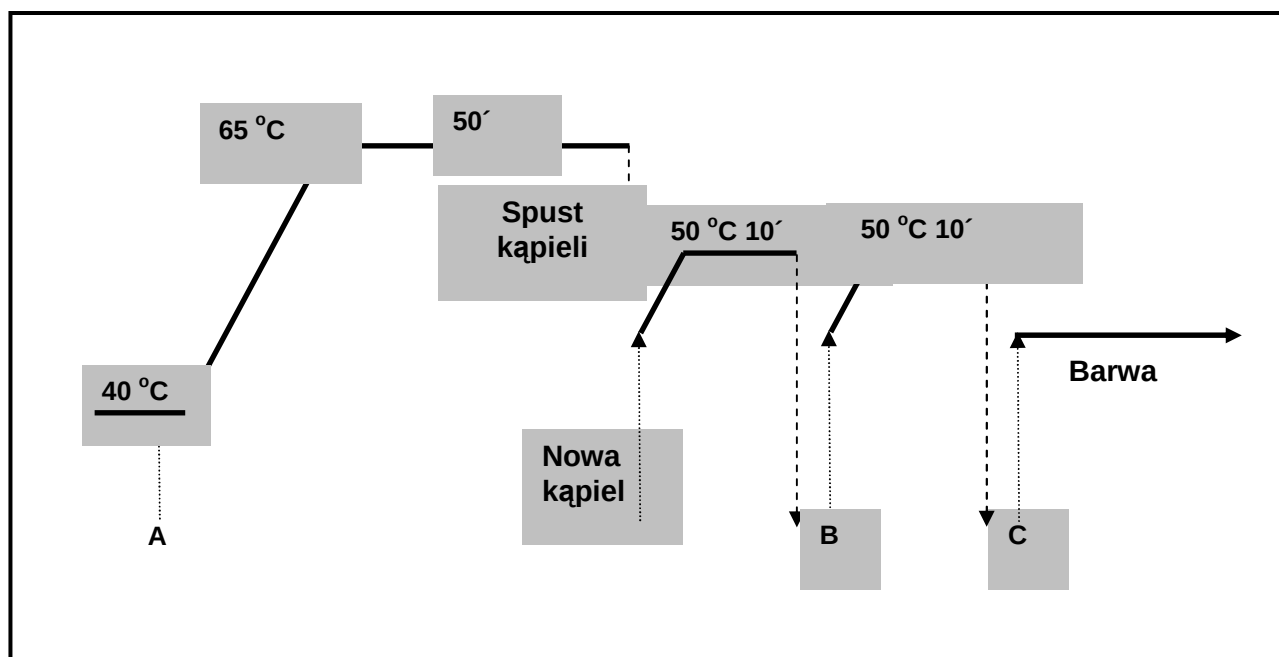
Wyroby z celulozy regenerowanej jak: wiskoza, mieszanki włókien wiskozowych z elastanem (także wyroby z wiskozy modyfikowanej np. Lyocell, Modal, Bambus itp.) oraz z włókien octanowych mogą być bielone według **Gentle Power Bleach™** zarówno do barwienia jak również z efektem pełnej bieli optycznej „na białą”.

Proces przebiega w temperaturze 65°C i przy neutralnym pH. Bawełna jest perfekcyjnie przygotowana do barwienia na wszystkie kolory bez chemicznych uszkodzeń włókna, a w przypadku bielenia mieszanek z elastanem z całkowitym zachowaniem ich właściwości elastycznych.

Wybielone wyroby w porównaniu do metod klasycznych charakteryzują się miękkim, pełnym i naturalnym chwytem, znakomitą odprężnością, a także zwiększoną wytrzymałością na rozciąganie i rozdzieranie. Ponadto wybarwione wyroby mają żywsze i głębsze barwy oraz doskonałe odporności wybawień.

Proces technologiczny bielenia bawełny:

Metoda : wyciągowa				
Materiał : CO, CO/EL, dzianina, przędza, tkanina, frotte				
Maszyna : jet, haspel, jigger, aparat pakunkowy, aparat do barwienia przędzy,				
Krotność kąpieli			4 : 1 - 6 : 1	8 : 1 – 12 : 1
A	CLARITE® LTC	g/l	2,0	1,5
	INVAEX® LAB	g/l	7,5	5,0
	INVATEX® LTA	g/l	4,5	3,0
	H₂O₂ 35%	ml/l	9,0	6,0
	INVAZYME® LTE	g/l	1,5	1,0
B	INVAZYME® CAT (2x)	g/l	0,7	0,5
Warunki prowadzenia procesu: A. bielenie 50 min w temp. 65°C, spust, B. płukanie 2 x 10 min w temp. 50°C C. barwienie				
W przypadku bielenia tkanin klejonych klejonkami skrobiowymi do kąpieli bielącej (A) dodać INVAZYME® ADC w celu usunięcia klejonki				

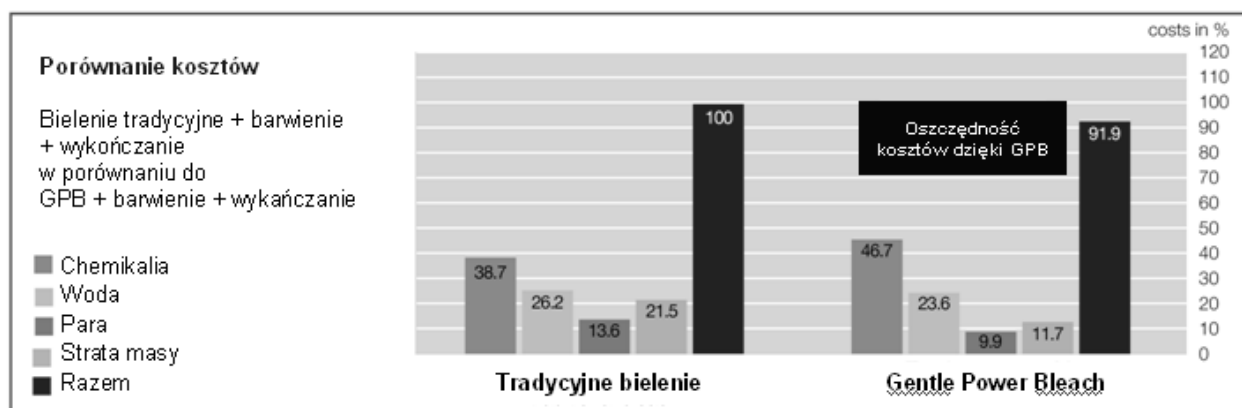


Bielenie tą metodą daje też wymierne korzyści ekonomiczne, tj. oszczędność w zużyciu energii pary technologicznej i wody z powodu niższej temperatury bielenia i płukania oraz mniejszej ilości płukań. Nie ma też konieczności prowadzenia procesu neutralizacji. Dalsze oszczędności to mniejsze zużycie zmiękczaczy i środków antyzależkowych.

Nie bez znaczenia dla technologów barwni jest większe bezpieczeństwo prowadzenia procesu barwienia. Bielenie metodą **Gentle Power Bleach™** nie stwarza zagrożeń wynikających z pozostałości w towarze alkaliów po bieleniu, które są główną przyczyną nieudanych wybarwień. Mniejsze spęcznie włókien pozwala uniknąć efektu „kanalikowania” podczas bielenia, a potem barwienia w aparatach pakunkowych oraz aparatach do barwienia w nawojach. Efekt ten prowadzi do nierównomiernego wybielenia wyrobu, a w następstwie jest przyczyną nierównomiernych wybarwień.

Niższe ryzyko powstawania zagnieć i załamek podczas bielenia i barwienia sztuk w paśmie oraz wyrobów gotowych gwarantuje wzrost poprawności procesu produkcji. Wyeliminowanie z receptur bielarskich silnie działających chemikaliów, takich jak soda kaustyczna skutkuje znaczną redukcją soli w ściekach.

Tabela poniżej ilustruje porównanie kosztów bielenia tradycyjnego z nową technologią bielenia **Gentle Power Bleach™**.



Opis zastosowanych produktów:

- Clarite® LTC** - wielofunkcyjny produkt do bielenia technologią Gentle Power Bleach™ posiadający znakomite właściwości zwilżające oraz emulgujące – dyspergujące.
- Invatex® LTA** - środek wspomagający i regulujący rozkład wody utlenionej w bieleniu Gentle Power Bleach™.
- Invazyme® LTE** - enzym katalizujący rozkład wody utlenionej w kombinacji z Invatex® LTA do technologii Gentle Power Bleach™.
- Invatex® LAB** - ciekły system buforujący, regulujący optymalne pH w czasie trwania procesu bielenia.
- Invazyme® CAT** - stabilizowana katalaza do usunięcia pozostałości wody utlenionej po procesie bielenia.

Gentle Power Bleach™ jest drogą przyszłości. Ten innowacyjny, enzymatyczny proces bielenia nadtlenkowego daje olbrzymią szansę sięgnięcia po niewykorzystane zasoby naturalne, przyczyniając się ponadto do zachowania czystszej środowiska naturalnego dla przyszłych pokoleń.

Rewolucja w barwieniu barwnikami reaktywnymi.

AVITERA™ SE i ERIOPON® LT

Barwienie wyrobów celulozowych barwnikami reaktywnymi trwa długo, w zależności od doboru barwników, czas waha się od 5,5 do 10 godzin. Zużywa też znaczne ilości wody i energii (para technologiczna, energia elektryczna). Średnie zużycie wody na wybarwienie 1 kg bawełny, przy użyciu tradycyjnych barwników reaktywnych wynosi od 60 do 80 litrów. Przy zastosowaniu najnowocześniejszych obecnie dostępnych barwników (BAT – Best Available Technology) np. NOVACRON® FN jest to 30 do 40 litrów.

Zużycie pary technologicznej dla barwników konwencjonalnych wynosi 7,5 do 6,5 kilograma pary na wybarwienie 1 kg bawełny. Przy stosowaniu obecnie najnowocześniejszych barwników 4 kg pary. Daje to odpowiednio w przypadku barwników konwencjonalnych 2,2 kg emisji CO₂, a w przypadku barwników najnowszej generacji typu NOVACRON® FN jest to 1,5 kg CO₂ na jeden kilogram barwionej bawełny.

Barwniki AVITERA™ SE stosowane wraz ze środkiem opierającym ERIOPON® LT zdecydowanie skracają czas barwienia,

BARW. GORĄCE

BARWNIKI CIEPŁE



KONWENCJ.



7

teraz BAT



5.5

AVITERA™ SE



4 godziny

AVITERA™ SE i ERIOPON® LT
pozwalają zaoszczędzić $\geq 50\%$ czasu!

drastycznie zmniejszają zużycie wody,

BARW. GORĄCE

BARWNIKI CIEPŁE



KONWECJONALNE



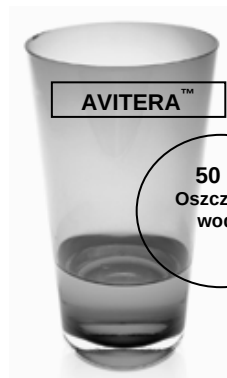
60-80

teraz BAT



30-40

AVITERA™



15-20 litrów

50 %
Oszczędn.
wody

AVITERA™ SE i ERIOPON® LT
umożliwiają zaoszczędzenie $\geq 50\%$ wody!

jednocześnie umożliwiając znaczną redukcję zużycia energii przy obniżonej emisji CO₂



**AVITERA™ SE i ERIOPON® LT
umożliwiają zaoszczędzenie ≥ 70% energii!**

Zmieniający się świat stawia nowe wymagania - przetrwanie wymaga zmian !

Potrzeby przemysłu:

- krótsze i pewniejsze procesy barwienia,
- zmniejszenie zużycia wody,
- zmniejszenie zużycia energii,
- zmniejszenie emisji ścieków,
- poprawa wizerunku ekologicznego.

Zadania stojące przed nami:

- chronić zasoby surowców,
- zachować środowisko naturalne,
- oszczędzić pieniądze.

Rewolucja w barwieniu wyciągowym !

Oszczędność wody i energii o 50% a nawet więcej !

Nowe barwniki polireaktywne AVITERA™ SE, razem ze środkiem opierającym po barwieniu ERIOPON® LT dają możliwość barwienia i opierania w niskich temperaturach, gwarantują niskie zużycie energii, oszczędność czasu przetwarzania włókien celulozowych i ich mieszanek.

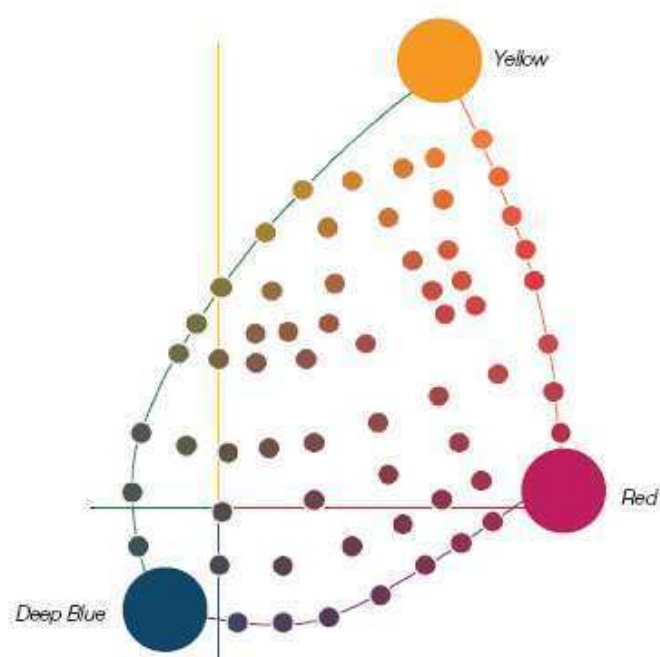
Dzięki bardzo krótkim cyklom barwienia i opierania, technologia AVITERA™ SE drastycznie zmniejsza zużycie wody, oszczędza energię i czas oraz redukuje emisję dwutlenku węgla do atmosfery, a przez to obniża koszty barwienia.

Wysoka rozpuszczalność pozwala stosować barwniki AVITERA™ w bardzo krótkich krotnościach kąpieli i zapewnia znacznie niższe koszty barwienia. Dzięki swojej wyjątkowej zgodności oraz niskiej wrażliwości na parametry barwienia, barwniki te dają doskonałą powtarzalność kolorów i przełożenie z laboratorium na produkcję oraz kolorów z produkcji do laboratorium, minimalizując ilość dosadzek i poprawek.

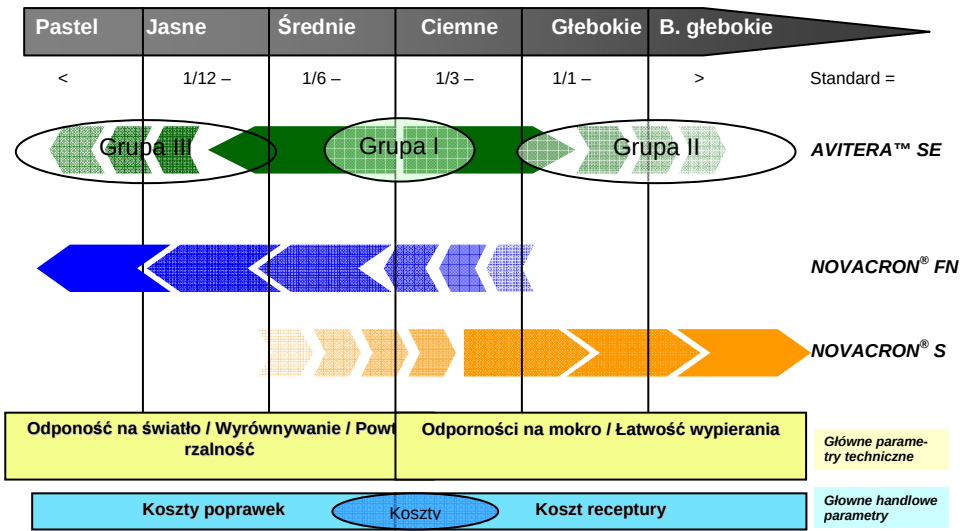
Pierwsze trzy wprowadzone barwniki:

- Avitera Yellow SE,
- Avitera Red SE,
- Avitera Deep Blue SE

tworzą wysoce kompatybilny system, który zapewnia szeroką paletę kolorów od średnich do ciemnych.

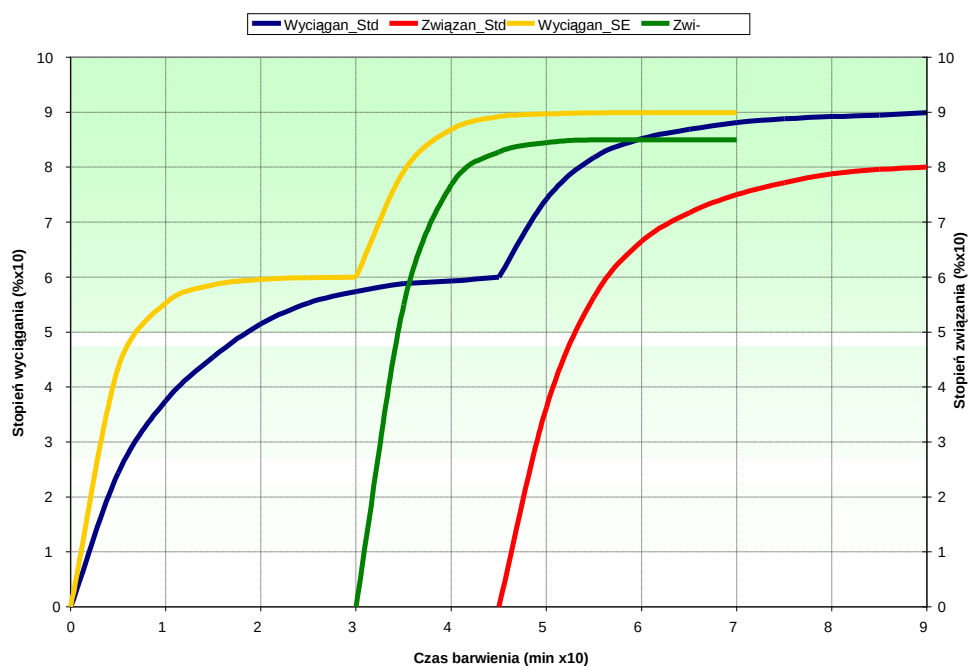


Zakres będzie jeszcze rozrzeszony o barwniki do kolorów jasnych i bardzo głębokich.

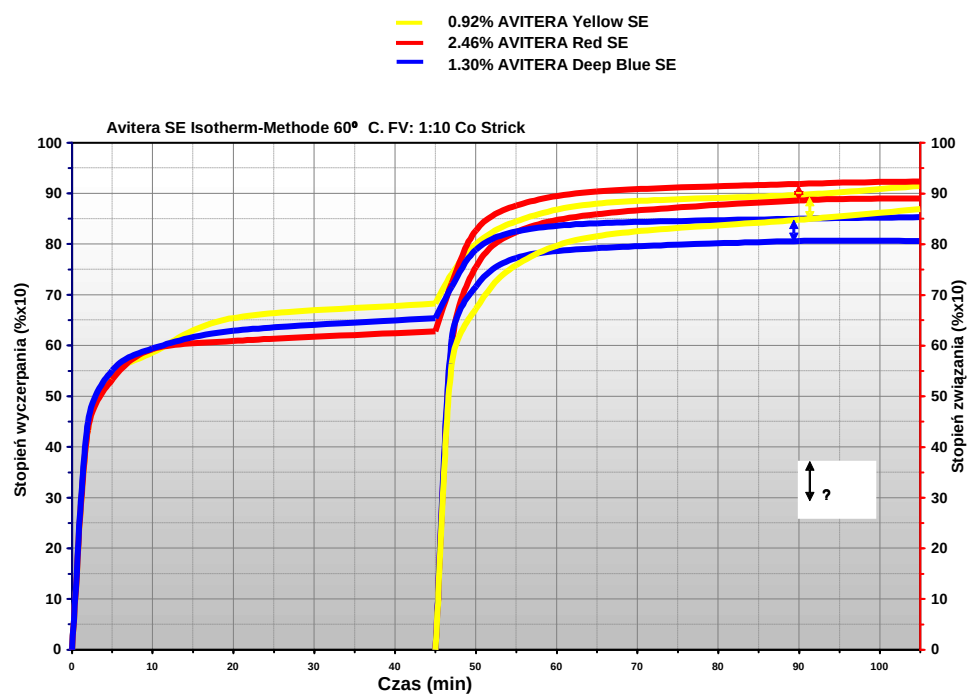


Nowa chemia dla unikalnych efektów.

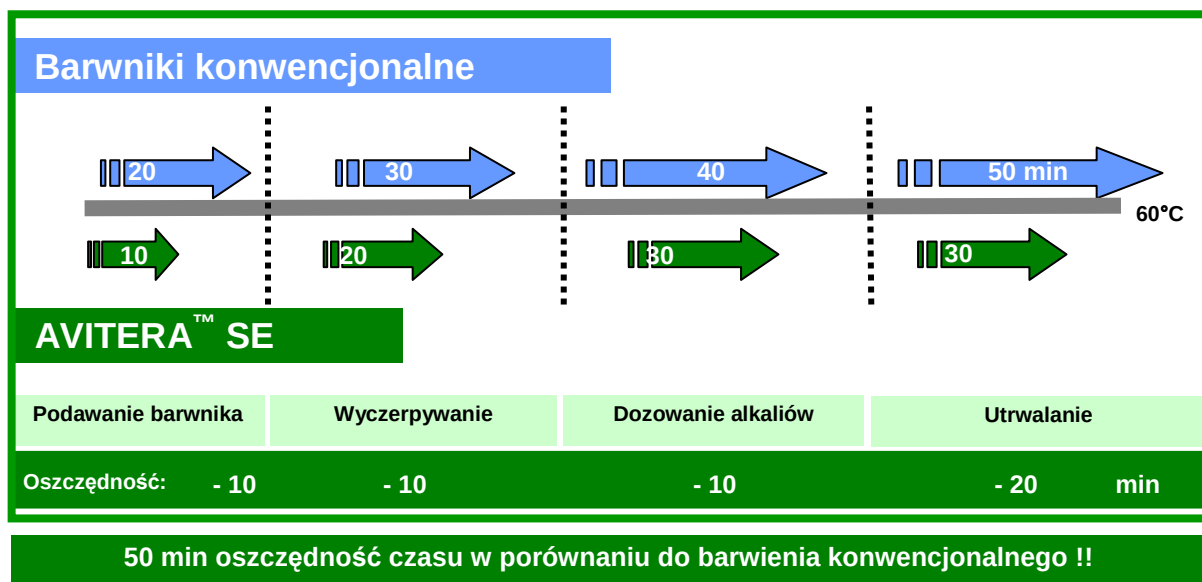
Barwniki AVITERA™ SE są barwnikami trójreaktywnymi, posiadającymi nowe grupy reaktywne, specjalnie zaprojektowane do kinetycznego barwienia, poprawiając szybkość wyciągania barwnika z kąpieli i wiązania z włóknem.



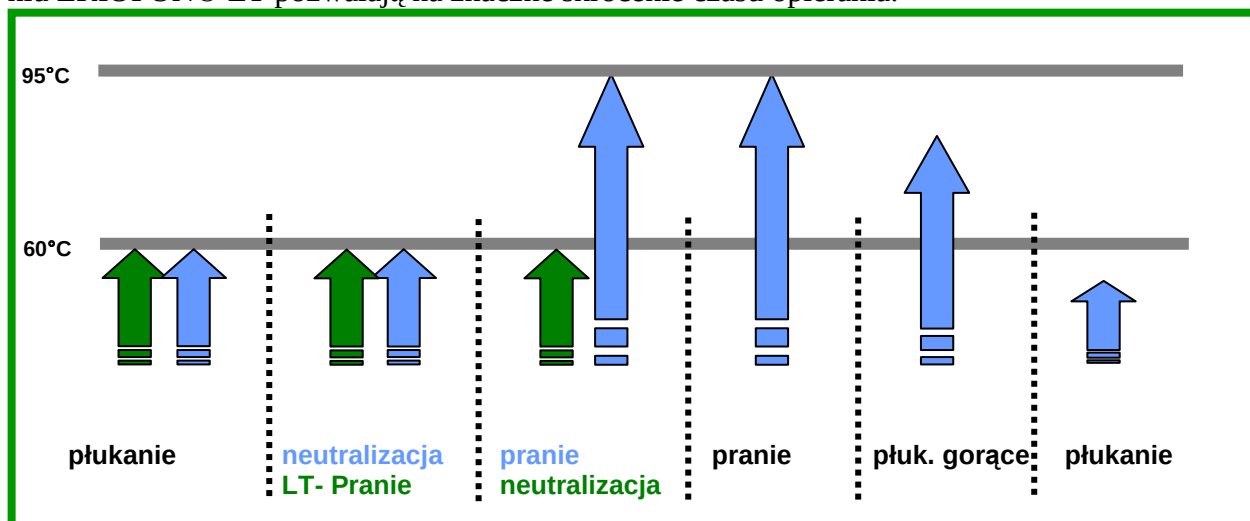
Barwniki te charakteryzują się niezwykle kompatybilnością dając w efekcie bardzo powtarzalne wybarwienia.



W porównaniu do technologii barwienia stosowanej obecnie, technologia AVITERA™ SE pozwala na znaczne skrócenie czasu barwienia.



Barwniki AVITERA™ SE oraz nowy, opatentowany, specjalny środek do opierania po barwieniu ERIOPON® LT pozwalają na znaczne skrócenie czasu opierania:



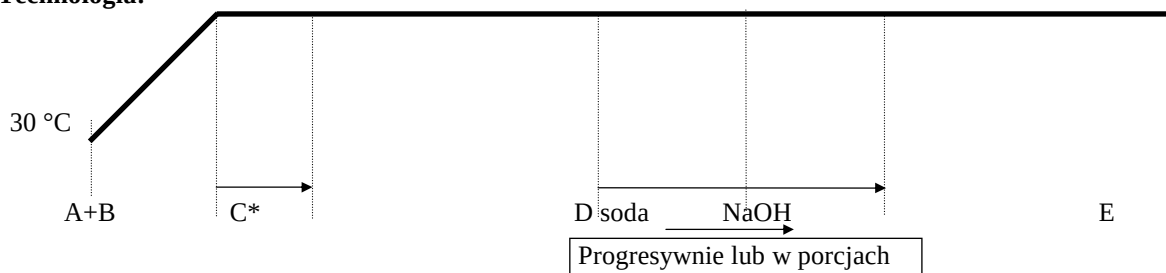
Oszczędność: Zużycie wody 15 - 20 l/kg zamiast 40 - 60 l/kg (BAT)
Minimum 3 świeże kąpiele wodne mniej
30% czasu , 50% energii i CO₂

Proces barwienia barwnikami AVITERA™ SE przedstawia schemat poniżej :

Krotność 1:10

pH materiału przed barwieniem = 6 – 7

Technologia:



* Barwiąc trudne kolory należy barwnik podawać wcześniej a sól po barwniku.

Recepta:	A:	0,5	g/l	ALBAFLOW UNI
		1,0	g/l	ALBAFLUID CD
		2,0	g/l	LYOPRINT RG
		1,0	g/l	ALBATEX CO
	B:	X	g/l	NaCl
	C:	Y	%	AVITERA SE barwniki
	D:	Z	g/l	alkalia - pH kąpieli = 10,8 – 11,2
	E:	opieranie:		
		- 10 min. płukanie w 60 °C		
		- 10 min. mydlenie w 60 °C z 0,5 % ERIOPON LT		
	- 10 min. płukanie w 60 °C			
	- 10 min. neutralizacja w 60 °C z INVATEX AC do pH 6-7			

Dozowanie soli i alkaliów krotność poniżej 1:8

AVITERA SE	%	< 0,5	0,5	< 1	< 2	< 3	< 4	< 5	5 <
NaCl	g/l	20	30	40	50	60	70	80	80
soda amoniakalna	g/l	10	5	5	5	5	5	5	5
NaOH 36 °Bé	ml/l	-	0,50	1,00	1,25	1,5	2,0	2,5	3,0

Dozowanie soli i alkaliów przy krotności 1:8 i powyżej

AVITERA SE	%	< 0,5	0,5	< 1	< 2	< 3	< 4	< 5	5 <
NaCl	g/l	30	40	50	60	80	80	100	100
soda amoniakalna	g/l	8	5	5	5	5	5	5	5
NaOH 36 °Bé	ml/l	-	0,50	1,00	1,25	1,5	2,0	2,5	3,0

Opis zastosowanych produktów:

Albaflow® UNI - wolny od olejów silikonowych i mineralnych przyspieszcz penetracji z efektem odpowietrzania i gaszenia piany. Do stosowania we wszystkich procesach mokrych.

Albafluid® CD - środek antyzałamkowy, redukujący siły tarcia włókno-włókno oraz włókno – elementy maszyn. Nadaje się do automatycznego dozowania;

Lyoprint® RG - środek antyredukcyjny.

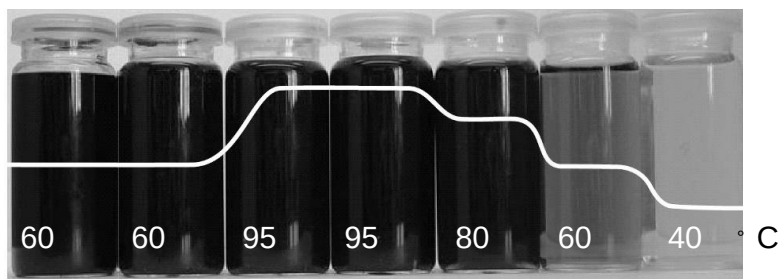
Albatex® CO - koloid ochronny, środek zwilżająco-dyspergujący i sekwestrujący szczególnie jony metali magnezu i wapnia.

ERIOPON® LT - to nowy unikalny, specjalnie zaprojektowany środek opierający do barwników AVITERA™ SE. Bardzo wydajny nawet w trudnych warunkach opierania (np. niskie krotności, mała turbulencja kąpieli), pozwala na szybkie usunięcie niezwiązanego barwnika w 60°C, dając w efekcie znakomite odporności na czynniki mokre.

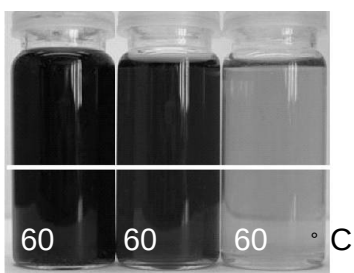
Klasyczne barwniki wymagają dla kolorów ciemnych opierania w wysokiej temperaturze 95°C i wymagają stosowania 6 – 8 kąpieli.

Usuwanie niezwiązanego barwnika z towaru po barwieniu:

- przy konwencjonalnych barwnikach konieczne jest **6-8 kąpiele w wysokich temperaturach**



- z barwnikami AVITERA™ SE wystarczą **3-4 kąpiele w 60°C**



Dla barwników AVITERA™ SE z ERIOPON® LT wystarczą 3-4 kąpiele w temperaturze 60°. Jest to możliwe dzięki głębokiej i szybkiej dyfuzji barwnika w głąb włókna, bardzo wysokiemu stopniowi wyczerpywania z kąpiele oraz związania barwnika z włóknem. Niezależnie od tego w jakim kraju, na jakich maszynach i jaki towar był barwiony (tkanina, dzianina, przędza), wyniki odporności wybarwień zawsze były jak poniżej:

Odporność na wodę	ISO 105 E01	4 do 5
Odporność na pot alkaliczny/kwaśny	ISO 105 E04	4 do 5
Odporność na pranie 60°C	ISO 105 C06-C1S	4-5 do 5
Odporność na światło	ISO 105 B02 72/144h	3-4 do 4-5
Odporność na światło	AATCC 16E 20AFU	3-4 do 4-5
	40AFU	3 do 4

PODSUMOWANIE!

Stosując barwniki AVITERA™ SE i ERIOPON® LT zyskujemy:

- znaczne zmniejszenie zużycia wody i energii,
- bezpieczniejszą technologię dzięki bardzo dobrej powtarzalności i skróceniu procesu,
- podwyższenie produktywności bez dodatkowych kosztów inwestycyjnych,
- obniżenie kosztów produkcji, a dzięki temu wzrost zysku,
- poprawa wizerunku firmy w odniesieniu do konkurencji, poprzez stosowanie bardziej ekologicznej, przyjaznej dla środowiska technologii.

Światowa Organizacja Zdrowia (WHO) przyjęła zasadę, iż każdy człowiek na Ziemi winien mieć dostęp do 3 litrów czystej wody dziennie. Średnio dla wybarwienia 1 kg dzianiny bawełnianej zużywa się 100 litrów czystej wody. Potencjalne oszczędności dzięki zastosowaniu tej technologii tylko w głównych azjatyckich zakładach włókienniczych to 1,3 litra czystej wody dziennie na osobę.

Literatura:

Materiały informacyjne firmy Huntsman Textile Effects

Lucyna Bilińska*
Stanisław Ledakowicz

**Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka
Pełnomocnik ds. Certyfikacji i Ochrony Środowiska, Zakład Włókienniczy Biliński, Sp. j.*

Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka

Możliwości wykorzystania technik pogłębionego utleniania – AOP do oczyszczania ścieków włókienniczych (barwiarskich) w warunkach przemysłowych

Streszczenie

Na przykładzie działań przeprowadzonych w Zakładzie Włókienniczym „Biliński” Sp. j. w Konstantynowie Łódzkim pokazano możliwości zastosowania wytycznych UE co do wprowadzania BAT (Best Available Techniques) w dziedzinie zarządzania ściekami przemysłu włókienniczego. W ramach współpracy tego przedsiębiorstwa z Wydziałem Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska Politechniki Łódzkiej prowadzony jest projekt, którego celem jest opracowanie kompleksowego systemu oczyszczania ścieków i zamykanie obiegów wody. W niniejszej publikacji przedstawiona została część badań przeprowadzonych w ramach tego projektu: badania definiujące szczegółowo parametry ścieków włókienniczych pochodzących z różnych operacji technologicznych procesu barwienia z propozycją ich podziału na odpowiednie strumienie pod względem ich podatności na biodegradację, wyniki badań dotyczących skalowania roztworów barwników zawierających NaCl i środki pomocnicze stosowane we włókiennictwie, zaproponowano ponadto stosowne metody oczyszczania wydzielonych wcześniej strumieni i omówiono techniki AOP (z ang. Advanced Oxidation Processes) przy czym przedstawiono wyniki badań dotyczące odbarwiania roztworów barwników i ścieków rzeczywistych po procesie barwienia odczynnikami Fentona.

1. Wstęp

Począwszy od 1951 roku podczas międzynarodowych targów włókienniczych ITMA – the International Exhibition of Textile Machinery są prezentowane najnowocześniejsze rozwiązania z dziedziny włókiennictwa. W ponad 60 letniej historii wystawy „nowinki” techniczne niejednokrotnie zachwycały i intrygowały zwiedzających. W latach ostatnich na stoiskach wystawianiczych co raz częściej uwagę widzów przykuwały rozwiązania nastawione na zmniejszenie zużycia wody, energii, środków chemicznych czyli tzw. rozwiązania „proekologiczne”. W roku

bieżącym w Barcelonie jednak właściciele firmy Thies postanowili zaskoczyć świat włókienniczy oferując instalację do ozonowania ścieków. Nie jest to urządzenie standardowe takie jak „proekologiczne” maszyny włókiennicze o ograniczonym zużyciu wody i emisji szkodliwych dla środowiska czynników, lecz urządzenie stricte z inżynierii środowiska przystosowane do pracy w przemyśle tekstylnym.

Polskie ustawodawstwo definiuje przemysł włókienniczy jako przemysł wodochłonny. W szczególności wykańczalnictwo należy zaliczyć do grup działalności przemysłowej wiążącej się z wykorzystaniem do produkcji dużych ilości wody. Ścieki przemysłu włókienniczego są natomiast obciążone szeregiem substancji chemicznych, których użycie jest niezbędne w procesach technologicznych wykańczania tekstyliów. Pozostałości barwników, detergentów, nieorganicznych i organicznych środków pomocniczych sprawiają, iż ścieki włókiennicze z barwiarni wyróżnia wysokie zabarwienie, wysoka wartość pH i zasolenie. Ponadto niekorzystny stosunek wskaźnika BZT₅/ChZT wskazuje na obniżoną podatność tych ścieków na procesy biologicznego oczyszczania.

Jednym ze sposobów skutecznego oczyszczania ścieków po procesach barwienia jest zastosowanie metod pogłębionego utleniania, tzw. AOP (z ang. Advanced Oxidation Processes). Jedną z metod AOP wykorzystali konstruktorzy firmy Thies, dzięki zastosowaniu rodnika hydroksylowego o wysokim potencjale redox, tworzonego w warunkach *in situ*. Umożliwia to oczyszczenie ścieków zawierających trudnobiodegradowalne substancje tj.: rozpuszczalniki organiczne, oleje mineralne, lakiery, cyjanki, fenole, a także barwniki stosowane w przemyśle włókienniczym (Zarzycki i in., 2005; Behnajady i in. 2007; Xu i in. 2008; Papić i in. 2009; Sun i in. 2009; Kumar i in., 2011).

„Nowoczesne wykończalnictwo szansą dla Polski i Europy” taką ideą kierujemy się podczas spotkania na XXVII Seminarium Stowarzyszenia Polskich Chemików Kolorystów i Fundacji Rozwoju Polskiej Kolorystyki. Należy zastanowić się zatem czy jedną z takich szans nie jest także propagowanie rozwiązań proekologicznych tj. system oczyszczania ścieków i zamykania obiegu wody w przemyśle włókienniczym.

2. Instrumenty ochrony środowiska

Ochrona środowiska określana jest jako całokształt działań mających na celu właściwe wykorzystywanie oraz odnawianie zasobów i składników środowiska naturalnego. Jako sposoby ochrony środowiska są wymieniane natomiast: racjonalne kształtowanie środowiska i gospodarowanie zasobami środowiska zgodnie z zasadą zrównoważonego rozwoju, przeciwdziałanie zanieczyszczeniom, utrzymywanie i przywracanie elementów przyrodniczych do właściwego stanu, recykling odpadów.

W prawie polskim obowiązek ochrony środowiska reguluje ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 roku Prawo ochrony środowiska (Dz. U. Nr 62 poz. 627 z późniejszymi zmianami). Natomiast najważniejszym aktem prawnym w Unii Europejskiej dotyczącym ochrony środowiska jest Dyrektywa 96/61/WE, tzw. Dyrektywa IPPC (ang. Integrated Pollution Prevention and Control).

Dyrektywa IPPC jest to szeroki akt prawny dotyczący zintegrowanego zapobiegania i ograniczania powstawania zanieczyszczeń. Wprowadza on jednolite dla wszystkich krajów europejskich sposoby kontroli zanieczyszczeń emitowanych przez przemysł. Głównym celem dyrektywy jest systematyczne zmienianie prowadzenia procesów produkcyjnych w taki sposób, aby dostosowywać je do zasady trwałego i zrównoważonego rozwoju. Dzięki takiemu postępowaniu możliwe jest stosowanie się do zasad ochrony środowiska i redukcja lub zapobieganie emisji zanieczyszczeń.

Aby osiągnąć odpowiedni poziom redukcji zanieczyszczeń, a tym samym zapewnić wyższy stopień ochrony środowiska Dyrektywa IPPC w artykule 3 określa odpowiednie działania do stosowania w przemyśle. Do działań tych należy: unieszkodliwianie i odzyskiwanie odpadów (zgodnie z Dyrektywą Rady 75/442/EEC), efektywne wykorzystywanie energii, przedsięwzięcie środków zapobiegających awarii mogących wywołać skażenie środowiska, rekultywowanie terenu po zakończeniu prowadzenia działalności przemysłowej, tak aby uniknąć jego zanieczyszczenia. Dyrektywa IPPC przede wszystkim kładzie nacisk na ograniczenie emisji zanieczyszczeń poprzez rozpowszechnienie stosowania w przemyśle krajów europejskich najlepszych dostępnych technik – BAT.

Problem wodochłonności i generowania olbrzymiej ilości ścieków w przemyśle włókienniczym był na tyle zauważalny i istotny dla twórców prawa unijnego, iż już w roku 1994 podjęto tą kwestię tworząc dokument Best Environmental Practice for Wet Processes in the Textile Processing Industry – BEP (dwa lata przed zatwierdzeniem przez Radę Unii Europejskiej Dyrektywy IPPC.) Natomiast dokument referencyjny BAT dla przemysłu włókienniczego (Reference Document on Best Available Techniques for the Textiles Industry - TXT) został opracowany w latach 1998 – 2002 i wydany w roku 2003.

Uznawane jako rozwiązania BAT ogólne zasady zarządzania ściekami i oczyszczania ścieków obejmują:

- zarządzanie strumieniami ścieków:
 - scharakteryzowanie różnych strumieni ścieków powstających w procesach produkcyjnych,
 - instalowanie systemów selektywnego zbierania wysoko zanieczyszczonych ścieków w celu bardziej efektywnej ich obróbki,

- oddzielne zbieranie stałych zanieczyszczeń,
- rozdzielenie ścieków u źródła ich powstawania w zależności od typu i ładunku zanieczyszczeń, przed zmieszaniem tych ścieków z innymi strumieniami, co zapewnia, że oczyszczalnia ścieków otrzymuje ten sam rodzaj zanieczyszczeń, który w wyniku zastosowania dodatkowej obróbki może być usunięty. Takie postępowanie umożliwia ponowne wykorzystanie oczyszczonej wody.
- kierowanie zanieczyszczonych ścieków do najbardziej odpowiedniej oczyszczalni,
- unikanie wprowadzania tych składników ścieków do oczyszczalni biologicznych, które mogłyby spowodować wadliwe działanie systemu oczyszczania,
- poddanie obróbce odpowiednią techniką strumieni ścieków zawierających niebiodegradowalne frakcje przed oczyszczaniem biologicznym (TXT,2003; Mikułka i in. 2003).

Dlatego ważne jest prowadzenie badań nad alternatywnymi metodami oczyszczania ścieków włókienniczych, które mogłyby znaleźć zastosowanie w praktyce przemysłowej. Tym bardziej, iż oczyszczone ścieki po procesie barwienia reaktywnego mogą być źródłem solanki przeznaczonej do powtórnego wykorzystania.

Jedną z firm inwestujących w rozwiązania proekologiczne, jest Zakład Włókienniczy „Biliński” Sp. j.. Przedsiębiorstwo jest uznanym dostawcą usług w zakresie barwienia i wykończenia tekstyliów, zarówno na rynku polskim jak i europejskim. Właściciele ZW „Biliński” postanowili pójść o krok dalej i rozszerzyć misję ich firmy o działalność na rzecz szeroko pojętej ochrony środowiska spełniając tym samym założenia polityki zrównoważonego rozwoju nakreślonego przez ustawodawstwo UE. Stąd zrodził się projekt realizowany w ramach trwałej współpracy z Wydziałem Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska Politechniki Łódzkiej dotyczący kompleksowego oczyszczania i zwracania do procesów technologicznych wybranych strumieni ścieków farbiarskich. Projekt ten podejmuje kwestie nakreślone jako rozwiązania BAT i obejmuje:

- szczegółowe określenie parametrów charakteryzujących ścieki powstające w Zakładzie Włókienniczym „Biliński” Sp. j. z uwzględnieniem podziału pod względem procesów technologicznych (różne właściwości tych ścieków),
- rozdział ścieków na strumienie pod kątem ich podatności na biodegradację,

- przeprowadzenie badań w skali laboratoryjnej mających na celu sprawdzenie skuteczności działania różnych metod AOP w stosunku do wyodrębnionych wcześniej strumieni ścieków,
- opracowanie odpowiedniej metody biologicznego oczyszczania ścieków,
- optymalizację metod oczyszczania wyodrębnionych strumieni ścieków włókienniczych w skali laboratoryjnej,
- przeniesienie wyników badań do skali przemysłowej, badania przemysłowe,
- skierowanie wyselekcjonowanych strumieni ścieków do najbardziej odpowiedniej oczyszczalni:
 - o instalacja AOP – ścieki trudno biodegradowalne
 - o oczyszczalnia biologiczna – ścieki pozostałe
- zagospodarowanie oczyszczonej wody tak, aby możliwe było jej powtórne wykorzystanie - zamykanie jej obiegów.

3. Charakterystyka ścieków włókienniczych

Region łódzki jest od XVIII w. ubiegłego stulecia postrzegany jako centrum przemysłu włókienniczego w Polsce, a firmy branży włókienniczej stanowią dużą część firm działających i dających tutaj zatrudnienie. Obecnie włókiennictwo jest to gałąź przemysłu zatrudniająca około 350 tys. pracowników, a produkty włókiennicze stanowią 14% polskiego eksportu (Szosland, praca zbiorowa, 2010).

Po transformacji przemysłu włókienniczego współczesne zakłady tej branży to przedsiębiorstwa wytwarzające produkty o najwyższych walorach technicznych i użytkowych. Poczynając od nowoczesnych wyrobów technicznych wykorzystywanych np. w przemyśle samochodowym, kosmonautyce poprzez odzież specjalistyczną dla wojska, straży pożarnej czy ludzi aktywnie uprawiających sport, na najnowszych kolekcjach mody kończąc.

Pomimo jednak ciągłego rozwoju technologii włókienniczych, stosowanych maszyn i urządzeń przemysł tekstylny wciąż stanowi poważne obciążenie dla środowiska, głównie pod względem generowanych ścieków. Nie bez przyczyny polskie ustawodawstwo definiuje przemysł włókienniczy jako wodochłonny. W przemyśle włókienniczym woda jest surowcem niezbędnym do prowadzenia procesów produkcji. Wykorzystywana jest ona: na etapie wstępnej obróbki surowca, operacjach wstępnych przed procesem wykończenia, uszlachetnienia półproduktów i wyrobów gotowych. W procesach chemicznej obróbki tekstyliów woda jest

medium umożliwiającym wprowadzenie do wnętrza włókna substancji chemicznych, stwarza środowisko umożliwiające zajście odpowiednich reakcji chemicznych, jest ponadto czynnikiem energetycznym: nośnikiem energii kinetycznej i cieplnej. Tak więc przemysł włókienniczy wymaga użycia znaczących ilości tego surowca. Jeżeli przyjmiemy, że średnia pojemność maszyn do okresowej obróbki tekstyliów wynosi średnio 2000 do 6500 l, uwzględnimy ilość kąpeli farbiarskich przypadających na jeden proces barwienia, tj. między 7 – 10 kąpeli to ilość ścieków generowanych przez zakład pracujący całą dobę dysponujący 40 maszynami wynosi 2400 – 5200 m³/dobę.

Ponadto podczas prowadzenia procesów uszlachetniania tekstyliów do kąpeli farbiarskich wprowadzany jest szereg zróżnicowanych substancji chemicznych. Praca przykładowej farbiarni tekstyliów opiera się niejednokrotnie na wachlarzu środków chemicznych przekraczających liczbę kilkuset produktów handlowych. Dzieje się tak ze względu na różnorodność technologii wykorzystywanych do obróbki tekstyliów wykonanych z poszczególnych rodzajów włókien. Jednak podstawę produkcji wielu zakładów włókienniczych stanowi bawełna, wiskoza i inne rodzaje włókien celulozowych. Obecnie grupa wyrobów z włókien celulozowych jest barwiona głównie barwnikami reaktywnymi. Według Ahmed i El-Shishtawy (2010) aż 50% ogólnej produkcji włókien celulozowych jest barwiona barwnikami reaktywnymi, 17% kadziowymi, 16% bezpośrednimi, 7% siarkowymi, 7% indygo, 3% lodowymi. Przyczyną takiego stanu rzeczy jest fakt, iż barwniki reaktywne posiadają szereg zalet do których należą m. in.: pełna gama kolorystyczna w żywych odcieniach, trwałe związanie z włóknem, dobre odporności wybarwień, stosunkowo łatwa synteza. Czajkowski (2006) oszacował roczną produkcję barwników reaktywnych w 2000 roku na 180 000 ton, natomiast Constapel (2009) na 120 000 – 140 000 ton w roku 2007.

Niestety pomimo wielu zalet barwniki reaktywne posiadają niską wartość „wyczerpania” z kąpeli, która jest szacowana przez producentów na około 50 do 90% (w przypadku nowych asortymentów barwników). Oznacza to, że nawet połowa barwników użytych do procesu barwienia może trafić do ścieków. Należy zwrócić uwagę także na fakt, iż procesy barwienia reaktywnego wymagają użycia specjalistycznej technologii. Aby było możliwe związanie cząsteczki barwnika reaktywnego z tworzywem włókna jest wymagane użycie w kąpeli barwiarskiej elektrolitu w postaci: NaCl lub Na₂SO₄, wytworzenia silnie alkalicznego pH oraz użycie środków pomocniczych o charakterze powierzchniowoczynnym. Ogólnie dla procesów reaktywnego barwienia tekstyliów zużycie barwników oszacowano na poziomie 0.5 – 80 g/kg tekstyliów, organicznych środków pomocniczych 0 – 30 g/kg tekstyliów, nieorganicznych środków pomocniczych 30 – 250 g/kg tekstyliów, elektrolitu 90 – 1500 g/kg

tekstyliów (Czajkowski 2006, Constapel i in. 2009, Ahmed i El-Shishtawy 2010, Mielicki 1991, Eija i in. 2000, Karche i in. 2002, Mikułka i in. 2003, Allegre i in. 2006).

Podsumowując można stwierdzić, iż ścieki barwierskie przez ilość wprowadzanych substancji chemicznych charakteryzują się wysokim współczynnikiem ChZT, natomiast niezbyt wysokim współczynnikiem BZT. Taki stan rzeczy powoduje, że ścieki te nie są podatne na procesy biologicznego oczyszczania. Dużym problemem jest także wysokie zasolenie i pH tych ścieków oraz zmienność ich parametrów w czasie, tabela 1. Biorąc zatem pod uwagę ilość i jakość ścieków generowanych w zakładach przemysłu włókienniczego można zauważyć jak istotnym staje się problem ich zagospodarowania.

Tab. 1. Parametry ogólnych ścieków włókienniczych, na podstawie: Baban i in. (2003), Ciardelli i in. (2001), Eremektar i in. (2007), Mihułka i in. (2003), Villegas-Navarro i in. (2001).

Parametr, jednostka	ChZT, mg/l	BZT5, mg/l	Zawiesina ogólna, mg/l	Substancje rozpuszczo-	Ncałk., mg/l	Pcałk., mg/l	Przewod- ność,	Chlorki, mg/l	Siarczany, mg/l	Zabarwie- nie, Pt-Co	pH
Wartość	450	160	200				4900	1000	250	1000	8,5
	–	–	–	330	5 – 70	1 – 6	–	–	–	–	–
	1700	600	750				12500	1750	600	3300	10,5

Nakreślony problem jest o tyle istotny, iż w nowoczesnych zakładach chemicznej obróbki tekstyliów co raz większy nacisk kładziony jest na aspekty związane z ochroną środowiska.

4. Możliwości wykorzystania wybranych technik pogłębionego utleniania – AOP do oczyszczania ścieków włókienniczych

Ze względu na cechy ścieków włókienniczych wskazujące na ich obniżoną podatność na biodegradację zawartość wielu trudno biodegradowalnych substancji chemicznych tj.: barwniki, detergenty, sole, do ich degradacji i oczyszczania wybranych strumieni ścieków w Zakładzie Włókienniczym „Biliński” Sp. j. postanowiono zastosować metody pogłębionego utleniania tzw. AOP (z ang. Advanced Oxidation Processes). Metody te znajdują szerokie zastosowanie do oczyszczania ścieków zawierających trudnodegradowalne substancje tj. farby, żywice, biocydy, chlorowcopochodne organiczne, oleje mineralne, barwniki, siarczki, fenole, etery, aminy i wiele innych. Dzieje się tak ponieważ ich istotą jest wytwarzanie rodników hydroksylowych. Rodnik hydroksylowy $\text{HO}^\bullet$ jest indywiduum chemicznym, które charakteryzuje się jednym z najwyższych potencjałów utleniających w przyrodzie ($\text{HO}^\bullet$ – 2,81V, O_3 – 2,07V, O_2 – 1,23V). Stąd wynika wysoka skuteczność metod AOP w oczyszczaniu ścieków nieulegających biodegradacji.

Do metod AOP zaliczyć można:

- ozonolizę,
- utlenianie fotokatalityczne,
- utlenianie za pomocą H_2O_2 ,
- utlenianie radiacyjne (wykorzystujące promieniowanie β i γ),
- metody z udziałem kilku czynników utleniających:
 - $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$,
 - $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$,
 - O_3/γ , $\text{H}_2\text{O}_2/\gamma$, Cl_2/γ (Perkowski, Zarzycki, praca zbiorowa, 2005; Zarzycki, praca zbiorowa, 2002).

Na podstawie przeglądu najnowszych doniesień literaturowych dotyczących badań naukowych można stwierdzić, iż zostało przeprowadzone wiele udanych prób głównie dekoloryzacji roztworów barwników metodami AOP. Zastosowaniem odczynnika Fentona, czyli $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ do odbarwiania roztworów barwników zajmowali się między innymi: Sun i in. (2009) – barwniki bezpośrednie, Behnajady i in. (2007), Wang (2008 b.) – barwniki kwasowe, Xu (2008) i in., Kuś i in. (2007) – barwniki reaktywne, Nileshe i in. (2006), Arslan-Alaton i in. (2008) – barwniki reaktywne i kwasowe, Kim i in. (2004) – barwniki reaktywne i zawieszinowe. Z kolei: Liu i in. (2007) – barwniki bezpośrednie, Muruganandham i in. (2004), Papić i in. (2009) – barwniki reaktywne, Bandala i in. (2008) – detergenty, skupili się na porównaniu efektów sumarycznego działania $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ i $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Natomiast Malik i in. (2003), Ashraf i in. (2006), Alnuaimi i in. (2008) – barwniki bezpośrednie, Riga i in. (2007), Arslan-Alaton i in. (2009) – barwniki reaktywne, Dong i in. (2007) – barwniki bezpośredni, reaktywne, zaprawowe, postanowili rozszerzyć badania nad reakcją Fentona o zbadanie wpływu soli na kinetykę odbarwiania.

Nad zastosowaniem ozonu do odbarwiania roztworów barwników pracowali m. in.: Wang i in. (2003), Senthilkumar i in. (2007), Koch i in. (2002), Zhang i in. (2004), Sarayu i in. (2007), Chen i in. (2009), Ulson i in. (2010) – barwniki reaktywne. Ledakowicz i in. (2005) badali proces ozonowania detergentów. Badania mające na celu porównanie ozonolizy z działaniem metod wykorzystujących ozon i inne czynniki utleniające tj. O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, UV/TiO_2 prowadzili: Maciejewska (2000), Arslan Alaton i in. (2002) – barwniki reaktywne, Arslan Alaton (2007) – środki pomocnicze, Muthukumar i in. (2005) – barwniki kwasowe, Oguz i in. (2006) – barwniki metalo-kompleksowe. Muthukumar i in. (2004) dla barwników kwasowych badał wpływ obecności elektrolitu na kinetykę reakcji ozonowania.

Galindo i in. (2000), (2001), Elmorsi i in. (2010) Sanz i in. (2003), Arslan-Alaton i in. (2006), Saïen i in. (2010) pracowali nad zastosowaniem utleniania fotokatalitycznego ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, UV/TiO_2 , VIS/TiO_2) do oczyszczania ścieków włókienniczych. Ponadto Hu i in. (2003) uwzględnił wpływ elektrolitu na odbarwianie roztworów barwników.

Pomimo tak wielu doniesień literaturowych dotyczących zastosowania metod AOP do oczyszczania głównie roztworów barwników i detergentów, autorom niniejszego przeglądu udało się dotrzeć do zaledwie kilku, których przedmiotem było odbarwianie ścieków przemysłowych ozonem. Kwestią tą zajmowali się: Ciardelli i in. (2001), Baban i in. (2003), Azbar i in. (2004), Eremektar i in. (2007), Constapel i in. (2009), Somensi (2010). Natomiast Rodriguez i in. (2002), Gulkaya i in. (2006), Wang i in. (2008 a.), Bianco i in. (2011) wykorzystywali reakcję Fentona i foto-Fentona ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) do odbarwiania rzeczywistych ścieków przemysłowych.

Nawiązując natomiast do zagadnienia oczyszczania ścieków w przemyśle należy zauważyć, iż aktualnie w polskim prawodawstwie brak jest norm dotyczących usuwania barwy ze ścieków. Dotychczas stosowane metody polegają głównie na rozcieńczaniu strumieni zabarwionych ścieków. Stosowane są również w nielicznych przypadkach metody strąceniowe - koagulacji (np. w ZPJ Dolwis S.A. w Leśnej k/Lubania Śląskiego), które prowadzą do przeniesienia zanieczyszczeń z fazy ciekłej do stałej, która trafia potem na składowiska odpadów niebezpiecznych. Metody AOP pozwalają na chemiczną degradację produktów. Sam czynnik utleniający jakim jest ozon, w różnych kombinacjach nie pozostawia szkodliwego produktu ubocznego, bo przechodzi w formę tlenu. Może więc być użyteczny w zintegrowanych procesach z oczyszczaniem biologicznym w warunkach aerobowych. Co się zaś tyczy produktów utleniania barwników czy detergentów, to brak jest powszechnie dostępnych danych w literaturze przedmiotu badań. Spośród nielicznych można zacytować nasze wcześniejsze prace nad ozonowaniem detergentów niejonowych (Ledakowicz et al., 2005; Kos et al., 2011), czy nad degradacją barwników azowych (Klepacz-Smółka et al., 2010, Paździor et al., 2009) oraz innych grup badaczy (Xu et al. 2008, Galino et al. 2001, Eremektar et al. 2007, Shuang et al. 2008).

Efektem projektu realizowanego przez Zakład Włókienniczy „Biliński” Sp. j., wspólne z Wydziałem Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska Politechniki Łódzkiej, będzie technologia oczyszczania ścieków z farbiarni z zastosowaniem metod AOP przy wykorzystaniu instalacji firmy Thies. W polskim przemyśle takiej technologii dotychczas nie stosowano i w tym sensie jest to zupełna nowość. W literaturze światowej można znaleźć opisy zastosowań metod AOP do oczyszczania ścieków z przemysłu włókienniczego, czy chemicznego, ale niewie-

le jest doniesień na temat instalacji przemysłowych. Jest to spowodowane stosunkowo wysokimi kosztami inwestycyjnymi i eksploatacyjnymi wytwarzania ozonu, czy stosowania lamp UV. Na podstawie osobistych kontaktów z ośrodkami naukowymi i przemysłowymi w Niemczech znane są nam jedynie trzy instalacje przemysłowe stosujące ozonowanie do oczyszczania ścieków przemysłu chemicznego (BASF Schwarzeheide) bądź odcieków ze składowisk odpadów (Membrat Verfahren) lub do odbarwiania ścieków włókienniczych kombinowaną metodą biologiczno-chemiczną (Drews Meerane GmbH). Zatem w skali światowej instalacje przemysłowe stosujące metody AOP są nielicznymi wyjątkami np. w porównaniu do instalacji uzdatniania wody, gdzie ozon jest powszechnie używany (przez takie firmy produkujące przemysłowe generatory ozonu jak Wedeco, Ozonia, itd.). Podczas ostatniego Światowego Kongresu Ozonowego - 20th IOA World Congress and 6th IUVA World Congress, w Paryżu nie było żadnych doniesień na temat instalacji przemysłowych stosujących metody AOP w przemyśle włókienniczym (Ozone News, 2011).

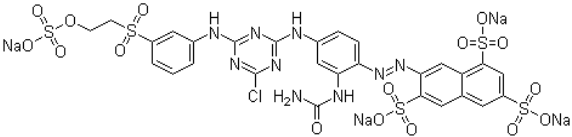
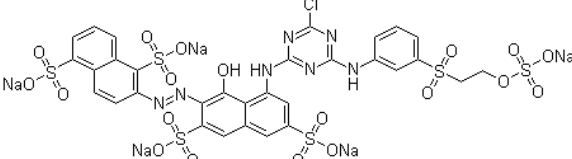
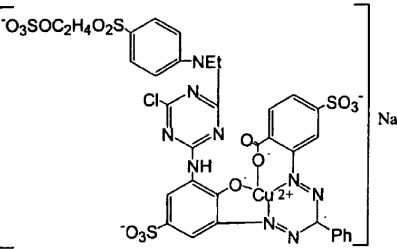
Jak już wspomniano istnieje wiele metod generacji rodników hydroksylowych i przy stosowaniu takiej olbrzymiej palety barwników i środków pomocniczych trudno jest bez badań wstępnych zaproponować właściwą metodę odbarwiania i degradacji chemicznej ksenobiotyków (składników pochodzenia antropogenicznego, które nie są biodegradowalne) zawartych w ściekach włókienniczych. Dlatego proponowana przez twórców instalacji do ozonowania - firmę Thiel - technologia oczyszczania ścieków wymaga dokładniejszego poznania i dopracowania. Obecnie udało się poddać zawróceniu około ¼ wody z procesu barwienia. W dalszej perspektywie czasowej po dopracowaniu tej technologii będzie rozważana możliwość odprowadzania ścieków do środowiska naturalnego, oczyszczanie i powtórne wykorzystanie solanki, recykling wody przemysłowej i zamknięcie obiegów wody w zakładzie.

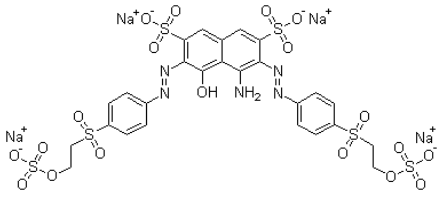
5. Eksperyment

5.1. Metodyka badań

Do przeprowadzenia eksperymentu użyto barwniki w postaci handlowej powszechnie używane w praktyce przemysłowej. Badano dwie „trójki” barwników reaktywnych koreańskiego producenta firmy KISCO Kyung-In Synthetic Corporation. Celem porównania, eksperymentom poddano barwniki z dwóch grup asortymentowych: Synozol K (barwniki reaktywne starej grupy asortymentowej) i Synozol HB (barwniki reaktywne nowej grupy asortymentowej). Dodatkowo badano również powszechnie używany w barwiarstwie barwnik czarny – C.I. Reactive Black 5, w postaci handlowej występujący jako Setazol Black DPT (Setas Kimya). Opis barwników przedstawiono w tabeli 2.

Tab. 2. Charakterystyka użytych barwników.

nazwa handlowa	wzór	charakterystyka
Synozol Yellow KHL		C.I. Reactive Yellow 145 CAS No. 93050-80-7 Molec. Mass: 1026.25 Struct.: reactive azo dye, bifunctional Abs. max.: 420 nm Applic.: cellulosic fibers, proc. temp. 60°C
Synozol Red K-3BS₁₅₀		C.I. Reactive Red 195 CAS No. 93050-79-4 Molec. Mass: 1136.32 Struct.: reactive azo dye, bifunctional Abs. max.: 543 nm Applic.: cellulosic fibers, proc. temp. 60°C
Synozol Blue KBR		C.I. Reactive Blue 221 CAS No. 93051-41-3 Molec. Mass: 890 Struct.: reactive dye with Cu complex chromophore, bifunctional Abs. max.: 604 nm, Applic.: cellulosic fibers, proc. temp. 60°C
Synozol Yellow HB	patent claim	C.I. not registered Molec. Mass: 350 g/mole* Struct.: reactive azo dye, Abs. max.: 421 nm, Applic.: cellulosic fibers , proc. temp. 60°C
Synozol Red HB	patent claim	C.I. not registered Molec. Mass: 550 g/mole* Struct.: reactive azo dye, Abs. max.: 514 nm, Applic.: cellulosic fibers, proc. Temp. 60°C
Synozol Navy Blue HB	patent claim	C.I. not registered Molec. Mass: 470 g/mole* Struct.: reactive azo dye, Abs. max.: 579 nm, Applic.: cellulosic fibers, proc. temp. 60°C

Setazol Black DPT		C.I. Reactive Black 5 CAS No. 12225-25-1 Molec. Mass: 991.82 g/mole Struct.: reactive azo dye, Abs. max.: 596 nm Applic.: cellulosic fibers, proc. temp. 60°C
--	---	--

* przybliżone wartości ujawnione przez producenta – Kyung-In Synthetic Corporation

W celu przeprowadzenia szczegółowej analizy parametrów ścieków z procesu barwienia barwnikami reaktywnymi badania kąpieli przeprowadzono dla każdego etapu oddzielnie. Próbkę ścieków przeznaczonych do badań zostały pobrane w trakcie trwania procesu barwienia bezpośrednio z maszyny przemysłowej, tuż przed spustem danej kąpieli do kanalizacji. Przeprowadzono także badania dla ścieków ogólnych generowanych przez zakład. Oznaczenie parametrów wykonano spektrofotometrycznie przy pomocy testów kuwetowych firmy Hach – Lange oraz za pomocą chromatografii jonowej.

W celu określenia ładunku zanieczyszczeń wprowadzanego do ścieków po procesie barwienia barwnikami reaktywnymi wykonano wybarwienia laboratoryjne o intensywnościach $x = 0.2, 0.4, 0.6, 1.0, 1.5, 3.0$ i 5.0% dla każdego barwnika. Badania wykonano na próbkach dzianiny bawełnianej, bielonej o masie ok. 10 g każda. Wybarwienia wykonano w barwiarce laboratoryjnej Mathis przy krotności kąpieli 1:12. Stężenie barwnika w kąpielach po procesie barwienia oszacowano na podstawie pomiaru absorbancji przy maksimach absorbancji danego barwnika (spektrofotometr przejściowy Helios firmy Thermo) i porównaniu do spektrofotometrycznych krzywych wzorcowych.

Przygotowanie roztworów barwników i środków pomocniczych wykonano automatycznie za pomocą urządzenia Dosorama firmy Technorama.

Badania kinetyki odbarwiania wodnych roztworów barwników za pomocą odczynnika Fentona wykonano poprzez pomiar absorbancji spektrofotometrem przejściowym Helios firmy Thermo z ciągłym, automatycznym poborem prób i systemem kuwety przepływowej. Ponadto do przeprowadzenia odbarwiania użyto $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, perhydrol – H_2O_2 conc. 30%, H_2SO_4 conc. 94% - roztwór wodny 1:10, NaOH, NaCl, Perigen LDR produkowany przez Textilchemie Dr Petry GMBH – środek pomocniczy o charakterze powierzchniowo-czynnym oraz użyto barwnika w formie zhydrolizowanej, tak jak jest to w przypadku ścieków włókienniczych. Hydrolizę roztworu barwnika prowadzono w łaźni wodnej w temperaturze 80°C w czasie 2 godz.

5.2. Określenie parametrów ścieków włókienniczych

Przeprowadzone badania wykazały dużą zmienność parametrów badanych ścieków pochodzących z poszczególnych kąpiele procesu barwienia barwnikami reaktywnymi włókien celulozowych co pokazano w tabeli 3. Dużą rozbieżność zaobserwowano także między parametrami charakteryzującymi ścieki ogólne, a tymi charakteryzującymi kąpiele. Zauważono, iż najwyższym parametrem ChZT i pH cechują się kąpiele po bieleniu oraz barwieniu. Natomiast silne zasolenie towarzyszy kąpielom po barwieniu i kwaszeniu, następującym bezpośrednio po barwieniu. Wynioskowano zatem, iż zasadne jest wydzielenie ścieków po operacjach jednostkowych procesu barwienia, które charakteryzują się wysokim pH, ChZT i zabarwieniem w celu oczyszczenia ich metodami fizycznymi i chemicznymi. Pozostałe natomiast postanowiono skierować do biologicznej oczyszczalni ścieków. Oczyszczona woda natomiast będzie zwracana ponownie do procesów produkcyjnych jako woda technologiczna i solanka. Zamknięty w ten sposób zostanie obieg wody zakładzie przemysłowym.

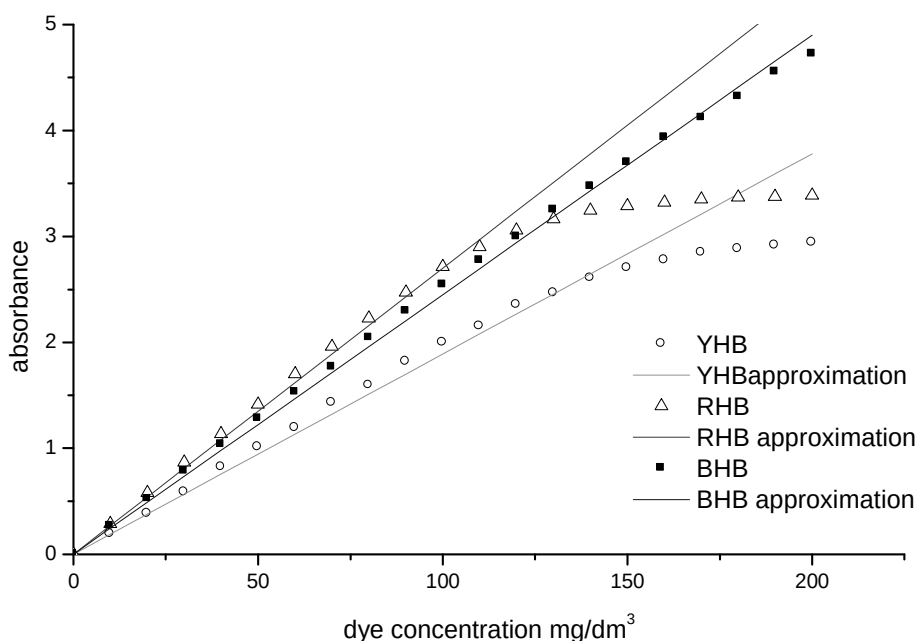
Tab. 3. Parametry ścieków włókienniczych – kąpiele barwiarskie, badania wykonane za pomocą chromatografii jonowej i testów LCK Hach – Lange.

Kąpiel/ Pa- rametr	bielenie	płuka- nie	kwasze- nie	barwie- nie	kwasze- nie	Pranie po far- bie	płukanie	ścieki ogólne
ChZT mg O ₂ /l	1348	439	285	694	308	523	262	822
pH	10,34	9,3	4,6	11,9	5,6	-	-	8,8
Chlorki mg/l	127	71,8	28,6	ponad zakres	2024	1003,9	367,7	1381,6
Azotany mg/l	6,4	2,1	1	3,5	0,06	2,9	1,7	4,8
Azotyny mg/l	-	-	-	3,3	0,1	0,01	0	0,97
Fosforany mg/l	3,6	1,2	0	0	0,15	2,8	0	0
Siarczany mg/l	3,3	0	0	121	32	12	5,4	128,5

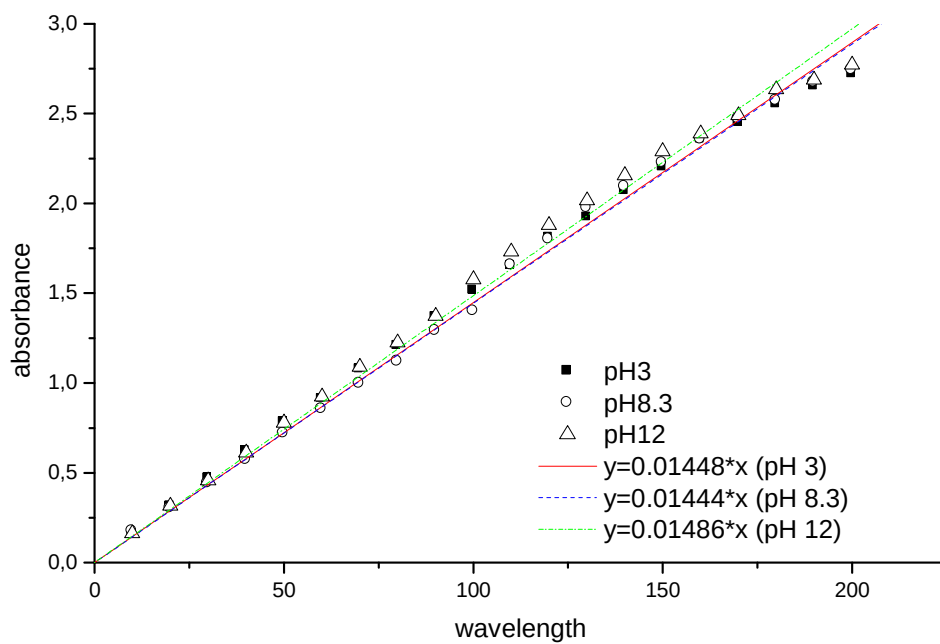
5.3. Skalowanie roztworów barwników

Ścieki po procesie barwienia oprócz zabarwienia charakteryzują się obecnością soli (NaCl bądź Na₂SO₄) oraz organicznych i nieorganicznych środków pomocniczych. Substancje te pozostają w ściekach w stężeniu zbliżonym do stężenia początkowego (część osadza się na wyrobie włókienniczym), gdyż nie zużywają się one, a jedynie wytwarzają środowisko odpowiednie do zajścia procesu barwienia. W celu uzależnienia absorbancji roztworów badanych barwników od ich stężenia określono krzywe skalowania uwzględniając także obecność w badanych próbach

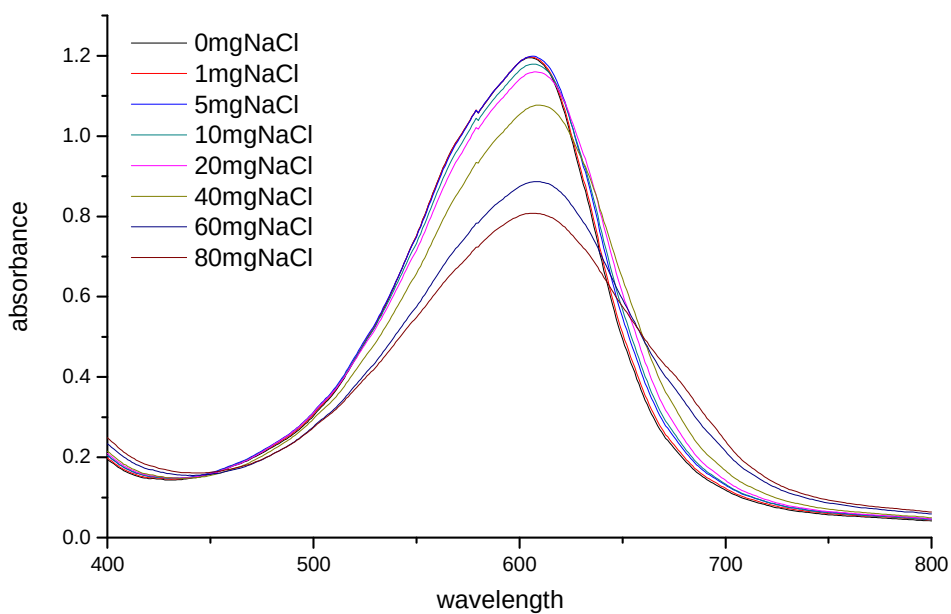
NaCl i środka wyrównującego – Perigen LDR, które to substancje są obecne w rzeczywistych ściekach po procesie barwienia. Na rys. 1. przedstawiono przykładowe krzywe skalowania dla barwników YHB, RHB, BHB. Można zauważyć, iż w przypadku barwników YHB i RHB po przekroczeniu ich stężenia w roztworze wodnym wynoszącego 120 mg/l nie jest spełnione prawo Lamberta-Beera, w związku z czym próby poddawane w dalszej kolejności procesowi odbarwiania wymagały rozcieńczenia przed wykonaniem pomiaru absorbancji. Na rys. 2. pokazano krzywe skalowania roztworu barwnika YKHL przy różnych wartościach pH, przy czym nie wykazano wpływu pH roztworu na wielkość mierzonej absorbancji, co dotyczyło wszystkich badanych barwników. Podobnego wpływu nie zaobserwowano także dla środka Perigen LDR. Zaobserwowano natomiast wpływ stężenia NaCl na wielkość absorbancji roztworów RK3BS, RHB oraz BKR, co pokazano na przykładzie barwnika BKBR na rys. 3. W przypadku barwnika BKBR stwierdzono zmniejszenie wartości absorbancji niemal o połowę dla roztworu zawierającego 80 g/l NaCl (ilość NaCl stosowana przy barwieniu na kolory „ciemne”) w porównaniu do roztworu nie zawierającego soli. To spostrzeżenie wymusiło konieczność opracowania dodatkowych krzywych skalowania dla ww. barwników uwzględniających różne wartości stężenia NaCl w roztworach, rys. 4.



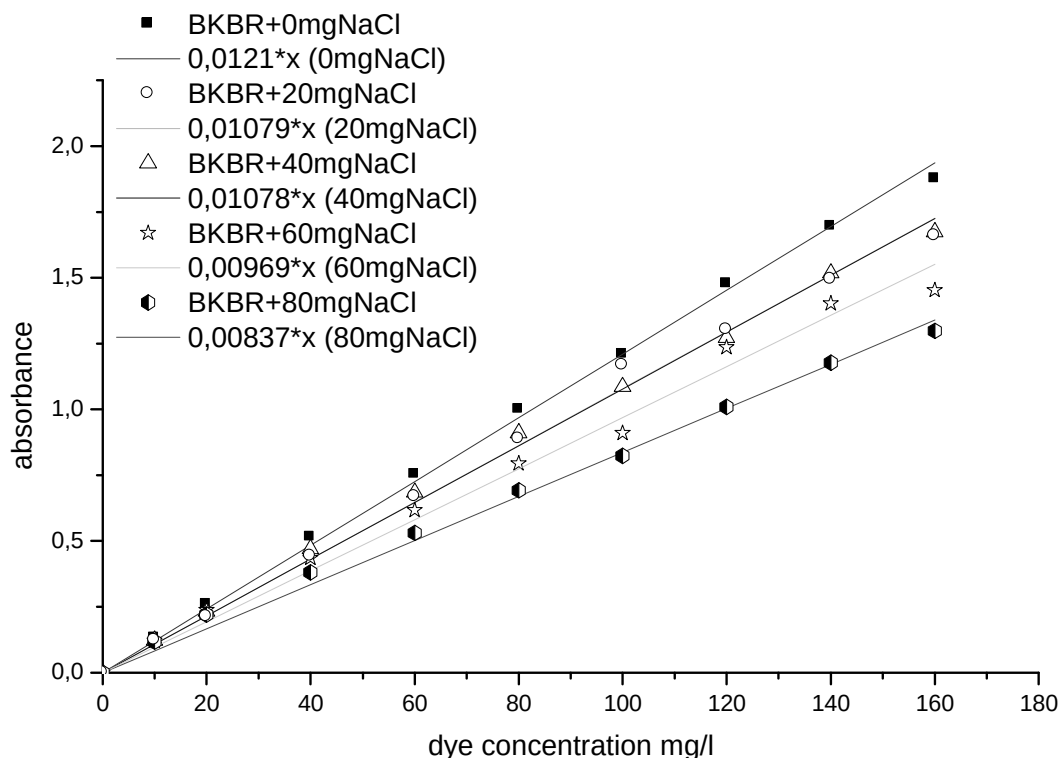
Rys. 1. Zależność wielkości absorbancji od stężenia barwników w roztworach – krzywe skalowania dla barwników: a. Synozol K, b. Synozol HB.



Rys. 2. Krzywe skalowania dla roztworu barwnika YKHL dla wartości pH= 3, 8.3, 12.



Rys. 3. Zależność absorbancji roztworu barwnika BKBR o stężeniu 100 mg/l od wartości stężenia NaCl: 0, 1, 5, 10, 20, 40, 60, 80 g/l.



Rys. 4. Krzywe skalowania dla roztworu barwnika BKBR dla wartości stężenia NaCl: 0, 20, 40, 60, 80 g/l.

5.4. Określenie ładunku barwnika w ścieku po procesie barwienia

W celu określenia ładunku zanieczyszczeń wprowadzanego do ścieków po procesie barwienia barwnikami reaktywnymi wykonano wybarwienia laboratoryjne o intensywnościach w szerokim zakresie intensywności od 0.2 do 5.0% dla każdego z badanych barwników. Po pomiarach absorbancji kąpieli po barwieniu i odniesieniu ich do stężeń barwników (wartości przedstawiono w tab. 4.) jako reprezentatywną wartość stężenia barwników w ściekach (po procesie barwienia) oszacowano na 200 mg/l. Wartość tę przyjęto dla wybarwień „ciemnych” tj. między 1.5 – 3.0% z uwagi na fakt, iż w praktyce przemysłowej nie wykonuje się wybarwień ciemniejszych, gdyż jest to nie ekonomiczne (rzadko, bądź jedynie dla czerni).

Badania odbarwiania roztworów barwników za pomocą odczynnika Fentona prowadzono zatem dla początkowego stężenia barwnika wynoszącego 200 mg/l. Zaobserwowano ponadto różnicowany stopień wyczerpania badanych barwników z kąpieli. Stwierdzono tym samym, iż ilość wnoszonego zanieczyszczenia jest cechą charakterystyczną dla danego barwnika, a nie grupy barwników. Pomimo, iż producenci zapewniają często, iż nowe grupy asortymentowe barwników mają wyższy stopień przereagowania z włóknem. Najniższym stopniem związania włók-

nem wykazał się barwnik Synozol Red K3-BS₁₅₀ – C.I. Reactive Red 195, najwyższym z kolei Synozol Blue KBR – C.I. Reactive Blue 221.

Tab. 4. Stężenie barwników: Synozol K i Synozol HB pozostające w kąpieli po procesie barwienia.

Intensywność wybarwienia		0.2%	0.4%	0.6%	1.0%	1.5%	3.0%	5.0%
Stężenie początkowe w kąpieli barw. C _{init.} , mg/l		170	330	500	830	1250	2500	4170
		113*	220*	333*	553*	833*	1666*	2780*
Stężenie końcowe C _{final.} , mg/l	YKHL	7	15	24	44	70	170	368
	YHB	13	25	37	63	100	240	525
	RK3BS ₁₅₀	11	25	36	144	195	372	648
	RHB	13	25	40	61	102	198	330
	BKBR	9	21	32	57	78	165	253
	NHB	19	40	58	76	133	271	485

* wartości dla Synozol Red K3-BS₁₅₀

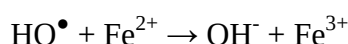
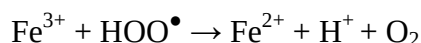
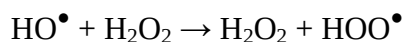
5.5. Odbarwianie roztworów barwników odczynnikiem Fentona

Wspólną cechą metod pogłębionego utleniania – AOP (Advanced Oxidation Process) jest generowanie w układach reakcyjnych *in situ* utleniaczy o wysokim potencjale utleniającym, z których najistotniejszym jest rodnik hydroksylowy. Mogą one utleniać związki organiczne wg trzech mechanizmów:

- poprzez pobranie przez rodnik hydroksylowy elektronu z substancji organicznej,
- poprzez odszczepienie od cząsteczki organicznej atomu wodoru,
- poprzez addycję rodnika hydroksylowego do wiązania podwójnego w alkenach i związkach aromatycznych.

Poszczególne metody AOP różnią się jedynie sposobem, w jaki wytwarzany jest ten rodnik. Zaliczamy do nich ozonolizę, fotoutlenianie, radiolizę i metody wykorzystujące H₂O₂. W niniejszej pracy skupiono się na zastosowaniu odczynnika Fentona do odbarwiania roztworów barwników oraz mieszanin symulujących skład rzeczywistych ścieków. W kolejnym etapie badań planowane jest przeprowadzenie podobnych doświadczeń na ściekach rzeczywistych oraz eksperymenty obejmujące ozonolizę, prowadzoną również w warunkach przemysłowych przy wykorzystaniu instalacji Thies.

Reakcja Fentona polega na katalizowanym jonami Fe^{2+} rozkładzie wody utlenionej w wyniku czego tworzy się rodnik hydroksylowy, rys. 5.



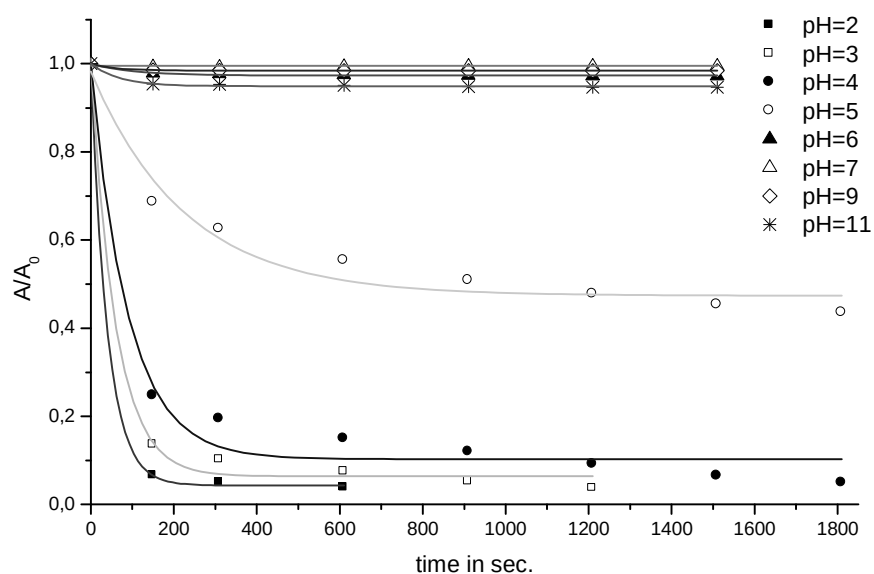
Rys. 5. Mechanizm rozkładu H_2O_2 w obecności jonów żelaza (Zarzycki, praca zbiorowa, 2002).

Odkryty przez J.H. Fentona w 1884 roku odczynnik ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$) jest w stanie utlenić wiele substancji organicznych i jest jedną z bardziej skutecznych technik pogłębionego utleniania.

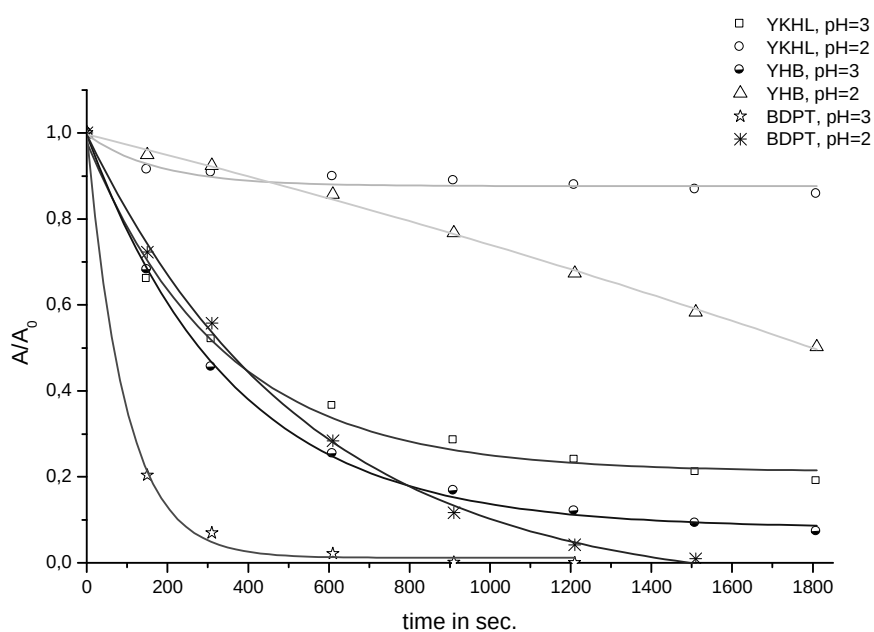
5.5.1. Ustalenie optymalnego pH reakcji

Proces odbarwiania roztworów barwników odczynnikiem Fentona przeprowadzono w szerokim zakresie pH od wartości 2 do 11. Naturalnym pH po procesie barwienia jest pH bliskie wartości 11, a nawet 12. Natomiast reakcja rozkładu H_2O_2 katalizowana jest najbardziej efektywnie jonami Fe^{2+} w roztworach wodnych przy pH równym 3 (Xu i in., 2008; Kusić i in., 2007; Arslan-Alaton i in., 2008). Dekoloryzacja barwnika BKBR najszybciej następowała przy pH wynoszącym 2, co przedstawiono na rys. 6.a. Natomiast dla pozostałych badanych roztworów barwników odbarwianie odczynnikiem Fentona postępowało najszybciej przy wartości pH równej 3, co pokazano na przykładzie barwników YKHL, YHB i BDPT na rys. 6.b. Dalsze badania zatem były wykonywane przy $\text{pH} = 3$, co wymagało ustawiania wartości pH badanych próbek za pomocą roztworu H_2SO_4 .

a.



b.

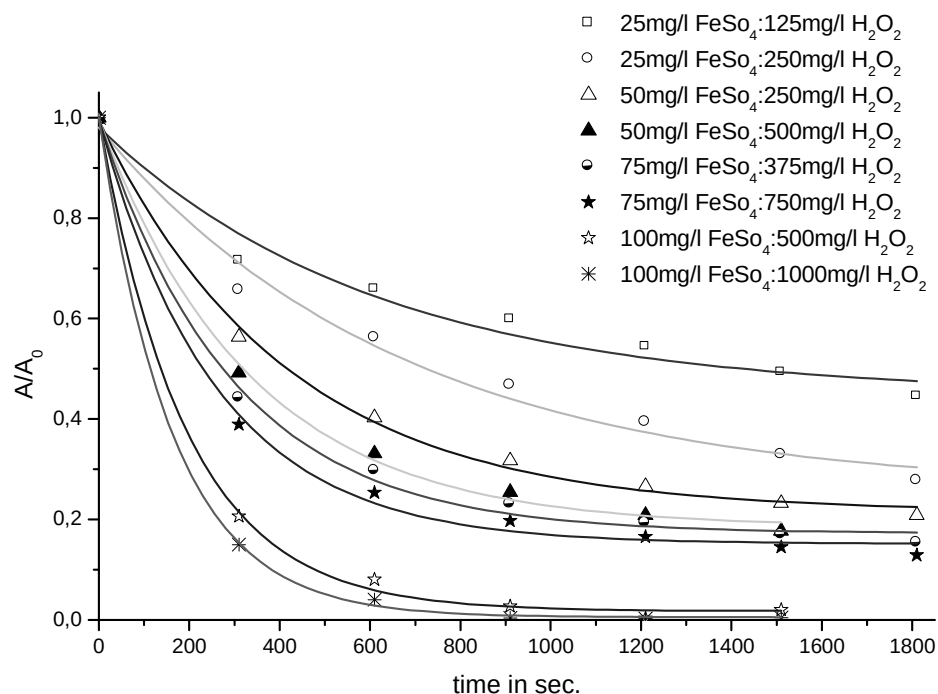


Rys. 6. Zależność szybkości reakcji odbarwiania roztworu barwnika: a. BKBK o stężeniu 200mg/l za pomocą 75mg Fe_{2+} / 750mg H_2O_2 przy wartości pH= 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9 i 11; b. YKHL, YHB, BDPT o stężeniu 200mg/l za pomocą 75mg Fe_{2+} / 750mg H_2O_2 przy wartościach pH= 2, 3.

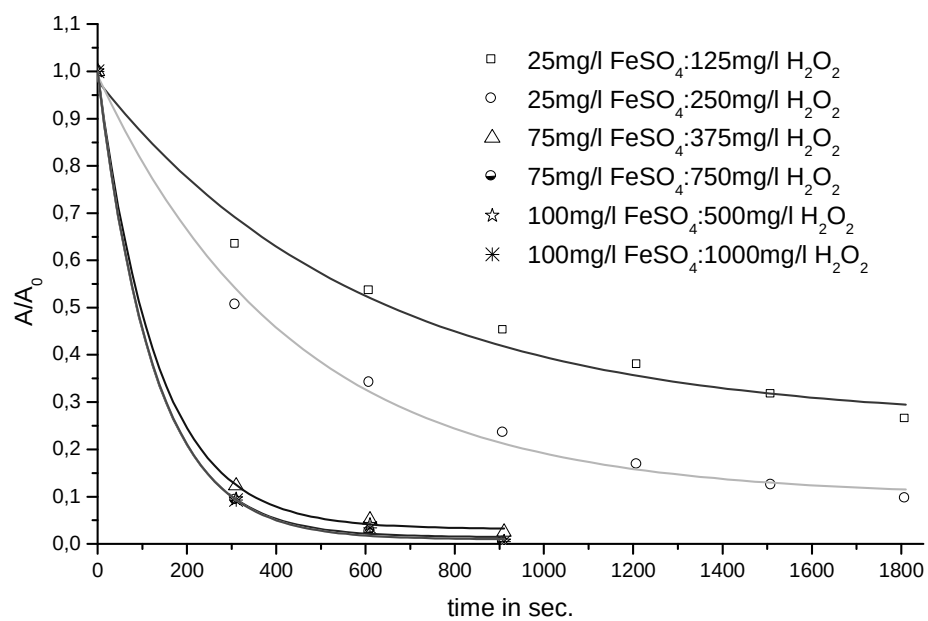
5.5.2. Dobór dawki i stosunku reagentów $Fe^{2+} : H_2O_2$

Dla roztworów wodnych wszystkich badanych barwników zostały przeprowadzone próby mające na celu dobranie optymalnej dawki i stosunku reagentów zapewniającej efektywne prowadzenia procesu odbarwiania. Testowane były stężenia $FeSO_4$ w zakresie 25 – 100 mg/l oraz stosunek reagentów 1x $FeSO_4$:5x H_2O_2 i 1x $FeSO_4$:10x H_2O_2 . Na rys. 7 przedstawiono wyniki badań uzyskane dla roztworów badanych barwników: a. YKHL b. RK3BS c. BKBR d. YHB e. RHB f. BHB g. BDPT. W każdym z badanych przypadków można było zauważyć, większy stopień redukcji barwy dla stosunku reagentów 1x $FeSO_4$:10x H_2O_2 , który został zastosowany w dalszej części badań. Natomiast do odbarwienia roztworów barwników o stężeniu 200 mg/l optymalnym było stężenie $FeSO_4$ wynoszące 75 mg/l. Można ponadto zaobserwować, iż w przypadku barwnika BKBR (rys. 7 c.) ponad 80% redukcji barwy, a dla barwnika RK3BS (rys. 7. d.) ponad 70% uzyskano dla wszystkich wariantów odbarwiania. W pozostałych przypadkach tak wysoki stopień redukcji barwy uzyskano tylko w przypadku zastosowania 75 mg/l i 100 mg/l $FeSO_4$. Stopień redukcji barwy poszczególnych roztworów barwników był zbliżony dla prób zawierających 75 mg/l jak i 100 mg/l $FeSO_4$.

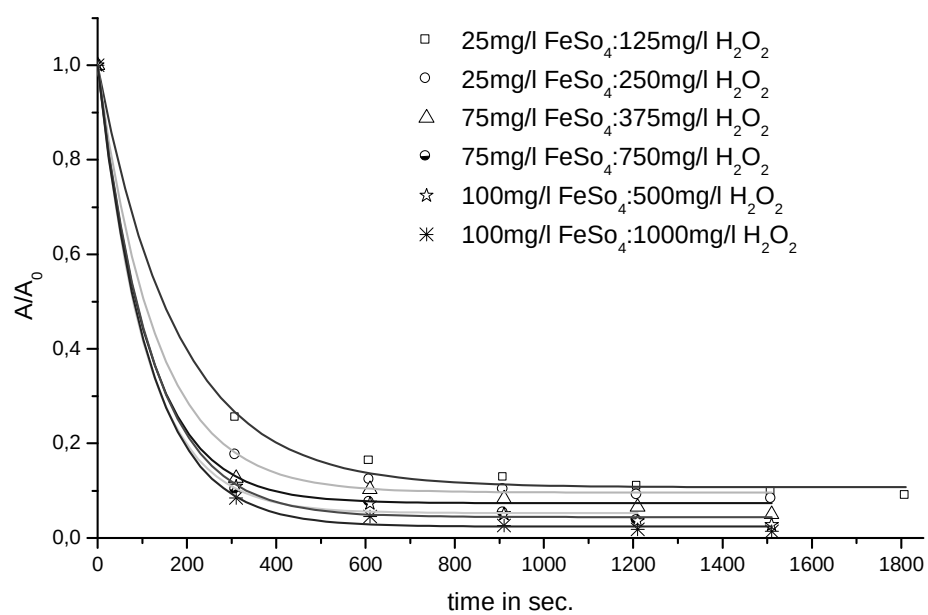
a.



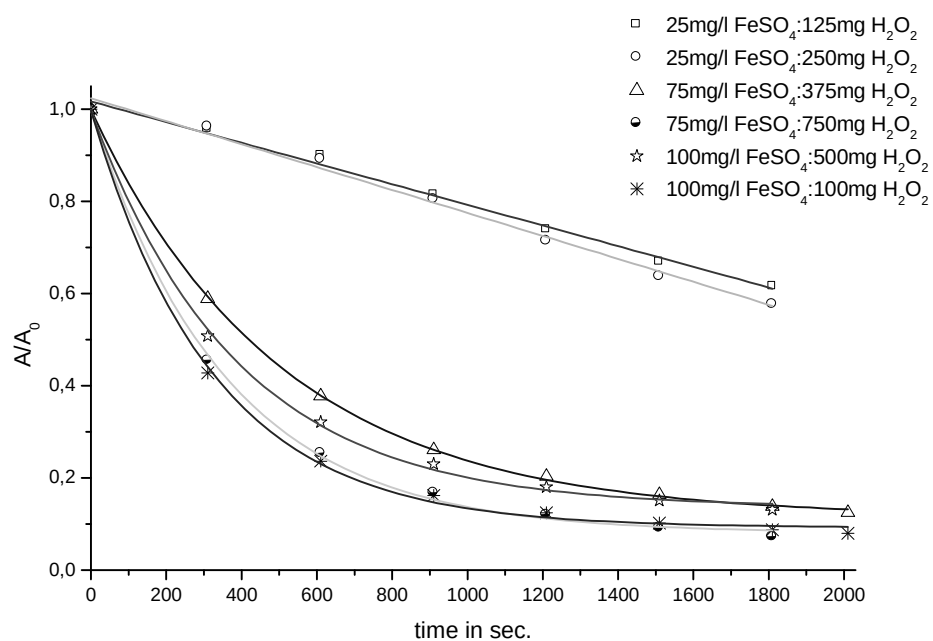
b.



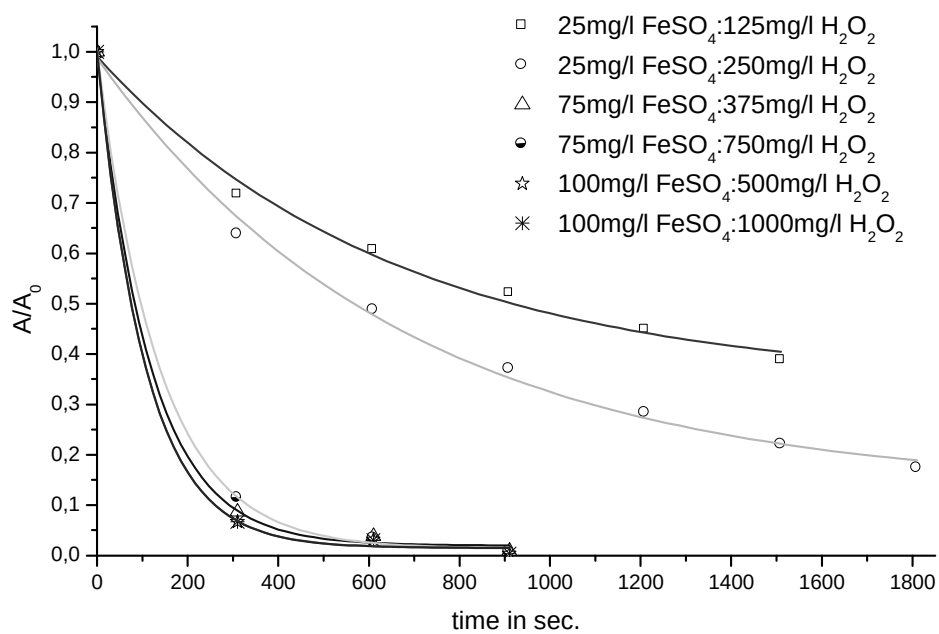
c.



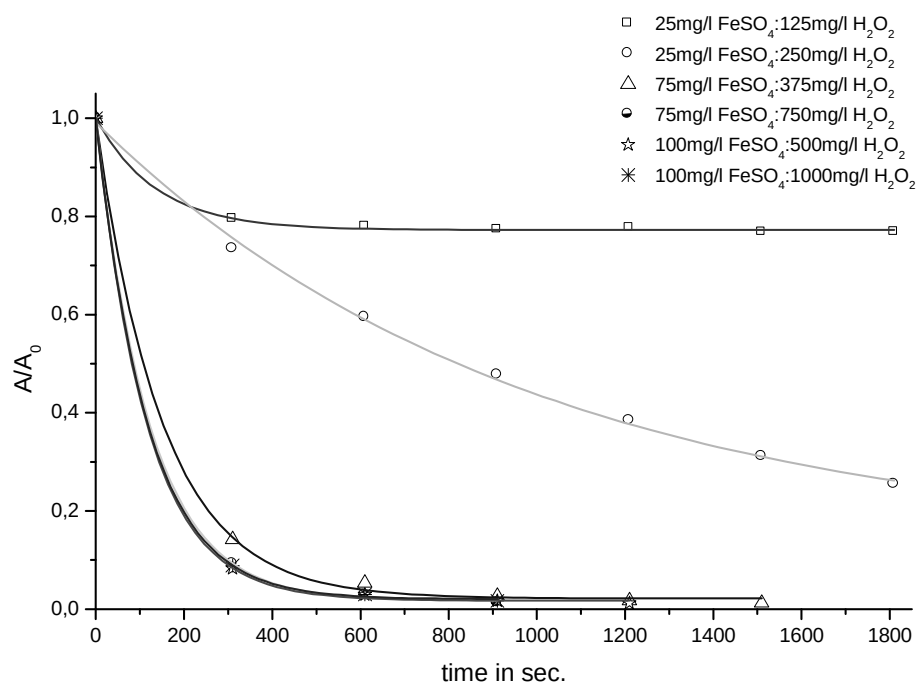
d.



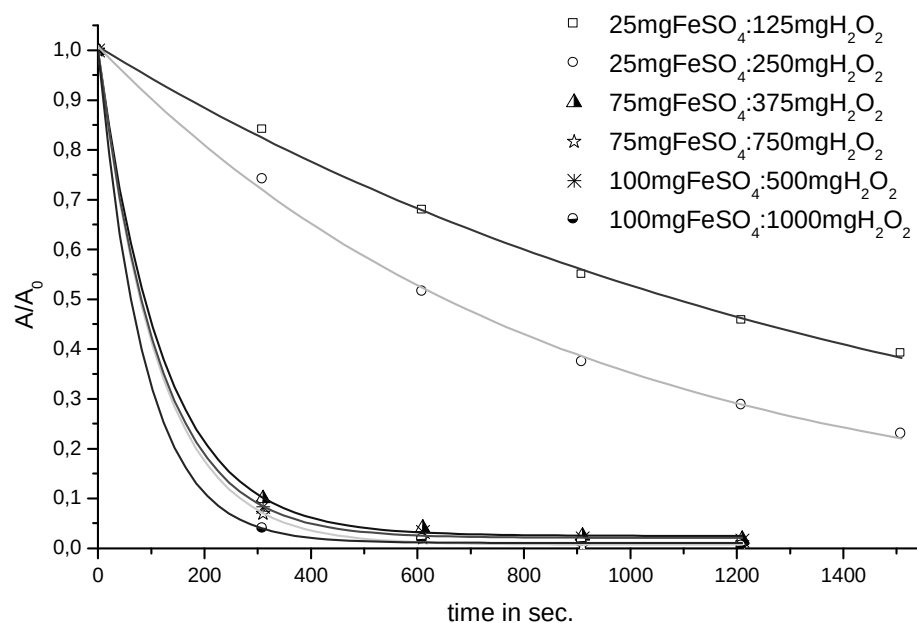
e.



f.



g.

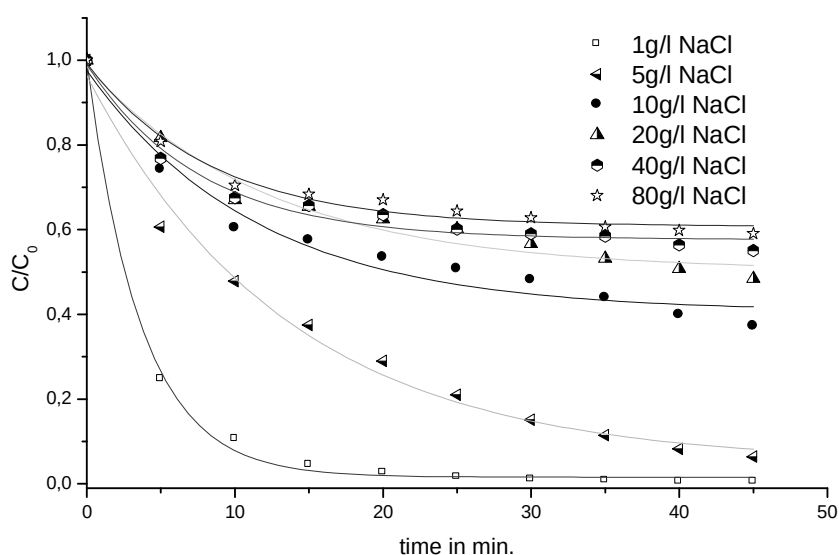


Rys. 7. Zależność szybkości reakcji odbarwiania roztworu barwnika: a. YKHL b. RK3BS c. BKBR d. YHB e. RHB f. BHB g. BDPT o stężeniu 200mg/l od dawki użytego FeSO_4 od 25 – 100 mg/l i stosunku reagentów FeSO_4 : H_2O_2 – 1:5 i 1:10, przy $\text{pH}=3$.

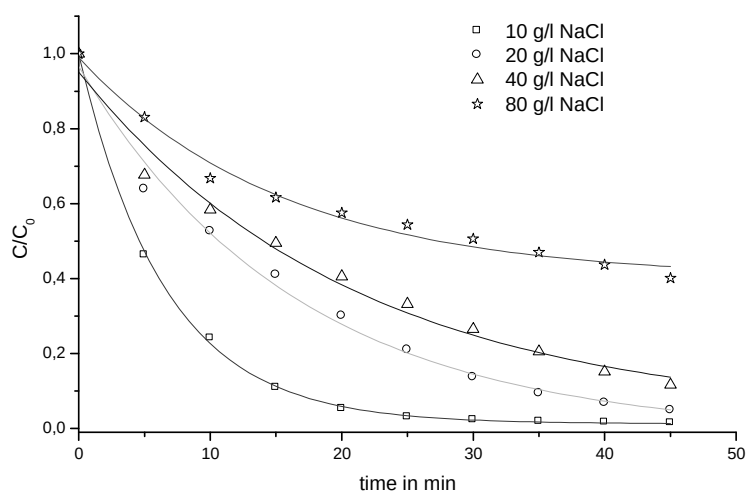
5.5.3. Wpływ obecności NaCl i Perigenu LDR na odbarwianie roztworów barwników

Do odbarwienia roztworów wszystkich badanych barwników o stężeniu 200 mg/l optymalnym było stężenie FeSO_4 75 mg/l i stosunek reagentów 1x FeSO_4 :10x H_2O_2 . Takie same warunki procesu odbarwiania odczynnikiem Fentona zastosowano następnie do odbarwiania roztworu barwnika BDPT zawierającego kolejno 1, 5, 10, 20, 40, 80 g/l. Wykazano, iż jedynie dla stężenia NaCl równego 1 g/l nie nastąpił znaczący spadek efektywności procesu odbarwiania. Redukcja barwy w tym przypadku wynosiła 99% podobnie jak dla próby nie zawierającej NaCl. Natomiast redukcja barwy dla próbki zawierającej 10 g/l NaCl wynosiła już 63%, a dla tej zawierającej 80 g/l NaCl redukcja barwy osiągnęła wartość nieco ponad 40%, rys. 8.

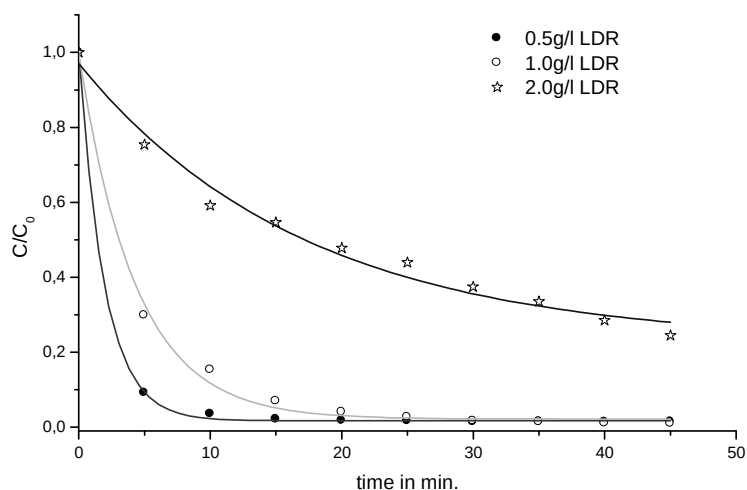
Po zwiększeniu dawki FeSO_4 do 200 mg/l i utrzymaniu stosunku reagentów 1x FeSO_4 :10x H_2O_2 eksperyment powtórzono dla próbek roztworu barwnika BDPT o stężeniu 200 mg/l zawierającego kolejno 10, 20, 40, 80 g/l, dla których poprzednio proces był mało efektywny oraz próbek roztworu barwnika BDPT o stężeniu 200 mg/l zawierającego odpowiednio 0.5, 1.0, 2.0 g/l środka pomocniczego - Perigen LDR. W przypadku próbek zawierających 10 – 40 g/l NaCl udało się uzyskać redukcję barwy przekraczającą 90%, natomiast dla próbki zawierającej 80 g/l NaCl – 40% redukcji barwy, rys. 9. W przypadku próbek zawierających 0.5 i 1.0 g/l Perigenu LDR dawka 200 mg/l FeSO_4 pozwoliła uzyskać 99% redukcji zabarwienia, natomiast dla próbki zawierającej 2.0 g/l LDR była to wartość sięgająca 75% redukcji zabarwienia, rys. 10. Wykazano tym samym inhibitujący wpływ obecności NaCl i środka pomocniczego Perigen LDR w badanych roztworach na ich odbarwianie za pomocą odczynnika Fentona.



Rys. 8. Zależność szybkości reakcji odbarwiania roztworu zawierającego 200mg/l barwnika BDPT oraz odpowiednio 1, 5, 10, 20, 40, 80g/l NaCl od dawki użytego FeSO_4 75 mg/l, stosunku reagentów 1x FeSO_4 :10x H_2O_2 , pH=3.



Rys. 9. Zależność szybkości reakcji odbarwiania roztworu zawierającego 200mg/l barwnika BDPT oraz odpowiednio 10, 20, 40, 80g/l NaCl od dawki użytego FeSO_4 75 mg/l stosunku reagentów 1x FeSO_4 :10x H_2O_2 , pH=3.

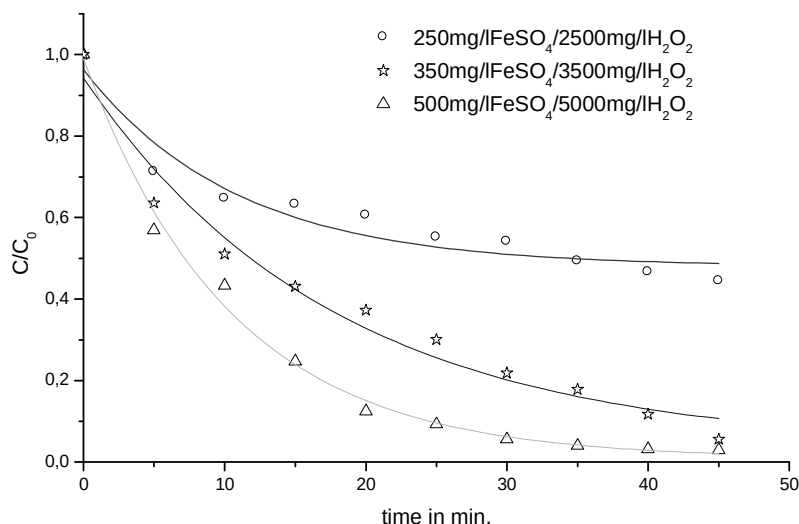


Rys. 10. Zależność szybkości reakcji odbarwiania roztworu zawierającego 200mg/l barwnika BDPT oraz odpowiednio 0.5, 1.0, 2.0 g/l Perigenu LDR od dawki użytego FeSO_4 200 mg/l, stosunku reagentów 1x FeSO_4 :10x H_2O_2 , pH=3.

5.5.4. Odbarianie ścieków rzeczywistych

Następnie przeprowadzono eksperyment dotyczący odbarwiania odczynnikami Fentona roztworów barwnika BDPT o stężeniu 200 mg/l zawierających 80 g/l NaCl oraz 0.5 g/l Perigenu LDR, odtwarzających rzeczywisty skład ścieków po procesie barwienia reaktywnego. Użyto zwiększonych dawek reagentów wynoszących 250, 350, 500 mg/l FeSO_4 przy zachowaniu stosunku reagentów 1x FeSO_4 :10x H_2O_2 ustalonego w badaniach wstępnych. Zarówno dla dawki FeSO_4 wynoszącej 350 oraz 500 mg/l udało się osiągnąć zadowalający poziom redukcji barwy

wynoszący ponad 95% i 97% co uwidocznione zostało na rys. 11. Wykazano, iż należy użyć niemal 5 krotnie większej dawki reagentów aby odbarwić mieszaninę odtwarzającą rzeczywisty skład ścieków po procesie barwienia, niż ma to miejsce w przypadku roztworów barwników.



Rys. 11. Zależność szybkości reakcji odbarwiania roztworu zawierającego 200mg/l barwnika BDPT, 80g/l NaCl i 0,5 g/l Perigenu LDR od dawki użytego FeSO₄: 250, 350 i 500 mg/l i stosunku reagentów 1x FeSO₄:10x H₂O₂, pH=3.

5.5.5. Wnioski z przeprowadzonych badań

Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń poczyniono następujące spostrzeżenia:

- określono parametry charakteryzujące ogólne ścieki włókiennicze i ścieki z poszczególnych operacji w procesie barwienia – stwierdzono duże zróżnicowanie parametrów charakteryzujących ścieki ogólne i te z operacji barwienia,
- określono zależność stężenia badanych barwników w roztworach wodnych od ich absorbancji, określono krzywe skalowania, przy różnych wartościach pH, jak również dla roztworów zawierających NaCl i środek pomocniczy – Preigen LDR, przy czym:
 - nie stwierdzono wpływu pH i środka pomocniczego do barwienia – Preigen LDR na absorbancję roztworów badanych barwników,
 - stwierdzono znaczący wpływ obecności NaCl na absorbancję roztworów: RK3BS, BKBR, RHB, wyznaczono dodatkowe krzywe skalowania,
- ustalono stężenie badanych barwników w kąpieli po procesie barwienia w zakresie różnych stężeń początkowych,
- przeprowadzono badania odbarwiania odczynnikami Fentona:

- o roztworów barwników, przy czym stwierdzono wysoką redukcję barwy wynoszącą około 90% dla dawki 75 mg/l FeSO_4 i stosunku reagentów $1\text{xFeSO}_4:10\text{xH}_2\text{O}_2$,
 - o mieszanin odtwarzających skład rzeczywistych ścieków po procesie barwienia, przy badaniu których wykazano inhibitujący wpływ NaCl i Perigenu LDR na proces ich odbarwiania; do efektywnego odbarwienia (ponad 90% redukcji zabarwienia) mieszaniny zawierającej oprócz barwnika ww. substancje należało użyć niemal 5 krotnie wyższego stężenia reagentów niż w przypadku odbarwiania roztworu barwnika.
- w świetle uzyskanych informacji zasadne staje się prowadzenie dalszych badań dotyczących odbarwiania modelowych ścieków zawierających barwniki, NaCl, środki pomocnicze oraz ścieków rzeczywistych, zarówno odczynnikiem Fentona jak i innymi technikami pogłębionego utleniania.

6. Literatura:

- Allegre C., Moulin P., Maisseu M., Charbit F., Treatment and reuse of reactive dyeing effluents, *Journal of Membrane Science* 269 (2006) 15–34
- Alnuaimi Maitha M., Rauf M.A., Ashraf S. Salman, A comparative study of Neutral Red decoloration by photo-Fenton and photocatalytic processes, *Dyes and Pigments* 76 (2008) 332–337
- Ahmed Nahed S. E. El-Shishtawy Reda M., The use of new technologies in coloration of textile fibers, *J Mater Sci* (2010) 45:1143–1153
- Arslan Alaton Idil, Akmehmet Balcioglu Isil, Bahnemann Detlef W., Advanced oxidation of a reactive dye bath effluent: comparison of O_3 , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ and $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ processes, *Water Research* 36 (2002) 1143–1154
- Arslan-Alaton Idil, Erdinc Elif, Effect of photochemical treatment on the biocompatibility of a commercial nonionic surfactant used in the textile industry, *WATER RESEARCH* 40 (2006) 3409 – 3418
- Arslan Alaton Idil, Degradation of a commercial textile biocide with advanced oxidation processes and ozone, *Journal of Environmental Management* 82 (2007) 145–154
- Arslan-Alaton Idil, Gursoy Betul Hande, Schmidt Jens-Ejbye, Advanced oxidation of acid and reactive dyes: Effect of Fenton treatment on aerobic, anoxic and anaerobic processes, *Dyes and Pigments* 78 (2008) 117–130
- Arslan-Alaton Idil, Tureli Gokce, Olmez-Hanci Tugba, Treatment of azo dye production wastewaters using Photo Fenton-like advanced oxidation processes: Optimization by response surface methodology, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 202 (2009) 142–153
- Ashraf S. Salman, Rauf Muhammad A., Alhadrami Seham, Degradation of Methyl Red using Fenton's reagent and the effect of various salts, *Dyes and Pigments* 69 (2006) 74–78
- Azbar N., Yonar T., Kestioglu K., Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent, *Chemosphere* 55 (2004) 35–43
- Baban Ahmet, Yediler Ayfer, Lienert Doris, Kemerdere Nese, Kettrup Antonius, Ozonation of high strength segregated effluents from a woollen textile dyeing and finishing plant, *Dyes and Pigments* 58 (2003) 93–98

Bandala Erick R., Pelaez Miguel A., Salgado Maria J., Torres Luis, Degradation of sodium dodecyl sulphate in water using solar driven Fenton-like advanced oxidation processes, *Journal of Hazardous Materials* 151 (2008) 578–584

Behnajady M.A., Modirshahla N., Ghanbary F., A kinetic model for the decolorization of C.I. Acid Yellow 23 by Fenton process, *Journal of Hazardous Materials* 148 (2007) 98–102

Bianco Barbara, De Michelis Ida, Vegliñ Francesco, Fenton treatment of complex industrial wastewater: Optimization of process conditions by surface response method, *Journal of Hazardous Materials* 186 (2011) 1733–1738

Chen T.Y., Kao C.M., Hong A., Lin C.E., Liang S.H., Application of ozone on the decolorization of reactive dyes — Orange-13 and Blue-19, *Desalination* 249 (2009) 1238–1242

Ciardelli Gianluca, Ranieri Nicola, The treatment and reuse of wastewater in the textile industry by means of ozonation and electroflocculation, *Wat. Res.* Vol. 35, No. 2, pp. 567-572, 2001

Constapel Marc, Schellentrager Marc, Marzinkowski Joachim Michael, Gab Siegmard, Degradation of reactive dyes in wastewater from the textile industry by ozone: Analysis of the products by accurate masses, *water research* 43 (2009) 733 – 743

Czajkowski W. “Nowoczesne barwniki dla włókiennictwa”, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź 2006

Dong Yongchun, Chen Jiali, Li Chunhui, Zhu Hongxing, Decoloration of three azo dyes in water by photocatalysis of Fe (III)oxalate complexes/H₂O₂ in the presence of inorganic salts, *Dyes and Pigments* 73 (2007) 261-268

Eija Kalliala , PaiviTalvenmaa, Environmental profile of textile wet processing in Finland, *Journal of Cleaner Production* 8 (2000) 143–154

Elmorsi Taha M., Riyad Yasser M., Mohamed Zeinhom H., Abd El Bary Hassan M.H., Decolorization of Mordant red 73 azo dye in water using H₂O₂/UV and photo-Fenton treatment, *Journal of Hazardous Materials* 174 (2010) 352–358

Eremektar Gulen, Selcuk Huseyin, Meric Sureyya, Investigation of the relation between COD fractions and the toxicity in a textile finishing industry wastewater: Effect of preozonation, *Desalination* 211 (2007) 314–320

Galindo Catherine, Jacques Patrice, Kalt André, Photodegradation of the aminoazobenzene acid orange 52 by three advanced oxidation processes: UV/H₂O₂, UV/TiO₂ and VIS/TiO₂ Comparative mechanistic and kinetic investigations, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 130 (2000) 35–47

Galindo Catherine , Jacques Patrice, Kalt André, Photochemical and photocatalytic degradation of an indigoid dye: a case study of acid blue 74 (AB74), *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 141 (2001) 47–56

Gulkaya Ipek, Surucu Gulerman A., Dilek Filiz B., Importance of H₂O₂/Fe²⁺ ratio in Fenton’s treatment of a carpet dyeing wastewater, *Journal of Hazardous Materials* B136 (2006) 763–769

Hu C., Yu Jimmy C., Hao Z., Wong P.K., Effects of acidity and inorganic ions on the photocatalytic degradation of different azo dyes, *Applied Catalysis B: Environmental* 46 (2003) 35–47

Karcher Silke, Kornmuller Anja, Jekel Martin, Anion exchange resins for removal of reactive dyes from textile Wastewaters, *Water Research* 36 (2002) 4717–4724

Kim Tak-Hyun, Park Chulhwan, Yang Jeongmok, Kim Sangyong, Comparison of disperse and reactive dye removals by chemical coagulation and Fenton oxidation, *Journal of Hazardous Materials* B112 (2004) 95–103

Klepacz-Smółka Anna, Sójka-Ledakowicz Jadwiga, Paździor Katarzyna, Ledakowicz Stanisław, Application of anoxic fixed film and aerobic CSTR bioreactor in treatment of nanofiltration concentrate of real textile wastewater, *Chemical Papers* 64 (2) 230–236 (2010)

Koch M. i in., Ozonation of hydrolized Azo dye reactive yellow 84 (CI), *Chemosphere* 46 (2002) 109-113

Kos Lech, Perkowski Jan, Żyła Renata, Decomposition of Detergents in Industrial Wastewater by AOP in Flow Systems, *Ozone: Science & Engineering*, 33: 301–307, 2011

Kusić Hrvoje, Lončarić Božić Ana, Koprivanac Natalija, Papić Sanja, Fenton type processes for minimization of organic content in coloured wastewaters. Part II: Combination with zeolites, *Dyes and Pigments* 74 (2007) 388-395
Ledakowicz S., Perkowski J., Bulska A., Jamroz T., Syncio B., Ozonation impact on degradation and toxicity of non-ionic surfactants, *Ozone: Science and Engineering*, 27:437 – 445 (2005)

Liu Robert., Chiu H.M, Shiao Chih-Shiuc, Yeh Ruth Yu-Li, Yung-Tse Hung, Degradation and sludge production of textile dyes by Fenton and photo-Fenton processes, *Dyes and Pigments* 73 (2007) 1- 6

Maciejewska R., Ozonowanie i pogłębioneutlenianie barwników w roztworach wodnych, praca doktorska, PŁ 2000

Malik P.K., Saha S.K., Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst, *Separation and Purification Technology* 31 (2003) 241-250

Mielicki J. “Zarys chemicznej obróbki wyrobów włókienniczych” Wydawnictwa Naukowo – Techniczne, W-wa 1991, ISBN 83-204-1249-8

Mihułka M., Sójka-Ledakowicz J., Gajdzicki B., Machnowski W., Żyła R., Lewartowska J., Grzywacz K., Strzelecka-Jastrząb E., „Charakterystyka technologiczna przemysłu włókienniczego w Unii Europejskiej”, Ministerstwo Środowiska, W-wa 2003

Muruganandham M., Swaminathan M., Decolourisation of Reactive Orange 4 by Fenton and photo-Fenton oxidation technology, *Dyes and Pigments* 63 (2004) 315-321

Muthukumar M., Selvakumar N., Studies on the effect of inorganic salts on decolouration of acid dye effluents by ozonation, *Dyes and Pigments* 62 (2004) 221–228

Muthukumar M., Sargunamani D., Selvakumar N., Statistical analysis of the effect of aromatic, azo and sulphonic acid groups on decolouration of acid dye effluents using advanced oxidation processes, *Dyes and Pigments* 65 (2005) 151-158

Nilesh Tantak P., Sanjeev Chaudhari, Degradation of azo dyes by sequential Fenton’s oxidation and aerobic biological treatment, *Journal of Hazardous Materials B*136 (2006) 698–705

Oguz Ensar, Keskinler Bulent, Celik Cafer, Celik Zeynep, Determination of the optimum conditions in the removal of Bomaplex Red CR-L dye from the textile wastewater using O₃, H₂O₂, HCO₃ – and PAC, *Journal of Hazardous Materials B*131 (2006) 66–72

Oguz Ensar, Keskinler Bulent, Comparison among O₃, PAC adsorption, O₃/HCO₃ – O₃ , O₃/H₂O₂ and O₃/PAC processes for the removal of Bomaplex Red CR-L dye from aqueous solution, *Dyes and Pigments* 74 (2007) 329 – 334

Papić Sanja, Vujević Dinko, Koprivanac Natalija, Sinko Danijel, Decolourization and mineralization of commercial reactive dyes by using homogeneous and heterogeneous Fenton and UV/Fenton processes, *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 1137–1145

Paździor Katarzyna, Klepacz-Smółka Anna, Ledakowicz Stanisław, Sójka-Ledakowicz Jadwiga, Zdzisława Mrozińska, Renata Żyła, Integration of nanofiltration and biological degradation of textile wastewater containing azo dye, *Chemosphere* 75 (2009) 250–255

Perkowski J., Zarzycki R., „Zastosowanie ozonu”, Polska Akademia Nauk O. Łódź, Komisja Ochrony Środowiska, Łódź, 2005;
Reference Document on Best Available Techniques for the Textiles Industry – TXT, 2003,

Riga A., Soutsas K., Ntameglistis K., Karayannis V., Papapolymerou G., Effect of system parameters and of inorganic salts on the decolorization and degradation of Procion H-exl dyes. Comparison of H₂O₂/UV, Fenton, UV/Fenton, TiO₂/UV and TiO₂/UV/H₂O₂ processes, *Desalination* 211 (2007) 72–86

Rodriguez Miguel, Sarria Victor, Esplugas Santiago, Pulgarin Cesar, Photo-Fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of the photo-treated solution *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 151 (2002) 129–135

Saien J., Ojaghloo Z., Soleymani A.R., Rasoulifard M.H., Homogeneous and heterogeneous AOPs for rapid degradation of Triton X-100 in aqueous media via UV light, nano titania hydrogen peroxide and potassium persulfate, *Chemical Engineering Journal* 167 (2011) 172–182

Sanz J., Lombrana J. I., de Luis A., Ultraviolet-H₂O₂ oxidation of surfactants, *Environ Chem Lett* (2003) 1:32–37

Sarayu K., Swaminathan K., Sandhya S., Assessment of degradation of eight commercial reactive azo dyes individually and in mixture in aqueous solution by ozonation, *Dyes and Pigments* 75 (2007) 362–368

Senthilkumar M., Muthukumar M., Studies on the possibility of recycling reactive dye bath effluent after decolouration using ozone, *Dyes and Pigments* 72 (2007) 251–255

Somensi Cleder A., Simionatto Edésio L., Bertoli Sávio L., Wisniewski Jr., Alberto, Radetski Claudemir M., Use of ozone in a pilot-scale plant for textile wastewater pre-treatment: Physico-chemical efficiency, degradation by-products identification and environmental toxicity of treated wastewater, *Journal of Hazardous Materials* 175 (2010) 235–240

Sun Jian-Hui, Shi, Shao-Hui, Lee Yi-Fan, Sun Sheng-Peng, Fenton oxidative decolorization of the azo dye Direct Blue 15 in aqueous solution, *Chemical Engineering Journal* 155 (2009) 680–683

Szosland J., Auerbach W., Bartkowiak J., Gayczak J., Łuczyński W., Illukowicz J., Michalak M., Mitas W., Namowicz W., Panek J., Wnuk J., Witczak E., Zarzycki E., „Apogeu włókiennictwa w Polsce”, Stowarzyszenie Włókienników Polskich, Łódź 2010;

Ulson de Souza Selene Maria de Arruda Guelli, Karin Angela Santos Bonilla, Ulson de Souza Antônio Augusto, Removal of COD and color from hydrolyzed textile azo dye by combined ozonation and biological treatment, *Journal of Hazardous Materials* 179 (2010) 35–42

Villegas-Navarro A., RammHrez-M. Y., Salvador-S M. S. B., Gallardo J. M., Determination of Wastewater LC₅₀ of the Different Process Stages of the Textile Industry, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 48, 56–61 (2001)

Wang Chunxia, Yediler Ayfer, Lienert Doris, Wang Zijian, Kettrup Antonius, Ozonation of an azo dye C.I. Remazol Black 5 and toxicological assessment of its oxidation products, *Chemosphere* 52 (2003) 1225–1232

Wang Xiangying, Zeng Guangming, Zhu Jianlin, Treatment of jean-wash wastewater by combined coagulation, hydrolysis/acidification and Fenton oxidation, *Journal of Hazardous Materials* 153 (2008) 810–816, a.

Wang Shaobin, A Comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater, *Dyes and Pigments* 76 (2008) 714–720, b.

Xu Hang, Zhang Dongxiang, Xu Wenguo, Monitoring of decolorization kinetics of Reactive Brilliant Blue X-BR by online spectrophotometric method in Fenton oxidation process, *Journal of Hazardous Materials* 158 (2008) 445–453

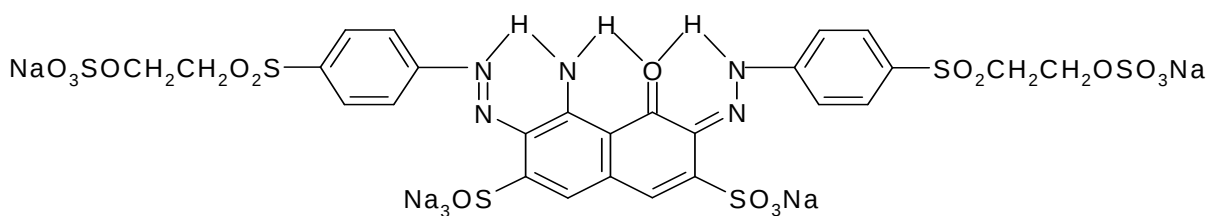
www.mos.gov.pl - strona internetowa Ministerstwa Środowiska;

Zarzycki R., praca zbiorowa, „Zaawansowane techniki utleniania w ochronie środowiska”, Polska Akademia Nauk O. Łódź, Komisja Ochrony Środowiska, Łódź, 2002;

Zhang Feifang, Yediler Ayfer, Liang Xinmiao, Kettrup Antonius, Effects of dye additives on the ozonation process and oxidation by-products: a comparative study using hydrolyzed C.I. Reactive Red 120, *Dyes and Pigments* 60 (2004) 1

Oczyszczanie ścieków po procesie aplikacji C. I. Reactive Black 5 na włókno celulozowe.

Do barwienia włókien celulozowych powszechnie stosuje się barwniki reaktywne [1,2]. Wybarwienia nimi są akceptowane przez użytkowników gotowych wyrobów. C. I. Reactive Black 5 jest barwnikiem tonażowo zajmującym pierwsze miejsce na świecie. Wynika to zarówno z mody oraz dużej ilości barwnika wprowadzanego na włókno w celu uzyskania czarnego koloru. Synteza tego barwnika jest bardzo łatwa, oparta na tanich półproduktach, dlatego też jej produkt jest tani. Synteza polega na reakcji diazowania p-estru i dwukrotnym sprzęganiu na kwas 1-amino-8-hydroksy-3,6-disulfonowy (wzór 1.).



Wzór 1.

Wodne roztwory tego barwnika posiadają dwa pasma absorpcji:

$$\begin{array}{ll} \lambda_{\max} = 390,2 \text{ [nm]} & \lambda_{1\max} = 12200 \text{ [dm}^3\text{/mol*cm]} \\ \lambda_{\max} = 597,3 \text{ [nm]} & \lambda_{1\max} = 33900 \text{ [dm}^3\text{/mol*cm]} \end{array}$$

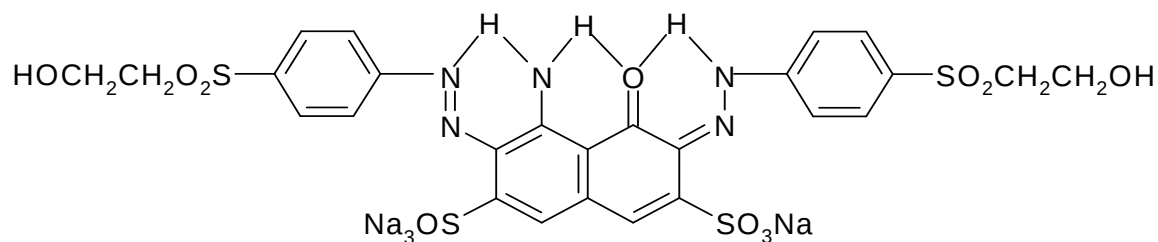
Wybarwienia uzyskane za pomocą tego barwnika są granatami. W wyniku niuansowania reaktywnymi oranżami otrzymujemy czernie o głębokim intensywnym odcieniu. C. I. Reactive Black 5 posiada bardzo wysoką rozpuszczalność w wodzie (około 100 g /dm³), stosunkowo niskie powinowactwo do włókien celulozowych, wymaga stosowania w procesach aplikacyjnych dużych ilości soli nieorganicznych.

Proces aplikacji jest dwuetapowy:

- adsorpcja na włóknach celulozowych z kąpeli o pH zbliżonym do obojętnego z dodatkiem elektrolitów powodujących przemieszczanie się barwników z kąpeli na włókno,
- wiązanie się barwnika z grupami hydroksylowymi celulozy w środowisku alkalicznym pH = 10,5 – 11,5.

Dla aplikacji czerni opartych na C. I. Reactive Black 5 są wymagane stężenia NaCl lub Na₂SO₄ – 60-80 g/dm³ i Na₂CO₃ 10-25 g/dm³. Polecana krotność kąpeli od 1:5 do 1:30.

W środowisku alkalicznym barwnik znajdujący się w kąpeli farbiarskiej oraz część barwnika znajdującego się na włóknie ulega reakcjom hydrolizy. Ponadto w trakcie syntezy i magazynowania gotowego produktu układ β-siarczanoetylosulfonylowy może ulec częściowej hydrolizie (wzór 2.).



Wzór 2.

Właściwości spektrofotometryczne

$$\lambda_{1\max} = 390,6 \text{ [nm]} \quad \lambda_{2\max} = 590,0 \text{ [nm]}$$

Ścieki są silnie alkaliczne, zawierają chlorek sodowy oraz $0,2 \div 0,5 \text{ g/dm}^3$ niereaktywnego barwnika. Ponadto w procesach prania i płukania powstaje mnóstwo ścieków o niewielkiej koncentracji barwnika. Usunięcie ze ścieków dobrze rozpuszczalnych, posiadających charakter polarny barwników anionowych jest procesem bardzo trudnym.

Znany jest szereg metod oczyszczania ścieków [3-7].

Metody fizykochemiczne:

- adsorpcja na węglu aktywnym lub innym nośniku,
- koagulacja/flokulacja,
- techniki membranowe.

Metody chemiczne:

- redukcyjne,
- utleniające.

Metody biologiczne:

- za pomocą osadu czynnego,
- anaerobowe (fermentacyjne),
- za pomocą mikroorganizmów,
- hydrobotaniczne.

Można również stosować łącznie wymienione metody.

Do najważniejszych metod oczyszczania ścieków należą metody pogłębionego utleniania, tzw. AOPs (Advanced Oxidation Processes): ozonowanie, procesy Fentona i foto-Fentona. W tych metodach wytwarzane są bardzo reaktywne rodniki hydroksylowe, charakteryzujące się jednym z najwyższych potencjałów utleniających. Wartości potencjałów utleniających zestawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Wartości potencjałów utleniania wybranych związków o właściwościach utleniających [3,8-9].

Nazwa utleniacza	Wzór chemiczny	Potencjał utleniania E [V]
Fluor	F ₂	3,03
Rodnik hydroksylowy	HO [•]	2,80
Atom tlenu	O	2,42
Ozon	O ₃	2,07
Nadtlenek wodoru	H ₂ O ₂	1,77
Rodnik hydroksynadtlenkowy	HO ₂ [•]	1,70
Chlor	Cl ₂	1,36
Tlen	O ₂	1,23

Najbardziej agresywny czynnik utleniający – rodnik hydroksylowy występuje we wszystkich metodach pogłębionego utleniania [10].

Tabela 2. Metody pogłębionego utleniania.

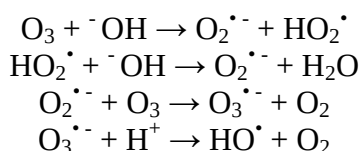
Nr	Metoda	Czynnik utleniający
1	Ozonowanie	[•] OH, HO ₂ [•] , O ₂ ^{-•} , O ₃ ^{-•} , O ₃
2	Procesy Fentona H ₂ O ₂ /Fe ³⁺ , H ₂ O ₂ / O ₃ /Fe ³⁺	[•] OH, HO ₂ [•] , O ₂ ^{-•} , O ₃ ^{-•}
3	Procesy foto-Fentona H ₂ O ₂ /Fe ³⁺ /UV, H ₂ O ₂ /O ₃ /Fe ³⁺ /UV	[•] OH, HO ₂ [•] , O ₂ ^{-•} , O ₃ ^{-•}
4	Naświetlanie promieniami UV/VIS z udziałem katalizatorów TiO ₂ , ZnO, Fe ₃ O ₄	[•] OH
5	Utlenianie indukowane promieniami γ, X, O ₃ / O ₂ , H ₂ O ₂	[•] OH, HO ₂ [•] , O ₂ ^{-•} , O ₃ ^{-•} , e ⁻ , [•] H
6	Działanie ultradźwięków (sonoliza wody)	[•] OH, [•] H

Ozon reaguje w roztworach wodnych ze związkami organicznymi według dwóch mechanizmów:

- bezpośredniego ataku ozonu,
- przez produkty jego rozkładu, czyli rodniki hydroksylowe i hydroksynadtlenkowe.

Bezpośrednie utlenianie ozonem polega na przyłączeniu ozonu do substancji utlenianej, co w efekcie daje ozonki. Najbardziej podatnym miejscem są -C=C- oraz atomy obdarzone ładunkiem ujemnym np. N, P, S. Powstałe związki ulegają dalszym reakcjom.

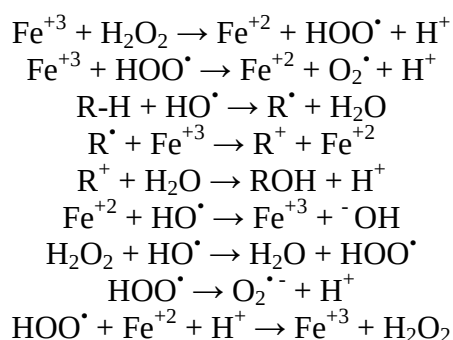
Pośredni atak odbywa się przez wolne rodniki HO[•] i HO₂[•]. Szybkość rozkładu ozonu do rodników HO[•] i HO₂[•] wzrasta ze wzrostem pH, w środowisku zasadowym dominuje mechanizm rodnikowy [10-11].



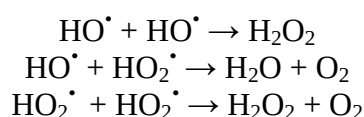
Badania Fentona dowiodły, że H_2O_2 w obecności jonów żelaza jednowartościowego utlenia szereg różnych substancji organicznych w temperaturze otoczenia, pod normalnym ciśnieniem. W reakcji H_2O_2 z jonami żelaza Fe^{+2} powstają reaktywne rodniki hydroksylowe [9]:



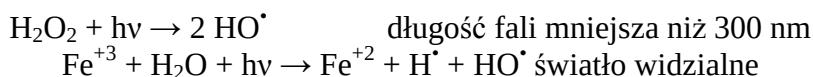
Rodniki hydroksylowe oraz jony żelaza inicjują szereg reakcji łańcuchowych:



Zakończenie katalitycznego łańcucha następuje w reakcjach pomiędzy rodnikami.

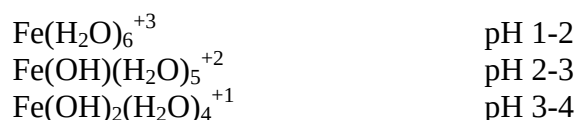


Szybkość tworzenia rodników można zwiększyć naświetlając układ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ promieniowaniem UV lub światłem widzialnym.

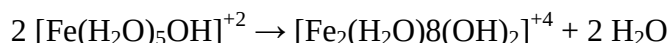


Duży wpływ na szybkość reakcji z udziałem odczynnika Fentona posiada pH roztworu. Optymalne pH to 2-4, chociaż procesy utleniania biegną od pH 2-9,7. Przy wyższych wartościach pH następuje zmniejszenie wydajności utleniania co prawdopodobnie jest związane z wytrącaniem części żelaza w postaci wodoronadtlenków.

Występowanie hydratów jonów żelaza Fe^{+3} w funkcji pH [12].



W roztworach wodnych, w zakresie pH 3,5-7,0 następuje polimeryzacja hydratów soli żelaza [13]:

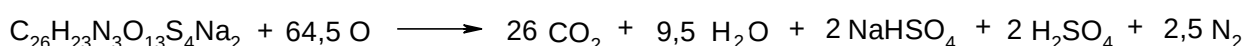


Reakcję Fentona prowadzi się w temp. 20 – 30 °C.

Na efektywność procesów z odczynnikiem Fentona wpływają:

1. dawka Fe (III) i H₂O₂ oraz wzajemne korelacje między nimi,
2. rodzaj utlenianej substancji,
3. obecność innych związków organicznych i nieorganicznych,
4. rodzaj energii dostarczanej do układu (światło, promieniowanie γ , X, ultradźwięki).

Układ, w którym zachodzą reakcje oczyszczania ścieków pobarwiarskich jest skomplikowany, o bardzo wielu zmiennych. W metodach pogłębionego utleniania ścieki po barwieniu można zdekoloryzować, a w efekcie końcowym zmineralizować. Do całkowitego zmineralizowania barwnika C. I. Reactive Black 5 potrzeba 64,5 mola tlenu singletowego, co wynika z równania reakcji.



Do badań użyto 0,25 g zsyntetyzowanego barwnika o składzie:

- 80,6% substancji organicznej,
- 11,9% chlorku sodowego,
- 2,5% fosforanów,
- 5,9% wody,

z którego przygotowano ścieki zhydrolizowanego C. I. Reactive Black 5 o składzie 200 mg/dm³ $\approx 2 \times 10^{-4}$ mol/dm³ C. I. Reactive Black 5, 0,76 g NaCl/dm³ $\approx 13 \times 10^{-3}$ mol/dm³, pH $\approx 7,0$. Ścieki zawierały niewielkie ilości elektrolitów wprowadzonych z substancją barwiącą. Ilość H₂O₂ dodanego do 1 dm³ ścieków wynosiła 2 cm³ 30% roztworu i 4 cm³ 30% roztworu, co stanowi 175×10^{-4} mola/dm³ i 350×10^{-4} mola/dm³. Wielkość ta jest porównywalna z wielkościami stosowanymi w innych pracach [9,12-16]. Teoretyczna ilość dodanego nadtlenu wodoru powinna wynosić około 130×10^{-4} mola/dm³. Użyte stężenia soli żelaza Fe²⁺ i Fe³⁺ wynosiły, 20×10^{-4} mola/dm³, co odpowiadało 0,56 g FeSO₄ x 7H₂O i 0,4 g Fe₂(SO₄)₃/dm³. W niektórych przypadkach stosowano również niskociśnieniową lampę UV 15W oraz zakwaszono roztwór do pH 3,0 H₂SO₄. Procesy dekoloryzacji barwnika prowadzono w temperaturze pokojowej.

Ilość reagentów zestawiono poniżej. Szybkość rozkładu ścieków rośnie w kolejności niżej wymienionych przykładów:

1. C. I. Reactive Black 5 = 2×10^{-4} mol/dm³ + Fe³⁺ = 20×10^{-4} mol/dm³
+ H₂O₂ = 175×10^{-4} mol/dm³ pH = 3
2. C. I. Reactive Black 5 = 2×10^{-4} mol/dm³ + Fe³⁺ = 20×10^{-4} mol/dm³
+ H₂O₂ = 350×10^{-4} mol/dm³ pH = 7
3. C. I. Reactive Black 5 = 2×10^{-4} mol/dm³ + Fe³⁺ = 20×10^{-4} mol/dm³
+ H₂O₂ = 175×10^{-4} mol/dm³ + UV pH = 7

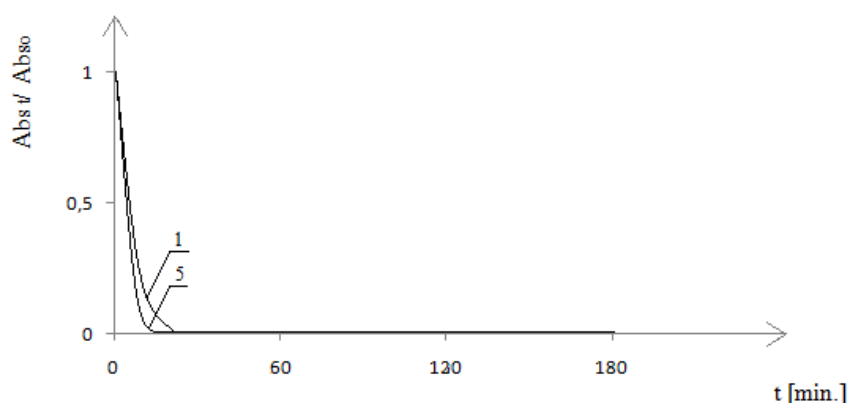
4. C. I. Reactive Black 5 = $2 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3 + \text{Fe}^{2+} = 20 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$

+ $\text{H}_2\text{O}_2 = 175 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3 + \text{UV}$ $\text{pH} = 7$

5. C. I. Reactive Black 5 = $2 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3 + \text{Fe}^{2+} = 20 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$

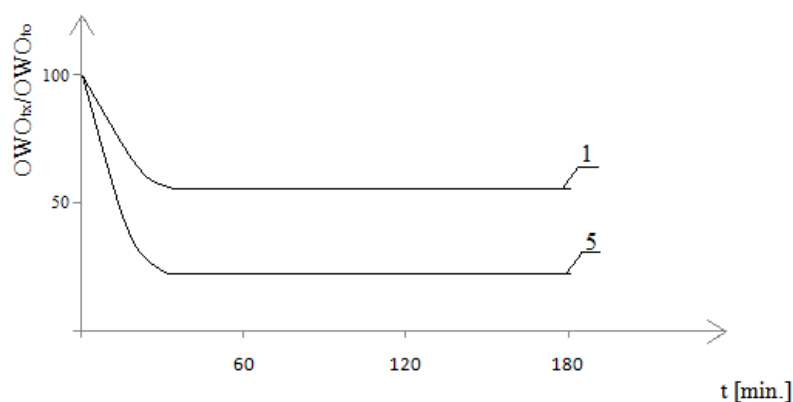
+ $\text{H}_2\text{O}_2 = 350 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ $\text{pH} = 7$

We wszystkich przypadkach rozkład zachodził bardzo szybko w czasie trudnym do zmierzenia. Tylko wizualna obserwacja pozwoliła na określenie względnych szybkości dekoloryzacji ścieków. Najwolniej dekoloryzacja zachodziła w przypadku 1., najszybciej w przypadku 5.



Rys. 1. Barwa ścieków w funkcji czasu.

Z innych prac wynika, że szybkość dekoloryzacji rośnie ze wzrostem stężenia H_2O_2 , stężenia Fe^{+2} oraz przy użyciu lampy UV, maleje ze wzrostem stężenia barwnika w ściekach [17]. Współczynnik dekoloryzacji zależy również od doboru $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{Fe}^{+2}]_0$ [18]. Przeprowadzono badania dotyczące mineralizacji barwnika w ściekach w funkcji czasu. Wyniki przedstawiono na wykresie 2.



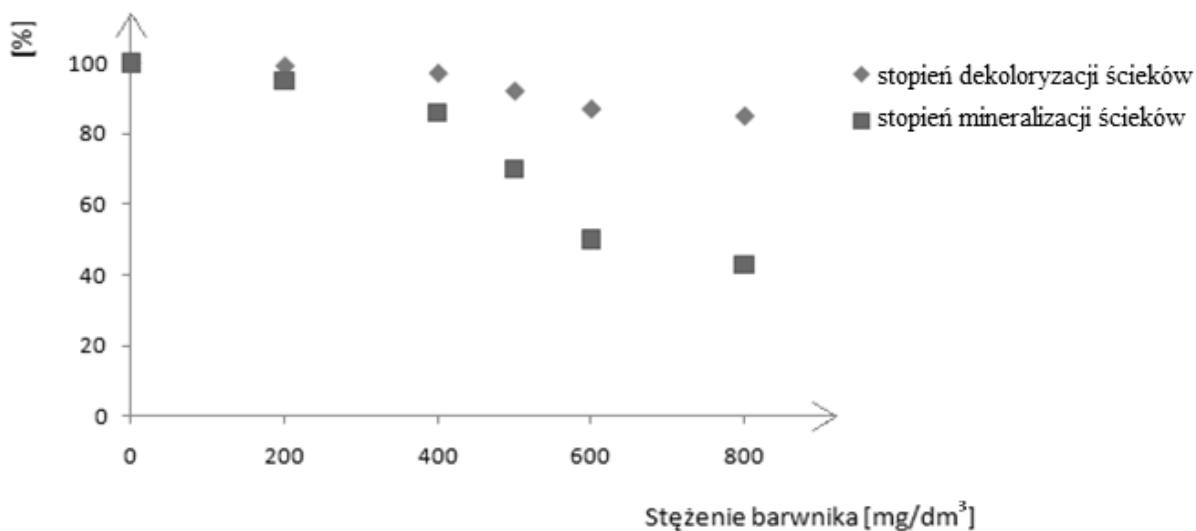
Rys. 2. Zawartość OWO (ogólny węgiel organiczny) w trakcie procesu mineralizacji z użyciem odczynnika Fentona.

Procesy częściowej mineralizacji barwnika C. I. Reactive Black 5 zachodzą w czasie 30-40 min., przy jednorazowym dodaniu wody utlenionej. Wyniki zawartości OWO po trzech godzinach procesu zestawiono w tabeli 3.

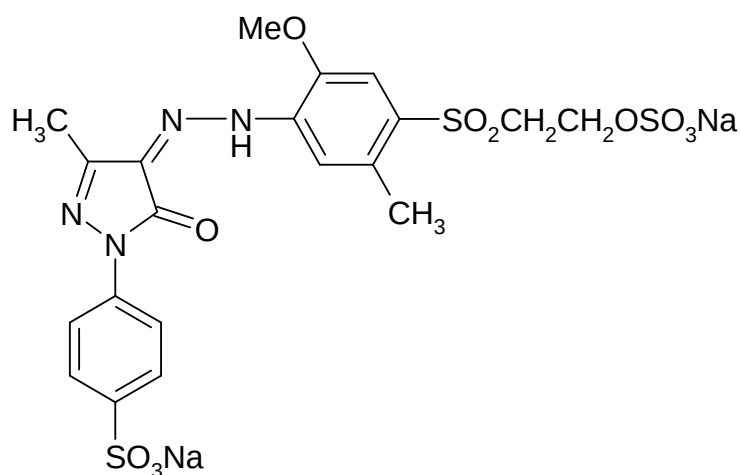
Tabela 3. Wartości OWO procesu mineralizacji ścieków farbiarskich.

Lp.	Proces	OWO [%]
1	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 = 175 \times 10^{-4} \text{ [mol/dm}^3\text{] pH=3}$	57,2
2	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 = 350 \times 10^{-4} \text{ [mol/dm}^3\text{]}$	52,6
3	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 = 175 \times 10^{-4} \text{ [mol/dm}^3\text{]} + \text{UV}$	29,4
4	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 = 175 \times 10^{-4} \text{ [mol/dm}^3\text{]}$	30,4
5	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 = 350 \times 10^{-4} \text{ [mol/dm}^3\text{]}$	27,4

Uzyskane wyniki są zbliżone do wyników uzyskanych w innych procesach. Zastosowanie światła, ultradźwięków przyspiesza procesy mineralizacji barwnika zwiększając jednocześnie współczynnik zmineralizowania. Stopień mineralizacji maleje ze wzrostem stężenia barwnika w ściekach [18]. Promieniowanie UV pomaga przekształcić Fe^{3+} na Fe^{2+} .



Rys. 3. Wpływ stężenia barwnika w roztworze na stopień mineralizacji (■) i dekoloryzacji (◆) C.I. Reactive Yellow 15 [18].



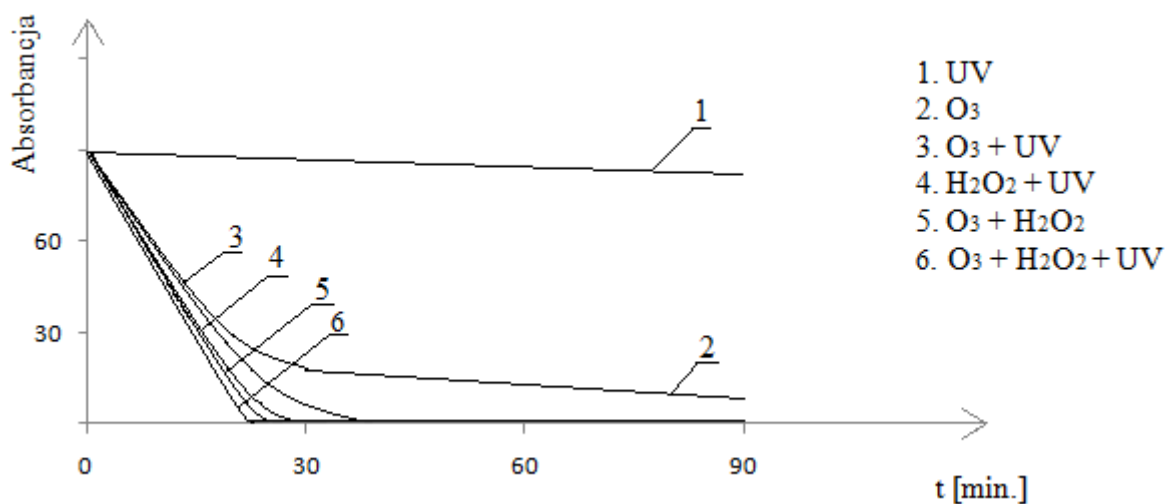
C. I. Reactive Yellow 15

O stopniu mineralizacji decyduje również budowa cząsteczki barwnika. Barwniki rozpuszczalne w wodzie łatwiej ulegają mineralizacji niż barwniki kadziowe i zawiesinowe [16]. Dla barwników anionowych mineralizacja wynosi 60-70%, a dla kadziowych i zawiesinowych 30-35%.

Z własnych doświadczeń możemy stwierdzić, że mineralizacji szybciej ulegają związki nie agregujące w roztworach wodnych, czyli spełniające prawo Lamberta-Beera w szerokim zakresie stężeń.

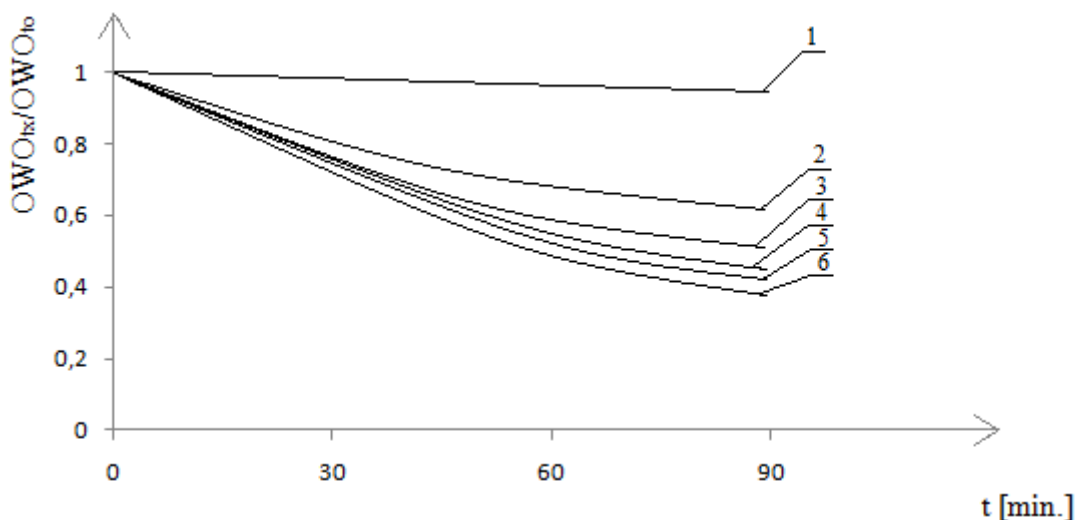
Przeprowadzono badania dotyczące odbarwiania ścieków z zastosowaniem O_3 , $O_3 + UV$, $H_2O_2 + UV$, $O_3 + H_2O_2 + UV$, UV . Ozon wytwarzany był w ozonatorze BMT 802X w ilości $22 \times 10^{-4} \text{ mol/h} \cdot \text{dm}^3$ i dostarczany do reaktora z powietrzem $25 \text{ dm}^3/\text{h}$.

Stężenie H_2O_2 wynosiło $175 \times 10^{-4} \text{ [mol/dm}^3]$, stężenie zhydrolizowanego barwnika $2 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, $pH \approx 7,0$, stężenie soli $0,76 \text{ g/dm}^3$.



Rys. 4. Proces dekoloryzacji ścieków C. I. Reactive Black 5 w funkcji czasu.

Przeprowadzono również badania mineralizacji dotyczące ścieków znajdujących się w kąpielach. Uzyskane wyniki zamieszczono na wykresie i przedstawiono w tabeli.

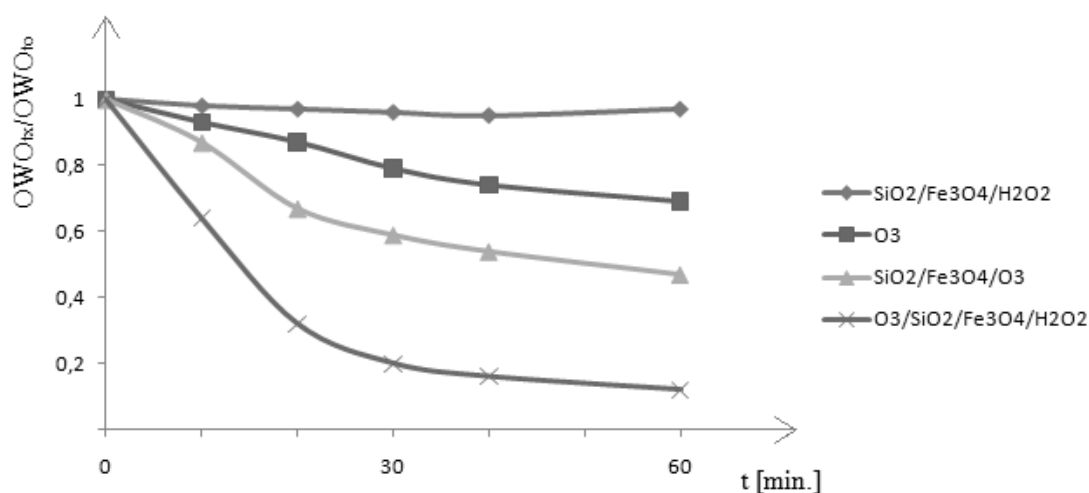


Rys. 5. Proces mineralizacji zhydrolizowanego barwnika C. I. Reactive Black 5 znajdującego się w ściekach $pH=7,0$, $[C.I.RB5]=200 \text{ mg/dm}^3$, $[NaCl]=0,76 \text{ g/dm}^3$.

Tabela 4. Wartości OWO procesu mineralizacji zhydrolizowanego barwnika C.I.RB5.

Lp.	Metoda	OWO [%]
1	UV	96,1
2	O ₃	69,3
3	O ₃ + UV	59,1
4	H ₂ O ₂ + UV	56,7
5	O ₃ + H ₂ O ₂	56,5
6	O ₃ + H ₂ O ₂ + UV	52,5

Uzyskane wyniki korespondują z wynikami Hua-Wei Chen, Yu-Lin Kuo, Chyow-San Chiou, Shih-Wei You, Chih-Ming Ma, Chang-Tang Chang, którzy zastosowali proces utleniania katalizatorów Fe_3O_4/SiO_2 o powierzchni $114 \text{ m}^2/\text{g}$ zawieszony w układzie [19]. Uzyskane przez nich wyniki zamieszczono na rys.6.

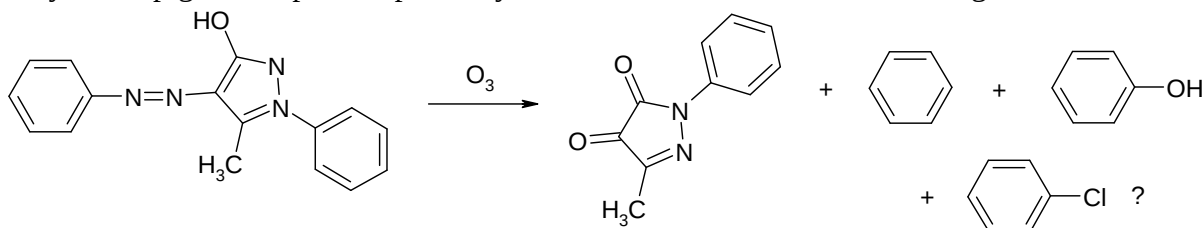


Rys. 6. Proces mineralizacji ścieków C.I.RB5 w funkcji czasu.

pH roztworu 3, $C_{\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4} = 0,1 \text{ g/dm}^3$, $dC_{\text{O}_3}/dt = 3,0 \times 10^{-4} \text{ mol/min.}$, $dC_{\text{H}_2\text{O}_2}/dt = 1,5 \times 10^{-4} \text{ mol/dt}$, $C_0 \text{ C.I.RB5} = 50 \text{ mg/dm}^3$.

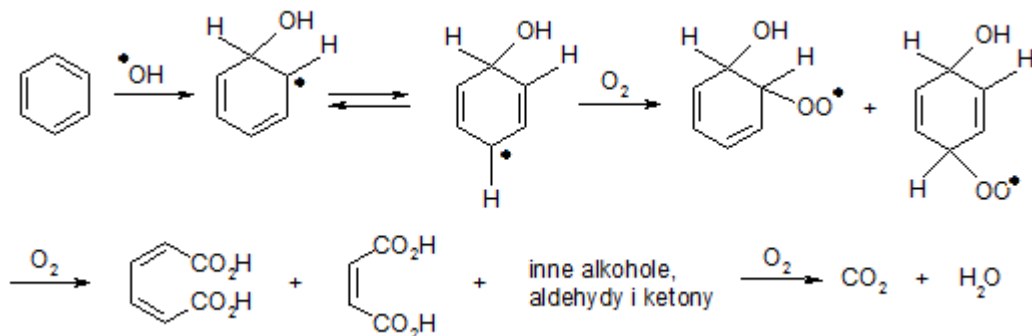
Z badań wynika, że mineralizacja za pomocą samego ozonu jest mało efektywna, proces przyspiesza zastosowanie jako katalizatora tlenków żelaza osadzonych na krzemionce. Bardzo dobre rezultaty uzyskano stosując jednocześnie ozon i wodę utlenioną w obecności katalizatora. Zaobserwowano, że we wszystkich przypadkach szybkość reakcji mineralizacji gwałtownie maleje po upływie 20-30 min.

W metodach pogłębionego utleniania uzyskuje się całkowitą dekoloryzację ścieków oraz częściową ich mineralizację. Dlatego też należy postawić pytanie jakie związki powstają w ściekach? Czy powstające produkty są bezpieczne dla ludzi? W literaturze są tylko wzmianki na ten temat. Analiza produktów jest trudna, ponieważ reakcje utleniania nie są selektywne. Powstaje szereg produktów zmieniających się w czasie. W podręczniku „Environmental chemistry of dyes and pigments” podano produkty utleniania ozonem barwnika azowego [5]

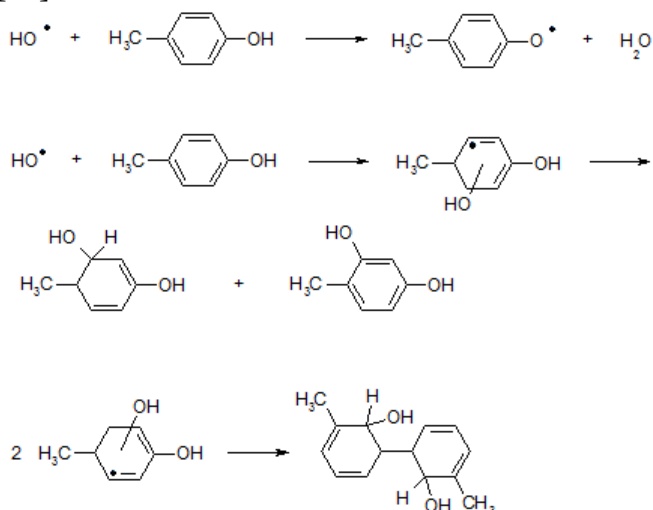


Utlenianie przeprowadzono w obecności związków zawierających chlor.

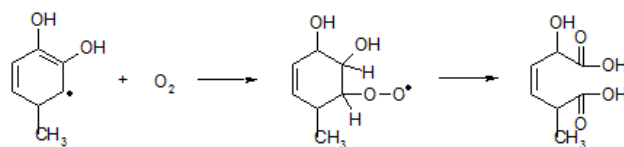
Hongyuan Ma i inni zaproponowali następujący mechanizm radiacyjnego rozpadu benzenu w obecności tlenu [20].



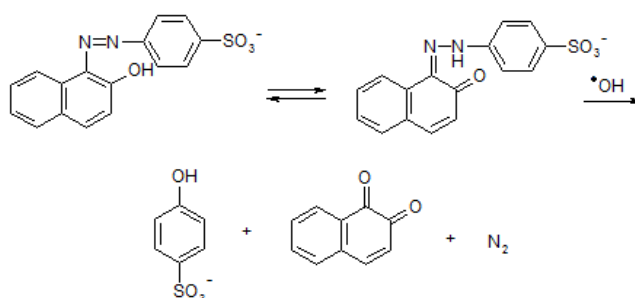
Wojnerovits i Takacs opisują mechanizm i produkty reakcji utleniania p-krezolu z udziałem rodnika hydroksylowego [10]:



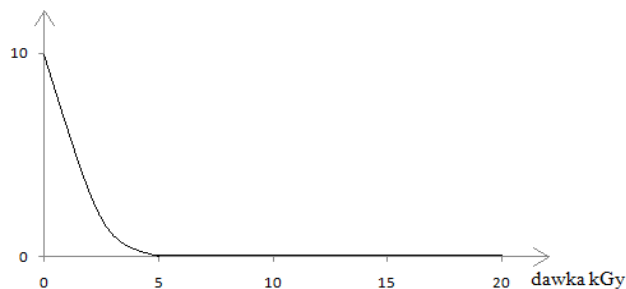
równocześnie zachodzi reakcja:



Dekoloryzacja oksydacyjna czyli degradacja, na przykładzie C. I. Acid Orange 7 przedstawiana jest następująco [10]



W naszej pracy przeprowadziliśmy badania nad odbarwianiem ścieków zawierających C.I. Reactive Black 5 również za pomocą promieniowania γ . Natężenie promieniowania wynosiło 6,4 kGy/min., odległość próbki od źródła wynosiła 1,6 m. Dekoloryzacja próbki nastąpiła po kilkudziesięciu sekundach. Proces dekoloryzacji w zależności od dawki promieniowania przedstawiono na rys. 7.



Rys.7. Proces dekoloryzacji C. I. Reactive Black 5 w zależności od dawki promieniowania.

Natomiast wartość OWO nie uległa zmianie.

Podsumowanie

Badania dotyczące odbarwiania i mineralizacji ścieków po procesach barwienia są powszechnie prowadzone. W metodach pogłębionego utleniania za pomocą odczynnika Fentona oraz ozonu i różnych kombinacji tych metod jest możliwa całkowita dekoloryzacja tych ścieków, szczególnie ścieków o małych stężeniach barwnika oraz niecałkowita ich mineralizacja. Koszt dekoloryzacji ozonem jest niższy niż za pomocą odczynnika Fentona [15]. Nasuwają się pytania, czy związki powstające w metodach AOPs są bezpieczne dla życia i zdrowia człowieka? W jaki sposób sole nieorganiczne, w tym chlorek sodowy, mające inhibitujący wpływ na reakcje odbarwiania i mineralizacji ścieków, wpływają na powstające produkty przy częściowej mineralizacji barwnika?

Literatura:

- [1] Zollinger M.: „Color Chemistry”, wyd. III, Wiley-VCH, Weinheim 2003
- [2] Hunger K.: „Industrial Dyes”, Wiley-VCH, Weinheim 2003
- [3] Żyła R., Sójka-Ledakowicz J.: „Metody ograniczania emisji zanieczyszczeń w ściekach w przemyśle włókienniczym” XXIV Seminarium Polskich Kolorystów, Ostrowiec Świętokrzyski, 2008
- [4] Anielak A. M.: „Odbarwianie ścieków pofarbiarskich w procesie współstrącenia i sorpcji”, Monografia Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Koszalin 1995, 50, str.7
- [5] Reife A., Freeman H. S.: „Environmental chemistry of dyes and pigments”, John Wiley & Sons Inc., New York 1996
- [6] Majewska-Nowak K.: „Usuwanie barwników ze ścieków przemysłowych”, Ochrona Środowiska, Wyd. PZITS 1986, 488/4, str.17
- [7] Biłyk A., Wolska M.: „Badania skuteczności fotokatalitycznego oczyszczania ścieków farbiarskich”, Ochrona Środowiska 2004, Vol. 26 Nr 2, str.31
- [8] Bilińska L.: „Możliwości wykorzystania technik pogłębionego utleniania – AOP do oczyszczania ścieków włókienniczych (barwiarskich) w warunkach przemysłowych”, Informator Chemika Kolorysty 2011, 17, str.21
- [9] Lucas M. S., Peres J. A.: „Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation”, Dyes and Pigments 2006, 71, 236
- [10] Wojnarovits L., Takacs E.: „Irradiation treatment of azo dye containing wastewater: An overview”, Radiation Physics and Chemistry 2008, 77, 225
- [11] Perkowski J., Zarzycki R.: „Występowanie i właściwości ozonu”, Łódź 2005
- [12] Neamtu M., Yediler A., Siminiceanu I., Kettrup A.: „Oxidation of commercial reactive dye aqueous solutions by the photo-Fenton and Fenton-like processes”, J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 2003, 161, 87
- [13] Szpyrowicz L., Juzzalino C., Kaul S. N.: „A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent”, Wat Res., 2001, 35 (9), 2134
- [14] Idil Arslan Alaton, Senen Teksoy: „Acid dye bath effluent pretreatment using Fenton reagent: Process optimization, reaction kinetics and effects on acute toxicity”, Dyes and Pigments 2007, 73, 31
- [15] Abdalia Mokey El-Dein, Judy Libra, Udo Wiesmann: „Cost analysis for the wastewater with chemical oxidation H_2O_2 /UV and biological treatment”, J. of Chemical Technology and Biotechnology, 2006, 81, 1239
- [16] Xiang-Rong Xu, Hua-Bin Li, Wen-Hua Wang, Ji-Dong Gu: „Degradation of dyes in aqueous solution by the Fenton process”, Chemosphere 2004, 57, 595
- [17] Zeynep Even, Filiz Nuran Acar: „Effect of Fenton's reagent on the degradability of C. I. Reactive Yellow 15”, Color. Technol., 2006, 122, 259
- [18] Hrvoje Kusic, Natalija Koprivanac, Lidija Srsan: „Azo dye degradation using Fenton type processes assisted by UV irradiation: A kinetic study”, J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 2006, 181, 195
- [19] Hua-Wei Chen, Yu-Ming Kuo, Chyow-San Chiou, Shih-Wei You, Chih-Ming Ma, Chang-Tang Chang: „Mineralization of Reactive Black 5 in aqueous solution by ozone/ H_2O_2 in the presence of a magnetic catalyst”, J of Hazardous Materials, 2010, 174, 795
- [20] Hongyuan Ma, Min Wang, Ruiyuan Yang, Wenfeng Weng, Jun Zhao, Zhongqun Shen, Side Yao: „Radiation degradation of Congo Red in aqueous solution”, Chemosphere 2007, 68, 1098

mgr inż. Tomasz Górecki
mgr inż. Anna Kwiecień
dr inż. Lucjan Szuster
inż. Łucja Wyrębska

Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników

Poliheksametylenoguanidyna (PHMG) jako przykład nowoczesnego polimerycznego środka antybakteryjnego

Streszczenie:

W referacie przedstawiono przegląd polimerycznych środków, które sposobem działania naśladują naturalnie występujące w żywych organizmach białka antybakteryjne. Szczegółowo omówiono należącą do tej grupy poliheksametylenoguanidynę (PHMG): jej właściwości, syntezę oraz sposoby otrzymywania różnych form końcowych produktu, umożliwiającą aplikację w wielu materiałach. Przedstawiono obecne i potencjalne obszary zastosowania tego kopolimeru. Zaprezentowano również krótki przegląd metod oceny aktywności przeciwdrobnoustrojowej materiałów bioaktywnych.

Abstract

In the paper a review of antibacterial polymeric compounds was described. With mode of action they imitate proteins naturally being found in living organisms. In detail we discussed belonging to this group polyhexamethyleneguanidine (PHMG): its properties, the synthesis, and ways of receiving different final forms of the product, enabling the application in many materials. We presented current and potential areas of applying this copolymer. An also brief review of the antibacterial activity estimation methods of bioactive materials was presented.

1. Wstęp

Na Ziemi w przybliżeniu jest pięć kwintylionów (5×10^{30}) bakterii. Odgrywają one ważną rolę w obiegu biogennych pierwiastków. Między innymi biorą udział w podtrzymywaniu wszystkich cykli biogeochemicznych (np. obiegu azotu) oraz w procesach fermentacji i gnicia. Natomiast jako symbionty żyjące w organizmach ludzi i zwierząt, odpowiadają m.in. za trawienie pokarmów, umożliwiając, lub przynajmniej ułatwiając w ten sposób odżywianie. Poza tym są producentami różnych istotnych dla funkcjonowania ekosystemu substancji, np. niektórych witamin. W przemyśle i biotechnologii bakterie są niezwykle cenione, np. przy biologicznym oczyszczaniu ścieków (jako główny element osadu czynnego) oraz przy wytwarzaniu produktów spożywczych, takich jak jogurty i sery. Stosunkowo łatwo poddają się manipulacjom genetycznym, dzięki czemu mogą być wykorzystywane w przemyśle farmaceutycznym do produkcji peptydów i białek, które trudno uzyskać z innych źródeł. Tak zmodyfikowane genetycznie bakterie są producentami np. insuliny, stosowanej u chorych na cukrzycę [1].

Jednak wiele rodzajów bakterii może zakłócać funkcjonowanie organizmów, ponieważ są one czynnikami chorobotwórczymi. Czysta, zdrowa skóra posiada na swojej powierzchni 100-1000 mikrobów/cm². Przy takiej ilości nie powoduje to infekcji, ani brzydkiego zapachu. Jednakże w sprzyjających warunkach bakterie mogą rozmnażać się nawet 50 razy na sekundę, co może powodować dekoloryzację stykających się ze skórą wyrobów włókienniczych, brzydkie

zapach oraz choroby skóry [2]. Uważa się, że 75% chorób stóp jest wywołana przez bakterie i grzyby powstałe podczas noszenia skarpetek.

W wyniku ewolucji organizmy żywe wytworzyły naturalne białka, chroniące przed szkodliwymi mikroorganizmami. Nazywane są one **HDPs** (ang. **Host Defense Peptides**) [3]. Peptydy antymikrobowe zbudowane są zwykle z 12 do 50 aminokwasów. W swojej budowie zawierają często kationowe cząsteczki pochodzące od algininy, lizyny, histydyny (w środowisku kwaśnym); ale często są również hydrofobowe [4]. Wiele z tych peptydów ma budowę amfifilową. Zbudowane są z hydrofilowych aminokwasów z jednej strony i hydrofobowych aminokwasów z drugiej strony cząsteczki. Taka budowa pozwala na wnikanie tych związków do błony komórkowej, która stanowi membranę składającą się z dwóch warstw lipidów.

Sposób działania antybakteryjnych peptydów jest różny i może obejmować [4]:

- niszczenie membrany,
- ingerowanie w metabolizm,
- zaburzanie prawidłowego działania cytoplazmy komórkowej.

2. Przegląd polimerycznych środków antybakteryjnych

Wzorując się na naturalnych HDPs opracowano syntetyczne środki nazywane **AMMs** (ang. **Antimicrobial Macromolecules**). AMMs to związki, których aktywność biobójcza wynika z budowy fizyko-chemicznej, a także amfifilowości (fragmenty hydrofilowe i hydrofobowe w cząsteczce) polimeru.

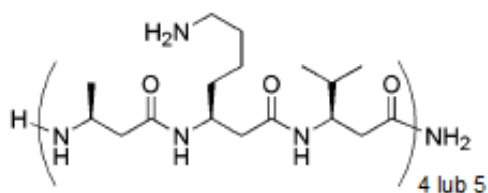
AMMs możemy podzielić na [4]:

1. związki naśladujące peptydy,
2. polimery i oligomery amfifilowe,
3. polimery kationowe.

2.1. Antybakteryjne związki naśladujące peptydy

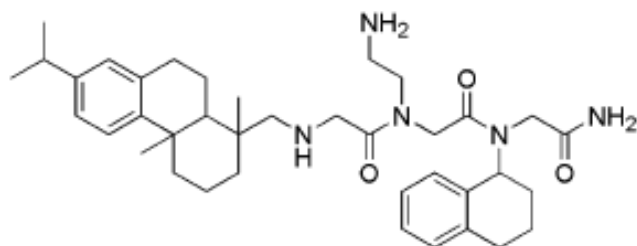
Większość z tych związków to oligomery połączone wiązaniami amidowymi. Środki te naśladują układ przestrzenny i sposób działania naturalnych peptydów antybakteryjnych. Są odporne na enzymy degradujące.

- β -peptydy: w 1999 przebadano pierwsze β -peptydy. Były one wysoce aktywne przeciwko szczepowi *Escherichia coli*, jednak wysoce hemolityczne. Dalsze badania doprowadziły do opracowania analogów, takich jak przedstawiony na rysunku 1. Autor stwierdził, że brak selektywności poprzedniego środka wynikał z nadmiernej hydrofobowości [4].



Rys. 1: Przykład β -peptydu.

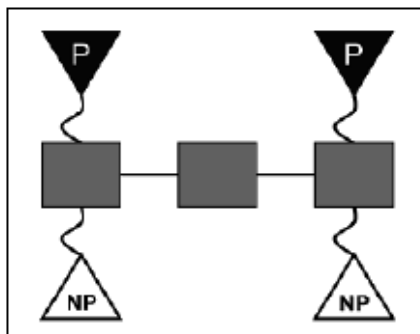
- Peptoidy: są to N-podstawione reszty glicyny. Przykładem peptoidu jest mały oligomer, przedstawiony na rysunku 2. Wykazuje on aktywność przeciw szerokiemu spektrum mikroorganizmów. Oddziałuje na membranę bakterii niszcząc ją [4].



Rys. 2: Przykład peptoidu.

- Cykliczne peptydy: zbudowane są z 6 lub 8 reszt D (rzadki izomer) lub L (naturalnie występujący izomer) α -aminokwasów. Środki te powodują szybką śmierć komórki bakterii, a także komórek organizmów wyższych poprzez zwiększenie przepuszczalności błony komórkowej, a także niszczenie ujemnego potencjału komórki. Wytworzono pochodne mniej aktywne, które przetestowano na myszach. Otrzymano pozytywne rezultaty, bakterie nie wytwarzają odporności na te środki [4].

2.2. Polimery i oligomery amfifilowe

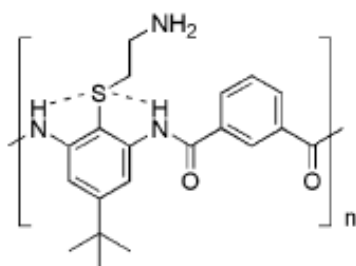


Rys. 3: Budowa polimeru amfifilowego [5].

Są to związki o wysokiej masie cząsteczkowej. Występują w nich zarówno grupy polarne (P), jak i niepolarne (NP), które są oddzielone grupami „obojętnymi”. Wszystkie grupy polarne zlokalizowane są po jednej stronie łańcucha głównego, natomiast niepolarne po jego drugiej stronie (rys. 3) [5].

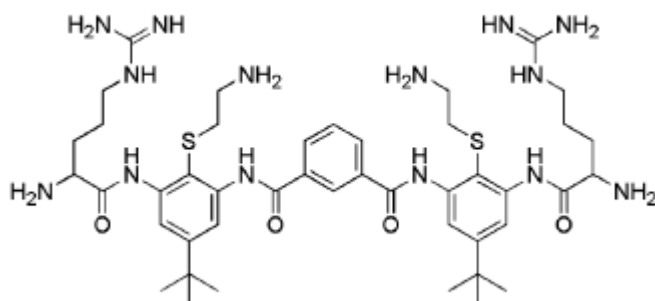
Środki te mają silne właściwości biobójcze, charakteryzują się prostotą syntezy, oraz możliwością uzyskania szerokiego przedziału mas cząsteczkowych [4].

- Oligomery aryloamidowe i analogi:



Rys. 4: Wzór ogólny oligomerów aryloamidowych.

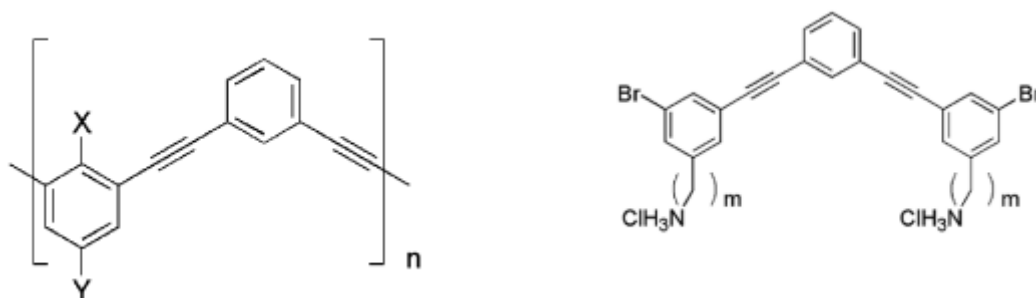
Badania środka przedstawionego na rys. 4 wykazały obiecującą aktywność przeciwko szerokiej gamie bakterii, ujawniły jednakże skłonność do hemolizy w pobliżu MIC (ang. *minimum inhibitory concentration* - najmniejsza ilość środka, przy której zahamowany jest rozwój bakterii). Kolejne próby wytworzenia związków amfifilowych doprowadziły do syntezy substancji pozbawionych tej wady, takich, jak przedstawiona na rysunku 5.



Rys. 5: Przykład selektywnego aryloamidu.

- Fenylenoetynyleny:

Związki te są niezwykle aktywne wobec szerokiej palety mikroorganizmów, w tym także szczepów odpornych na antybiotyki. Nie są one toksyczne dla czerwonych krwinek, fibroblastów oraz komórek wątroby.



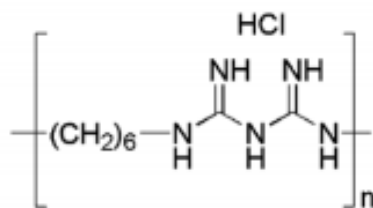
Rys. 6: Wzór ogólny, oraz przykład fenylenoetynylenu.

- Polinorbornany: podczas gdy aryloamidy i fenylnoetyleny są związkami o niskiej masie cząsteczkowej (<3000 g/mol), polinorbornany można wytwarzać w szerokim przedziale mas (1600 - 25 000 g/mol). Ciekawostką w tych polimerach jest także fakt, że obie grupy (niepolarna i obdarzona ładunkiem) znajdują się w każdym merze polimeru, więc jest on amfifilowy już na poziomie monomeru.
- Polimetakrylany: powstają w trakcie polimeryzacji rodnikowej metakrylanu N-(tertbutoksykarbonylo)aminoetylu i metakrylanu butylu, przy różnych stosunkach substratów. Badania wykazały, że charakteryzują się one wysoką bakteriobójczością i selektywnością.

2.3. Kationowe środki bakteriobójcze [4]

Są to polimery zawierające kationowe grupy funkcjonalne, takie jak: biguanidyna, guanidyna, czwartorzędowe sole amoniowe, czwartorzędowe sole pirymidynowe, lub sole fosfonowe.

- Poliheksametylenobiguanidyna (PHMB)



Rys. 7: Przykład PHMB.

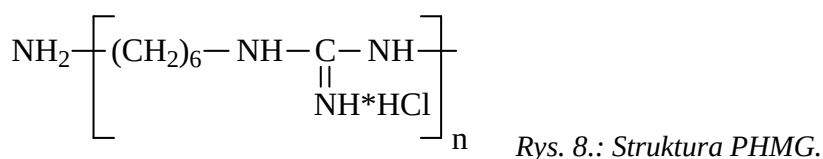
Jest to szeroko stosowana substancja bakteriobójcza, a także antygrzybiczna. W przypadku tych środków aktywność rośnie wraz ze wzrostem długości łańcucha. Środek oddziałuje na komórkę i niszczy jej membranę cytoplazmatyczną.

- Oligoguanidyny: produkty polikondensacji soli guanidyny i diamin. W czasie syntezy powstają złożone liniowe i cykliczne oligoguanidyny o masie od 540 do 1250 g/mol. Podniesienie masy molowej powyżej 800g/mol skutkuje dobrą, a nawet bardzo dobrą aktywnością. Natomiast mniejsza masa molowa, czy użycie krótszych łańcuchów diaminowych lub soli karboksylowych guanidyny wpływa na zmniejszenie aktywności. Do tej grupy należy omawiana w referacie PHMG.
- Polimery zawierające czwartorzędowe sole amoniowe lub czwartorzędowe pirymidyny: popularny sposób nadawania bakteriobójczości, szczególnie dla polimetakrylanów i polistyrenów. Przebadano te polimery i stwierdzono, że zwiększenie ilości węgla z 6 do 8 w łańcuchu alkilowym zwiększa aktywność bakteriobójczą.

AMMs są przykładem syntetycznych polimerów z aktywnością biochemiczną naśladującą naturalne białka. Mogą być wykorzystywane jako składniki preparatów dezynfekcyjnych, modyfikatory materiałów włókienniczych i tworzyw sztucznych. Preparaty dezynfekcyjne zawierające AMMs stosowane są do odkażania pomieszczeń, basenów, oraz oczek wodnych. Zaletą tego rozwiązania jest brak zapachu, w odróżnieniu od popularnych preparatów na bazie chloru. Modyfikacja materiałów włókienniczych daje możliwość produkcji odzieży bakteriobójczej np. dla personelu medycznego i sportowców, a modyfikacja polimerów umożliwia wyrób opakowań do żywności, które przedłużają trwałość produktów. AMMs stanowią także nowoczesną, bardzo obiecującą alternatywę dla aktualnie stosowanych antybiotyków, ponieważ środki te charakteryzują się szerokim spektrum i krótkim czasem działania [6].

3. Poliheksametylenoguanidyna

Jednym z kationowych środków bakteriobójczych wzorowanych na naturalnych HDPs jest poliheksametylenoguanidyna (PHMG), należąca do grupy oligoguanidyn. Jest ona biobójczym kopolimerem heksametylenodiaminy i guanidyny, którego struktura przedstawiona jest na rysunku 8:



Rys. 8.: Struktura PHMG.

gdzie $n = 4 \div 700$, zależnie od temperatury i czasu prowadzenia syntezy.

Dzięki swojemu szerokiemu spektrum działania przeciwko patogennym mikroorganizmom (bakterie, wirusy, grzyby, glony jednokomórkowe), znalazła ona zastosowanie jako:

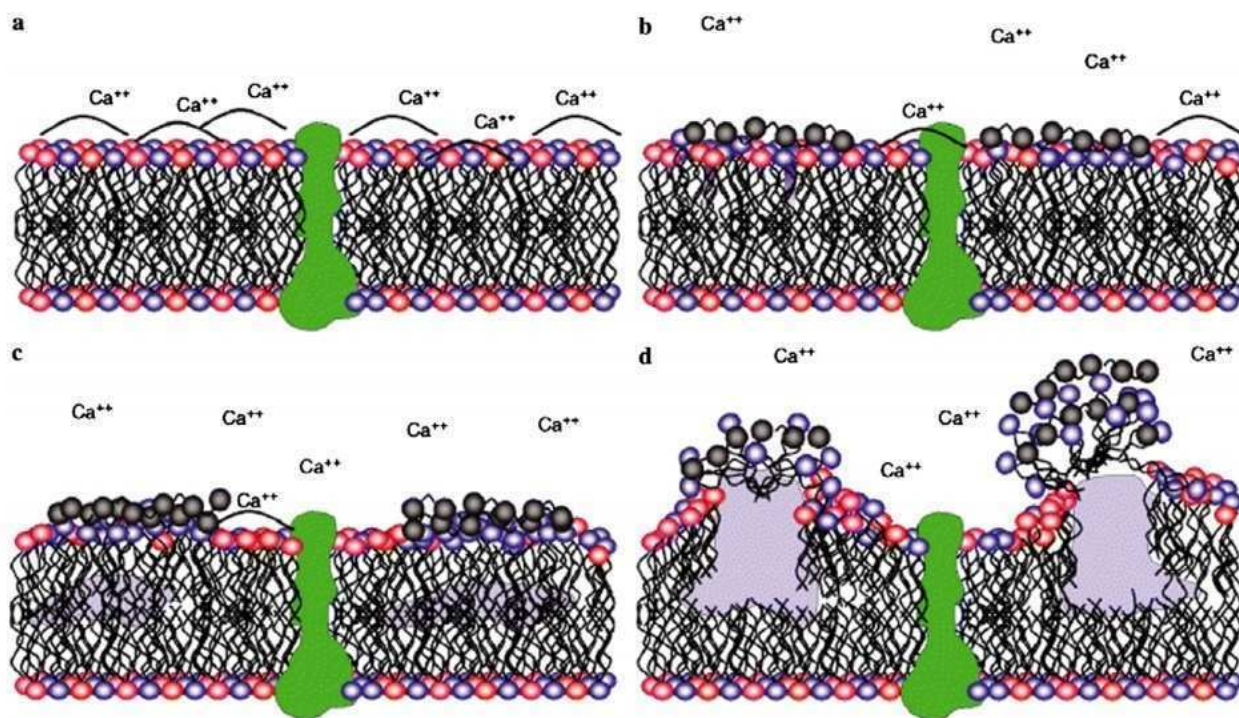
- środek dezynfekcyjny w medycynie, weterynarii, przemyśle spożywczym, np.: sterylizacja narzędzi chirurgicznych, aparatury medycznej i przemysłowej, składnik płynów do dezynfekcji rąk, itp.;
- środek do uzdatniania wody pitnej, dezynfekcji wody w basenach kąpielowych, wód przemysłowych, technologicznych, odpadowych, oraz osadów ściekowych;
- flokulant oraz środek wychwytyjący (wiążący) jony metali;
- sterylizant powietrza w klimatyzacjach i absorber „brzydkich zapachów”;
- składnik kompozycji kosmetycznych;
- biocyd w technologiach czerpania papieru;
- biocyd w farbach wodnych.

Z danych literaturowych wynika, że PHMG w postaci proszku może być stosowana jako komponent bakteriostatyczny żywic polipropylenowych, polietylenowych, polistyrenowych oraz dodawana do polichlorku winylu i poliestru. W przeciwieństwie do innych środków biobójczych (np.: benzimidazoli czy oktyloisotioazolinonu) jest dobrze dyspergowalna, charakteryzuje się wysoką odpornością termiczną, nie powoduje odbarwiania gotowego tworzywa, jest odporna na działanie światła i zmiany pH, nie powoduje efektu „starzenia się” materiałów polimerowych. Nierozpuszczalne w wodzie sole organiczne PHMG mogą być stosowane w materiałach stałych takich jak papier, włókna węglowe, plastik lub inne stałe polimery, skóra, materiały budowlane i dekoracyjne (siatki budowlane, tapety), membrany filtracyjne cieczy i gazów (filtry sterylizujące).

3.1. Ogólna charakterystyka poliheksametylenoguanidyny

Poliheksametylenoguanidyna [poli(iminokarbonimidodilimino-1,6-heksanedyl)] jest – jak wcześniej wspomniano - kationowym kopolimerem guanidyny i heksametylenodiaminy o właściwościach bakteriobójczych. Heksametylenodiamina jest w polimerze składnikiem bakteriobójczym, antyseptycznym, sterylizującym i zapobiegającym powstawaniu „brzydkich” zapachów. Grupy guanidynowe nadają mu charakter kationowy. Jest dobrze znanym i chętnie stosowanym biocydem eliminującym zarówno bakterie gram dodatnie, gram ujemne, aerobowe, nie-aerobowe, niektóre wirusy, drożdże, grzyby, glony jednokomórkowe. Na rynku światowym jest dostępna w postaci soli kwasów nieorganicznych, najczęściej chlorowodoru - CAS 57028-96-3 i fosforanu - CAS 89697-78-9. Dodatkowo charakteryzuje się wysoką odpornością termiczną, jest niepalna i stabilna chemicznie w bardzo szerokim zakresie pH (1-10) [7,8].

Sposób działania tego typu polimerów na komórkę bakterii przedstawiono na przykładzie poliheksametylenobiguanidyny (PHMB) – biobójczego polimeru o strukturze podobnej do PHMG. Zewnętrzna warstwa komórki bakterii ma ładunek ujemny, który jest częściowo stabilizowany obecnością kationów takich jak Mg^{2+} lub Ca^{2+} . Kwas teichonowy i elementy polisacharydu bakterii gram dodatnich, lub liposacharydy bakterii gram ujemnych, oraz membrana cytoplazmy są otoczone kationami. PHMB jest przyciągana i łączona z cytoplazmą. Oddziałuje ona natychmiastowo z membraną zastępując jony stabilizujące. Jednocześnie PHMB silnie oddziałuje z kwasem nukleotydowym. W obu przypadkach tworzy wiązania jonowe z monofosforowymi grupami obecnymi w komórce bakterii oraz w kwasie nukleotydowym. Stwierdzono, że związki takie jak PHMB są zdolne do silnego oddziaływania z powierzchniami anionowymi, podczas gdy ich łańcuch hydrofobowy oddziałuje z membraną wewnętrzną [9].



Rys. 9. Sposób działania PHMB.

Efektywność działania PHMB w dużej mierze zależy od ilości kwaśnych lipidów w błonie cytoplazmatycznej.

PHMG jest nietoksyczna dla ludzi, nie powoduje podrażnień skóry, oczu i błon śluzowych. Indeks toksyczności dla mikroorganizmów jest 3000 razy większy niż dla ludzi i zwierząt lądowych (dla szczura doustnie $LD_{50}=610$ mg/kg, a w kontakcie skórnym $LD_{50}>2000$ mg/kg). Ponadto jest kompatybilna z większością pozostałych składników środków dezynfekcyjnych, oraz nie wpływa na ich postać - może być stosowana w środkach o postaci płynu, kremu, żelu, aerozolu, emulsji, pasty itd. Można ją stosować z innymi dostępnymi germicydami takimi jak: siarczan miedzi, siarczan cynku, sulfometazyna, czwartorzędowe sole amonowe, nadutlenek wodoru, kwas nadoctowy - w stężeniu znacznie mniejszym, niż w przypadku innych środków dezynfekcyjnych. Nie należy jej łączyć z anionowymi surfaktantami, takimi jak mydła, oraz alkilo- i aryl- sulfonianami, gdyż mogą spowodować wytrącenie się jej z roztworu [7,8,10,11].

Jej rozpuszczalne w wodzie sole są stosowane również jako flokulanty eliminujące z wody i gazów zanieczyszczenia zarówno pochodzenia organicznego jak i nieorganicznego, oraz jako środki wiążące jony metali. Te właściwości wykorzystuje się w procesach oczyszczania i polepszania jakości wody, oczyszczania ścieków, oczyszczania i sterylizacji gazów i powietrza w pomieszczeniach klimatyzowanych (zwłaszcza w miejscach takich jak szpitale, laboratoria, biura), sterylizacji powierzchni ciał stałych (urządzenia i sprzęt medyczny, powierzchnie w zakładach spożywczych, itd.). Mogą być stosowane na takie powierzchnie jak: szkło, celuloza, drewno, papier, włókna węglowe, plastik i inne stałe polimery, wełna, skóra, materiały ceramiczne i inne pochodzenia mineralnego (np. materiały budowlane) oraz metal, gdyż nie powodują jego korozji [11,12].

3.2. Synteza PHMG

Otrzymywanie PHMG polega na reakcji polikondensacji guanidyny z heksametylenodiaminą. W zależności od warunków prowadzenia procesu, tzn.: od temperatury, ciśnienia, stechiometrii substratów, środowiska i czasu reakcji uzyskuje się produkt o strukturze liniowej lub rozgałęzionej. Te same czynniki wpływają na masę cząsteczkową produktu, czyli na stopień polimeryzacji [11,12].

Literatura patentowa opisuje wiele rozwiązań dotyczących syntezy PHMG, o różnej strukturze i stopniu polimeryzacji, a w związku z tym o nieco różnych właściwościach fizykochemicznych. Reakcje polikondensacji są trudne do przeprowadzenia, wymagają wysokiej temperatury - powyżej 150°C oraz sprawnego mieszania gęstej, zastygającej masy. Trudności sprawia też wydzielający się w trakcie procesu w dużych ilościach amoniak, który powoduje pienie się masy reakcyjnej. Najlepszy jakościowo produkt uzyskuje się używając do syntezy chlorowodorek guanidyny [12]. Substraty ogrzewa się najpierw w temp. 120°C przez 4-5h, a następnie powoli podnosi się temp. do 150-170°C i utrzymuje ją przez kolejne 5-7h. Dodatkowo wskazane jest prowadzenie reakcji w atmosferze azotu lub innego gazu obojętnego. Otrzymany produkt posiada masę cząsteczkową powyżej 1000 [13,14].

3.3. Pochodne PHMG rozpuszczalne w wodzie

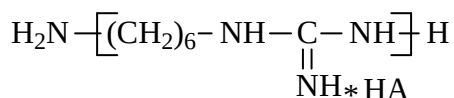
Surowa PHMG ma postać żywicy, która, przy odpowiednim stopniu polimeryzacji, daje się mleć w młynach elektrycznych. Jednak jako wolna zasada jest praktycznie nieużywana. Najczęściej zaraz po syntezie jest poddawana reakcji z kwasami (mineralnymi lub organicznymi), z którymi tworzy sole. W zależności od użytego kwasu, sole mogą być docelowo używane zarówno w postaci wodnego roztworu, żelu, jak i proszku. Dzięki temu PHMG cechuje się tak wieloma możliwościami zastosowania.

W celu uzyskania soli, polimer niejednokrotnie najpierw się oczyszcza. Jego gorący roztwór zadaje się 50% roztworem ługu - mieszanina mętnieje i rozdziela się na warstwę polimerową i wodną. Warstwę organiczną trzykrotnie przemywa się ciepłą wodą, zakwasza stężonym kwasem solnym do pH=5 i ponownie pozostawia do rozdzielania. Po odrzuceniu warstwy wodnej, uzyskuje się czysty roztwór polimeru o zawartości heksametylenodiaminy nie większej niż 0,1% [11,14,15].

W celu uzyskania roztworów soli kwasów nieorganicznych, najczęściej surowy lub oczyszczony roztwór PHMG zakwasza się roztworem danego kwasu, np.:

- 85% kwasem ortofosforowym [11,15,16] lub 15% kwasem ortofosforowym [14] - powstaje roztwór fosforanu PHMG, który można poddać suszeniu rozpyłowemu (najpierw roztwór przegrzewa się w temp. 70-80°C i kieruje na dysk rozpyłowy obracający się z prędkością 22 000 obr/min, temperatura komory suszarniczej 95-100°C) [17];
- 37% kwasem solnym - powstaje roztwór chlorowodoru PHMG [11,13-16];
- stężonym kwasem siarkowym - roztwór siarczanu PHMG, który można próżniowo wysuszyć [16];
- 63% kwasem azotowym - roztwór azotanu PHMG, który również można próżniowo wysuszyć [16].

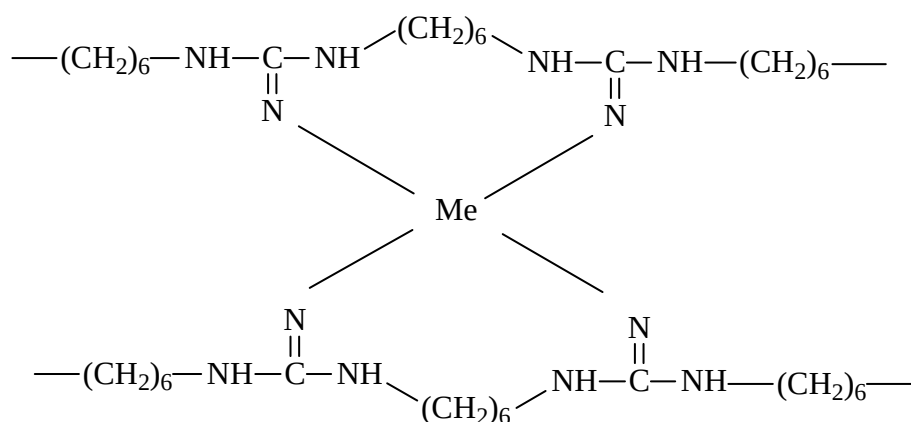
Niektóre sole otrzymuje się ogrzewając surową PHMG z solami lub wodnymi roztworami soli kwasów nieorganicznych, takimi jak fluorek amonu lub metakrzemian sodu [16].



Sole kwasów organicznych, głównie tych stosowanych jako konserwanty, przeciwutleniające i środki biobójcze przy produkcji kosmetyków i żywności, uzyskuje się w taki sam sposób jak sole kwasów nieorganicznych. Literatura patentowa opisuje metody otrzymywania:

- soli takich kwasów jak kwas sorbowy [15,16], dehydrooctowy [11,15,16], octowy [14,16], propionowy [14], fumarowy, bursztynowy, adypinowy [16],
- pochodnych takich związków organicznych jak glukonian wapnia [15,16].

Fosforan PHMG jest używany jako czynnik chelatujący jony metali takich jak miedź, nikiel, cynk, kobalt, ołów, rtęć, i mangan.



Poza tym chlorowodorek, octan, fosforan i propionian PHMG są stosowane jako składniki tuszy drukarskich Ink-Jet, mające zapobiegać rozmazywaniu się tuszu w trakcie drukowania [14] oraz czynniki poprawiające odporność wydruku na wilgoć [13].

3.4. Nierozpuszczalne w wodzie sole PHMG

119

tycznymi. Są wykorzystywane jako składniki powłok farbiarskich, powłok żywicznych oraz jako dodatek do materiałów takich jak poliamid i poliwęglan [23-25].

Nierozpuszczalne w wodzie pochodne PHMG tworzą takie związki jak:

- kwasy tłuszczowe - kwas stearynowy i oleinowy [11,15,16];
- kwasy benzenosulfonowe;
- kwasy naftalenosulfonowe [10,23].

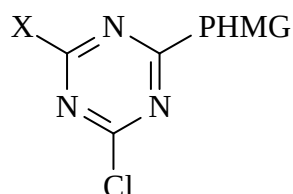
Pochodne kwasów tłuszczowych używane są do otrzymywania powłok farbiarskich o właściwościach biobójczych [24,25], ponadto mogą być stosowane jako środki przyspieszające wulkanizację i środki antymikrobowe w przemyśle gumowym [11]. Pochodne oleinową i stearynową PHMG, można otrzymać ogrzewając surową PHMG z odpowiednimi kwasami w czasie 2h w temp. 60-80°C, produkt uzyskuje się w postaci żywicy [15,16]. Inną drogą syntezy stearynianu PHMG jest reakcja fosforanu PHMG z mydłem potasowym kwasu stearynowego. Uzyskany w ten sposób produkt ma postać proszku, po ochłodzeniu mieszaniny reakcyjnej wypada w postaci białych kryształów [11].

Kwasy benzeno- i naftalenosulfonowe są środkami antymikrobowymi dodawanymi do materiałów polimerycznych. Dzięki swoim właściwościom nie są wypłukiwane z polimeru, nie „wypacają” się z niego i nie powodują niekorzystnych zmian właściwości gotowego produktu. Literatura patentowa podaje przykłady pochodnych takich kwasów jak 2-karboksybenzenosulfonowy, 3-karboksy-4-hydroksybenzenosulfonowy, naftaleno-1(lub 2)-sulfonowy, itp.[10,23].

Synteza pochodnych kwasów benzenosulfonowych, takich jak dodecylobenzenosulfonowego, 2-sulfobenzoowego, 4-aminofenolo-2-sulfonowego i p-toluenosulfonowego polega na ogrzewaniu surowej PHMG z tymi kwasami w temp. 80-150°C. Masę po reakcji wylewa się na tace, suszy w temp. powyżej 100°C i rozkrusza powstałą żywicę.

3.5. Reaktywne pochodne PHMG do włókien celulozowych

W zgłoszeniu patentowym [26] opisane są reaktywne pochodne PHMG przeznaczone do aplikacji na włóknach celulozowych. Ich synteza opiera się o kondensację PHMG z chlorkiem cyjanuru (PHMG reaktywna „zimna”) lub jego pochodnymi (PHMG reaktywna „gorąca”). Otrzymuje się związki o strukturze przedstawionej na rysunku 9:



gdzie X = -Cl, -OCH₃, -NHCH₂CH₂OH, -NHCH₂CH₂SH, -NH(CH₂CH₂OH)₂, -NHC₆H₅, -NHC₆H₄N⁺(CH₃)₃ Cl⁻.

Rys. 10: Struktura reaktywnych pochodnych PHMG.

Mogą one być aplikowane na materiały włókiennicze w procesie analogicznym do barwienia barwnikami reaktywnymi. W przypadku włókien barwionych zastosowanie środka nie powoduje znaczącej zmiany barwy. Materiały zawierające reaktywną pochodną PHMG wykazują trwałe cechy biobójcze. Mogą one być używane np. w placówkach służby zdrowia (ubrania personelu, pościel).

4. Metody oceny aktywności przeciwdrobnoustrojowej materiałów bioaktywnych

Znanych jest wiele metod oceny aktywności przeciwdrobnoustrojowej materiałów bioaktywnych. Dobór odpowiedniej zależy głównie od rodzaju i formy badanej matrycy, w której umieszczony jest biocyd. W dziedzinie oceny aktywności biobójczej materiałów jest to zagadnienie kluczowe, ponieważ popełnienie błędu na tym etapie może z wysokim prawdopodobieństwem skutkować wynikiem fałszywie negatywnym. Klasyczne metody opierają się o obserwację wzrokową drobnoustrojów pod i wokół próby umieszczonej na podłożu agarowym z hodowlą mikroorganizmów. W praktyce laboratoryjnej najczęściej stosowane są: *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Klebsiella pneumoniae* [27].

Poniżej przedstawiono przegląd najczęściej stosowanych metod:

- **SN 195 920 (lub PN-EN ISO 20645) [27,28]**

Jest to metoda jakościowa. Polega na wylaniu warstwy agaru zaszczonej hodowlą bakterijną na szalki Petriego. Następnie na jednej szalce umieszcza się materiał badany, na drugiej – próbę referencyjną i obie inkubuje przez 24 godziny w temperaturze 37°C. Oceny skuteczności działania środka biobójczego dokonuje się na podstawie pomiaru strefy zahamowania wzrostu dla próby z badanym środkiem w stosunku do próby odniesienia.

- **AATCC 147 [27,28]**

Metoda podobna do poprzedniej. Różni się tym, że na szalkach z umieszczonym wcześniej agarem posiewu dokonuje się za pomocą ezy. W ten sposób na jednej szalce można nanieść jednocześnie do pięciu różnych szczepów (równolegle). Badana próba o kształcie wąskiego prostokąta umieszczana jest prostopadle do naniesionych wcześniej posiewów. Inkubacja i interpretacja wyników analogiczna jak w metodzie SN 195 920.

- **JIS L 1902 [28,29]**

Jest to metoda ilościowa przeznaczona do badania hydrofilowych materiałów tekstylnych. Używa się próbek materiału badanego i odniesienia o masie 0,4 g. Obie zaszczone się zawiesiną bakterii o objętości 0,2 ml i gęstości $1 \cdot 10^5$ CFU/ml. Drobnoustroje wymywa się z prób roztworem soli fizjologicznej, a następnie wysiewa na płytki agarowe bezpośrednio po tej operacji oraz po 18 godzinach inkubacji w 37°C. Wynik, w postaci wartości liczbowej, określa się na podstawie zliczania bakterii w posiewach inkubowanych i nieinkubowanych.

- **AATCC 100 [28,29]**

Metoda podobna do poprzedniej. Różni się tym, że nie ma określonej masy próbki – musi mieć ona taką wielkość, aby wchłonąć 1 ml zawiesiny bakterii. Wymywanie wykonuje się roztworem neutralizatora substancji czynnej zastosowanej w modyfikowanym materiale. Czas inkubacji wynosi 24 godziny. Wynik, w procentach w przeliczeniu na wielkość próby określa się na podstawie zliczania bakterii w posiewach inkubowanych i nieinkubowanych.

- **Shake flask test method [28,29]**

Podobnie do dwóch poprzednich, przeznaczona jest do badania hydrofilowych materiałów tekstylnych. Stosowane próby – badana i referencyjna mają masę 0,75 g. Umieszcza się je w kolbach zawierających 70 ml buforu fosforanowego i 5 ml zawiesiny bakterii

o gęstości $1,5 \div 3 \cdot 10^5$ CFU/ml. Próby są wytrząsane z prędkością 300 obr/min w ciągu 1 godziny w temperaturze pokojowej. Następnie drobnoustroje wysiewa się i zlicza. Wynik jest podawany w postaci procentu redukcji bakterii w przeliczeniu na masę próby, podobnie jak w metodzie AATCC 100.

- **JIS Z 2801 [4,29]**

Jest to metoda ilościowa przeznaczona do badania materiałów hydrofobowych. Polega ona na naniesieniu kropli zawiesiny bakteryjnej na powierzchnię badanego materiału i przykryciu folią nakrywkową. Badana próba ma kształt kwadratu o boku 50 ± 2 mm, folia nakrywkowa - 40 ± 2 mm. Gęstość stosowanej zawiesiny wynosi 10^6 CFU/ml. Inkubacja przebiega w temperaturze 37°C w ciągu 24 godzin. Następnie drobnoustroje wysiewa się i zlicza. Wynik podawany jest w postaci liczby kolonii na mililitr (CFU/ml).

- **AFNOR XP G 39 010 [28,29]**

Jest to metoda ilościowa przeznaczona do badania materiałów hydrofobowych lub hydrofilowych, w których zastosowana substancja czynna nie dyfunduje do agaru. Według niej pierwszym etapem jest określenie dyfuzji czynnika aktywnego do podłoża. Drugim etapem jest wysianie 1 ml zawiesiny bakteryjnej o gęstości $1 \div 3 \cdot 10^6$ CFU/ml na płytkę agarową. Materiał badany jest dociskany do tak zaszczerpionego podłoża odpowiednią siłą przez odpowiedni czas.

5. Podsumowanie

Przedstawiona w powyższym referacie poliheksametylenoguanidyna jest przykładem nowoczesnego polimerycznego środka antybakteryjnego. Tego typu substancje znajdują zastosowanie wszędzie tam, gdzie w środowisku użytkowania istnieją dogodne warunki dla szybkiego namnażania bakterii. Jej sposób działania jest wzorowany na naturalnych białkach, występujących w żywych organizmach. Stosunkowo prosta synteza, w połączeniu z możliwością otrzymania pochodnych rozpuszczalnych lub nierozpuszczalnych w wodzie, oraz reaktywnych do włókien celulozowych, dają ogromne pole do zastosowania w niemal każdym materiale. PHMG jeszcze przez wiele lat pozostanie w centrum zainteresowania ośrodków badawczych, ponieważ naukowcy na całym świecie pracują nad otrzymywaniem modyfikatorów antymikrobowych o wysokich odpornościach użytkowych, łatwych w produkcji i aplikacji oraz nieszkodliwych dla organizmu ludzkiego.

W zgierskim Oddziale Zamiejscowym Instytutu IMPiB opracowano i wdrożono na skalę półtechniczną metodę produkcji PHMG z heksametylenodiaminy, dicyjanodiamidu i chlorku amonu. Produkt jest sprzedawany w postaci wodnego roztworu chlorowodoru, lub fosforanu. Poza tym licencję na wytwarzanie kopolimeru wg stosowanej technologii sprzedano firmie kanadyjskiej. Opracowano również metodykę otrzymywania przedstawionej w punkcie 3.5. reaktywnej pochodnej PHMG.

6. Literatura

1. Kwiecień A., Górecki T.: Środki antybakteryjne stosowane na bawełnę. Barwniki, środki pomocnicze; 2010, **54**, (2), s. 79
2. <http://www.articleonramp.com/Article.cfm?ID=469>

3. Nijnik A., Hancock R.: Host defence peptides: antimicrobial and immunomodulatory activity and potential applications for tackling antibiotic-resistant infections. *Emerging Health Threats Journal*; 2009, **2**:e1
4. Gabriel G. J. i in.: *Infectious Disease: Connecting Innate Immunity to Biocidal Polymers*. Materials Science and Engineering: R: Reports; 2007, **57**, (1-6), s. 28
5. Arnt L. i in.: Membrane Activity of Biomimetic Facially Amphiphilic Antibiotics. *Journal of Physical Chemistry B*; 2006, **110**, s. 3527
6. Kwiecień A., Górecki T.: Nowoczesne polimeryczne środki bakteriobójcze. *Barwniki, środki pomocnicze*; 2010, **54**, (1), s. 40
7. Delaval Holdings AB: Pat. WO 2008/031105: Polymeric guanidine salt-based germicides. 2007
8. www.nicnas.gov.au
9. Kawabata A., Taylor J. A.: The effect of reactive dyes upon the uptake and antibacterial efficacy of poly(hexamethylene biguanide) on cotton. Part 3: Reduction in the antibacterial efficacy of poly(hexamethylene biguanide) on cotton, dyed with bis(monochlorotriazinyl) reactive dyes. *Carbohydrate Polymers*; 2007, **67**, (3), s. 375
10. Institute for Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of National Academy of Science of Ukraine, „Sobi” Limited Liability Company: Pat. UA 15 205: Salts of polyhexamethylene-guanidine insoluble in water. 2006
11. Staino F.: Pat. WO 2004/052961: Sterilizing polymers and preparation and use thereof. 2003
12. Falendysh N.F.: Pat. UA 61 215: A process for preparing hydrochloride polyhexamethylene-guanidine, salt of polyhexamethyleneguanidine and biocide agent. 2003
13. Hall D., Yeates S.G., Annable T.: Pat. US 2005/0041080: Process for preparing chain extended thermoplastic guanidinium polymers. 2005
14. Avecia Limited Blackley: Pat. EP 1 341 673: Guanidine-based coating compositions and recording materials containing these compositions. 2004
15. Solv'ev V.M.: Pat. RU 2 191 606: Method of synthesis of polyhexamethylene-guanidine hydrochloride. 2002
16. Gembitskij P.A., Kuznetsov O.J., Jurevich V.P., Topchiev D.A.: Pat. RU 2 039 735: Method of preparing disinfecting agent. 1995
17. SK Corporation: Pat. EP 1 110 948: Polyhexamethyleneguanidine phosphate powder, method of making the same and antimicrobial resin containing the same. 2001
18. Kuznetsov O.J. i in.: Pat. RU 2 240 292: Method of reusing blowing water from circulation system for cooling heat-exchange cooper and cooper alloy equipment. 2003
19. Norvylo N.Y., Nosar V.D., Panasenko S.P.: Pat. UA 64 487: An inhibitor of metals corrosion. 2004
20. Institut ehlementoorganicheskikh soedinenij im. A.N. Nesmejanova RAN: Pat. RU 2 055 844: Polymer composition for coating having bactericide action. 1996

21. Lizarev A.V., Benemanskij V.V.: Pat. RU 2 234 923: Employment of polyhexamethylene-guanidine phosphate as antidote agent in case of intoxication of heavy metals in experimental animals. 2002
22. Nicca Chemical Co.: Pat. EP 1 172 224: Substrate of recording. 2002
23. Institute for Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of National Academy of Science of Ukraine, „Sobi” Limited Liability Company: Pat. UA 79 391: Water-insoluble polyhexamethylene guanidine salts and process for preparation thereof. 2007
24. Institut ekologo-tehnologicheskikh problem: Pat. RU 2 169 163: Biocidal paintwork compound. 2001
25. Vointseva I.I., Efimov K.M., Martynenko S.V., Skorokhodova O.N.: Pat. RU 2 309 172: Biocide paint and varnish composition. 2006
26. Wyřębska Ł., Szuster L., Kwiecień A., Gosławski S., Grzesiak E., Górecki T.: Zgłoszenie patentowe nr P 394088: Nowe reaktywne pochodne poliheksametylenoguanidyny, oraz sposób ich wytwarzania. 2011
27. Dymel M., Gutarowska B., Więckowska – Szakiel M., Ciechańska D.: Metody jakościowe oceny aktywności przeciwdrobnoustrojowej wyrobów włókienniczych. Przegląd włókienniczy – włókno, odzież, skóra; 2008, **62**, (11), s.27
28. http://www.slidefinder.net/t/tessuti_antibatterici/4344161
29. Gutarowska B., Dymel M., Więckowska – Szakiel M., Ciechańska D.: Metody ilościowe oceny aktywności przeciwdrobnoustrojowej wyrobów włókienniczych. Przegląd włókienniczy – włókno, odzież, skóra; 2009, **63**, (3), s.34

Anna Pinar
Romualda Koźmińska
Izabela Oleksiewicz
Instytut Włókiennictwa

Nanowłókna celulozowe o właściwościach antybakteryjnych **Cellulose nanofibers with antibacterial properties**

Streszczenie

W artykule przedstawiono charakterystykę prób warstw z nanowłókien celulozowych, wytworzonych w procesie elektroprzędzenia z roztworów rozpuszczalnika organicznego N – tlenku – N - metylomorfoliny (NMMO). Próby wykonano z udziałem 2% masy celulozowej w roztworze przedziałniczym. Modyfikację właściwości nanowłókien przeprowadzono metodą generowania nanosrebra *in situ* w roztworze NMMO z zastosowaniem substancji do generowania cząstek srebra - azotanu srebra. Zawartość srebra w nanowłóknach oznaczono w sposób ilościowy metodą densytometryczną i metodą jakościową na podstawie obrazów komputerowych. Do oznaczenia średnicy włókien zastosowano komputerową metodę analizy obrazu na podstawie zdjęć z mikroskopu skaningowego o rozdzielczości 6 nm. Pomiary wielkości nanocząstek srebra przeprowadzono w oparciu o zjawisko ruchów Browna w systemie „Nanoparticle Tracking Analysis” z wykorzystaniem urządzenia LM 10 firmy NanoSight Ltd.

Właściwości antybakteryjne nanowłókien celulozowych modyfikowanych srebrem określono w zakresie aktywności bakteriostatycznej i bakteriobójczej wobec bakterii gramujemnej *Escherichia coli* ATCC 11229 i bakterii gramodatniej *Staphylococcus aureus* ATCC 6538.

Abstract

The article presents the characteristics of layers samples of cellulose nanofibers, produced in the process of electrospinning from solutions of organic solvent N-oxide-N-methylmorpholine (NMMO). The samples were made with the share of 2% cellulose mass in the spinning solution. Modifying the properties of nanofibers was performed by *in situ* generation of nanosilver in the solution of NMMO using substance to generate silver particles - silver nitrate. The silver content in nanofibers was determined in a quantitative densitometric method and qualitative method based on computer images. To mark the diameter of fibers the computer image analysis method based on images from scanning electron microscope with a resolution of 6 nm were used. Measurements of the size of silver nanoparticles were based on the phenomenon of Brownian movement in the “Nanoparticle Tracking Analysis” system using an LM 10 apparatus NanoSight Ltd. Antibacterial properties of cellulose nanofibres modified with silver specified in the activity of bacteriostatic and bactericidal against gram negative bacteria *Escherichia coli* ATCC 11229 and bacteria gram positive *Staphylococcus aureus* ATCC 6538.

1. Wprowadzenie

Sposób wytwarzania nanowłókien metodą elektroprzędzenia należy obecnie do znanych procesów, który z uwagi na proste rozwiązania techniczne może znaleźć uniwersalne zastosowanie w skali laboratoryjnej i przemysłowej [1]. Otrzymanie nanowłókien celulozowych metodą elektroprzędzenia umożliwił rozwój technologii opartej na zastosowaniu rozpuszczalnika organicznego N – tlenku – N - metylomorfoliny (NMMO). Sposób otrzymywania nanowłókien celulozowych metodą elektroprzędzenia z zastosowaniem tej technologii został opracowany w Katedrze Włókien Sztucznych PŁ i stanowi przedmiot ochrony patentowej w europejskim i krajowym Urzędzie Patentowym [2, 3, 4].

Wyniki prac doświadczalnych nad otrzymywaniem nanowłókien celulozowych metodą elektroprzędzenia, które prowadzono w Katedrze Włókien Sztucznych PŁ wykazały że kryteria oceny roztworów przedziałniczych do stabilnego formowania nanowłókien celulozowych obejmują:

stężenie celulozy w roztworze przedziałniczym, lepkość roztworów celulozy i ich elektroprężność w warunkach formowania nanowłókien, zawartość nanosrebra w roztworach oraz jej wpływ na prężność nanowłókien. Na stabilność procesu formowania nanowłókien celulozowych mają wpływ: rodzaj aparatury, temperatura roztworu przedziałniczego, napięcie przykładane do głowicy przedniej, odległość między elektrodami w strefie powietrznej, temperatura kąpieli zestalającej oraz czas formowania produktu w postaci warstwy z nanowłókien. Natomiast na morfologię nanowłókien celulozowych i równomierność strukturalną utworzonej z nich warstwy zasadniczy wpływ ma szybkość przepływu kąpieli koagulacyjnej oraz sposób odbierania nanowłókien. W pracach doświadczalnych, parametry te objęto kontrolą przy zastosowaniu modyfikacji aparatury do formowania nanowłókien poprzez zapewnienie ciągłego przepływu powierzchni kąpieli koagulacyjnej z możliwością regulacji prędkości odbioru włókien i ograniczenia ich tendencji do sklejania się oraz odbioru włókien na powierzchnię bębna urządzenia odbierającego z oddzieleniem nanowłókien od kąpieli koagulacyjnej. Klasyczny sposób rozwiązywania technicznego aparatury do wytwarzania nanowłókien metodą elektroprężenia obejmuje nieruchomą powierzchnię kąpieli koagulacyjnej, co pozwala na otrzymanie nanowłókien w formie membrany, składającej się z posklejanych pojedynczych nanowłókien. Kolejne nakładanie nanowłókien warstwami w procesie ich formowania powoduje w tym przypadku ograniczenie kontaktu z kąpielą koagulacyjną i w efekcie nanowłókna ulegają sklejaniu w krótszym czasie niż następuje proces ich koagulacji. Ponadto, zastosowanie tego rodzaju aparatury do procesu formowania nanowłókien znacznie ogranicza możliwość regulacji grubości tworzącej się błony [1].

Na podstawie przeprowadzonego eksperymentu w Katedrze Włókien Sztucznych PŁ oznaczono wartość średniej retencji nanowłókien celulozowych, która wyniosła od 12 500 do 14 500%. Wyniki te wskazały na bardzo duże rozwinięcie powierzchni nanowłókien oraz wysoką hydrofilność, która pozwala na wchłonięcie wody o ciężarze $120 \div 150$ krotnie przekraczającym masę włókien.

Proces formowania nanowłókien modyfikowanych nanosrebrem jest zbliżony do procesu formowania klasycznych nanowłókien celulozowych, przy czym modyfikator bakteriobójczy można wprowadzić w postaci metalicznego proszku, zawiesiny lub nanosrebra generowanego *in situ*. Metoda generowania srebra *in situ* jest stosunkowo prosta i efektywna. Nanocząstki srebra generowane tą metodą są otrzymywane w wyniku redukcji AgNO_3 [5].

W prezentowanych wynikach prac badawczych artykułu, modyfikację właściwości nanowłókien celulozowych przeprowadzono metodą wytwarzania nanosrebra generowanego *in situ* w roztworze przedziałniczym rozpuszczalnika celulozy NMMO, która zapewnia:

- otrzymanie włókien zawierających cząstki srebra o wymiarach nanometrycznych,
- efekt w postaci dobrze rozproszonych nanocząstek srebra w matrycy polimerowej bez konieczności stosowania pracochłonnych i kosztownych procesów przygotowawczych,
- wyeliminowanie konieczności desorpcji nadmiaru wody w czasie rozpuszczania celulozy w rozpuszczalniku NMMO podczas generowania nanosrebra w roztworze.

Stwierdzono, że najlepsze efekty uzyskuje się, wówczas gdy nanosrebro jest generowane w zakresie stężeń od 0,01 do 0,5 mola/dm³ mieszaniny celuloza – NMMO w temperaturze pokojowej lub bezpośrednio w 50% wodnym roztworze NMMO przed wprowadzeniem celulozy i stabilizatora.

Zastosowanie tej metody umożliwia generowanie srebra *in situ* w roztworze celulozy w NMMO w temperaturze pokojowej lub w 50% wodnym roztworze NMMO, przed wprowadzeniem do roztworu przedziałniczego celulozy i stabilizatora lepkości.

W artykule przedstawiono wyniki prac badawczych z zakresu morfologii i właściwości antybakteryjnych warstw z nanowłókien celulozowych modyfikowanych srebrem, które otrzymano metodą elektroprężenia z zastosowaniem w fazie przygotowania roztworu przedziałniczego rozpuszczalnika organicznego N – tlenku – N - metylomorfoliny (NMMO). Próby nanowłókien

celulozowych wykonano w Katedrze Włókien Sztucznych PŁ w ramach realizowanego w Instytucie Włókiennictwa projektu badawczego [6].

2. Morfologia nanowłókien celulozowych

Przedmiot prac badawczych stanowiły próby modyfikowanych srebrem nanowłókien celulozowych, wykonanych w postaci warstw (błon), które wytworzono przy zastosowaniu optymalnych parametrów roztworu przedzalniczego i procesu elektroprzędzenia, ustalonych w pracach rozpoznawczych projektu badawczego [6] na podstawie oceny stabilności procesu formowania nanowłókien i równomierności strukturalnej tworzonych warstw.

Roztwór przedzalniczy zastosowany do otrzymywania nanowłókien celulozowych z udziałem srebra metodą *in situ* składał się z masy celulozowej, rozpuszczalnika (50% wodnego roztworu NMMO), stabilizatora lepkości (ester propylowy kwasu galusowego) oraz azotanu srebra. Roztwór przygotowano w ewaporatorze próżniowym, stosując ogrzewanie mieszaniny do temperatury 95°C. W czasie podwyższania temperatury następowało odparowanie wody.

Próby formowania nanowłókien prowadzono w temperaturze roztworu przedzalniczego w zakresie 80 ÷ 85°C, napięcia przyłożonego do głowicy przędnej 15 ÷ 18 kV, odległości między elektrodami w strefie powietrznej 5 ÷ 10 cm, temperatury kąpeli zestalającej 20 ÷ 22°C i czasu realizacji procesu elektroprzędzenia 7 ÷ 8 godzin.

Modyfikację właściwości nanowłókien celulozowych przeprowadzono metodą wytwarzania nanosrebra generowanego *in situ* w roztworze przedzalniczym. Zastosowano azotan srebra, który w ilościach 0,1 i 0,5% w stosunku do masy celulozy wprowadzono w postaci roztworu wodnego do roztworu przedzalniczego celulozy w NMMO i stabilizatora lepkości.

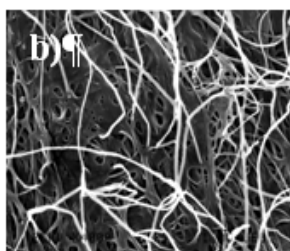
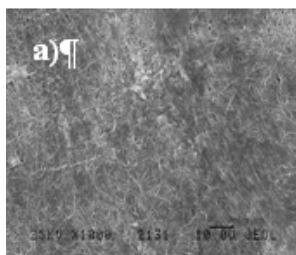
Próby warstw otrzymano w wyniku odbioru nanowłókien celulozowych w kąpeli koagulacyjnej w sposób ciągły na nośniki tekstylne, stanowiące obłożenie bębna urządzenia odbierającego. W tabeli 1. przedstawiono charakterystykę wybranych wskaźników strukturalnych i użytkowych nośników tekstylnych [1], które zastosowano w fazie odbioru prób nanowłókien, stanowiących przedmiot prezentowanych wyników badań.

Tabela 1. Właściwości strukturalne i użytkowe nośników tekstylnych nanowłóknin celulozowych.

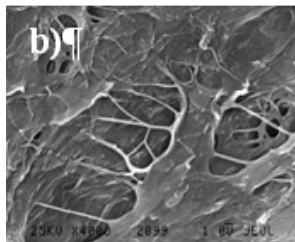
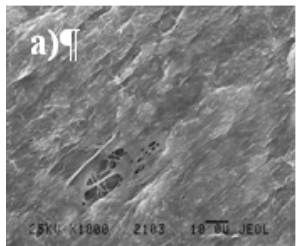
Wskaźnik	Rodzaj nośnika tekstylnego		
	Włóknina PP (A)	Włóknina PP (B)	Dzianina PP (struktura siatki)
Porowatość powierzchniowa, %	0,160	0,032	47,2
Grubość, mm	0,23	0,45	0,55
masa powierzchniowa, g/m ²	16,8	49,0	73,0
Przepuszczalność powietrza, mm/s	4804	*uwaga	6568
Wodochłonność względna, %	805	142	163

* próbka nie przepuszcza powietrza

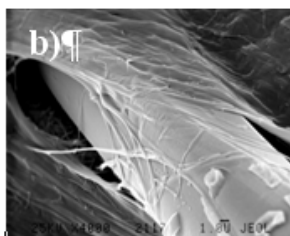
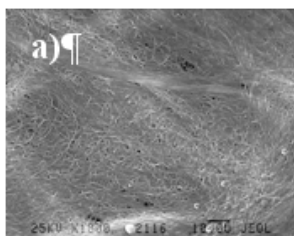
Badania morfologii warstw utworzonych z nanowłókien celulozowych przeprowadzono w Laboratorium Mikroskopii IW metodą elektronowej mikroskopii skaningowej z zastosowaniem mikroskopu JEOL JSM - 35C o rozdzielczości 6 nm i programu ORION 6 do archiwizacji i analizy obrazów SEM. Przykładowe obrazy SEM warstw z nanowłókien celulozowych przedstawiono na zdjęciach 1a – 3a i 1b -3b. Obrazy z oznaczeniem a) zostały wykonane przy powiększeniu x 1000, a oznaczone b) przy powiększeniu x 4000. Wyniki pomiarów średnicy nanowłókien, wykonane na podstawie obrazów SEM, zestawiono w udziale procentowym dla badanych próbek warstw na wykresie 1. Topografię powierzchni warstw oraz obecność srebra w nanowłóknach potwierdzono metodą jakościową na podstawie obrazów SEM, wykonanych z zastosowaniem detektora elektronów wstecznie rozproszonych BSE. Przykładowe obrazy topograficzne (TOPO) i kompozycyjne (COMPO) prób błon przedstawiono odpowiednio na zdjęciach 4a – 6a oraz 4b – 6b.



Zdjęcie 1a i 1b. Obrazy SEM próbki warstwy z nanowłókien celulozowych bez modyfikacji, odebranych na nośnik włókninowy (A).

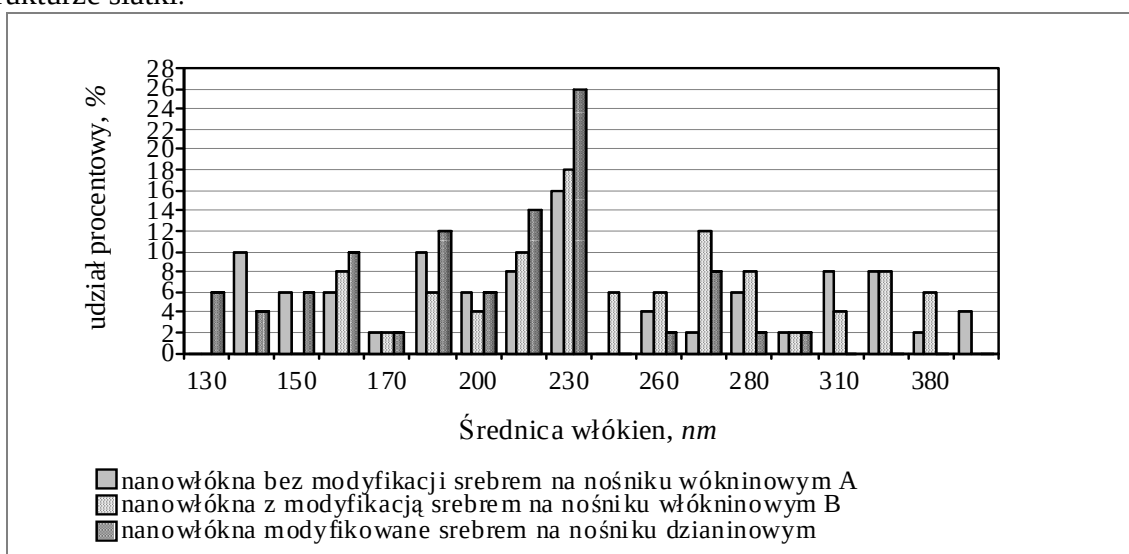


Zdjęcie 2a i 2b. Obrazy SEM próbki warstwy z nanowłókien celulozowych modyfikowanych srebrem, odebranych na nośnik włókninowy (B).



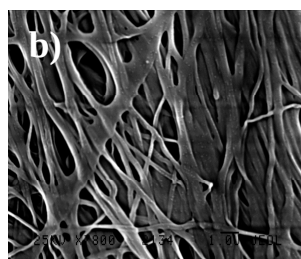
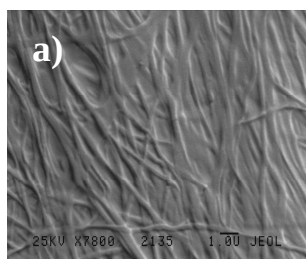
Zdjęcie 3a i 3b. Obrazy SEM próbki warstwy z nanowłókien celulozowych modyfikowanych srebrem, odebranych na nośnik dzianinowy o strukturze siatki.

Ocena jakościowa prób warstw celulozowych wykazała różny stopień ich zespolenia z powierzchnią użytych rodzajów nośników tekstylnych. Najlepszą ocenę dla wykonanych prób otrzymała warstwa, do wykonania której zastosowano nośnik włókninowy PP, oznaczony A, charakteryzujący się niższym stopniem zagęszczenia włókien w strukturze w odniesieniu do nośnika włókninowego PP oznaczonego B. Najgorszą ocenę, z uwagi na stosunkowo niski stopień zespolenia z powierzchnią nośnika tekstylnego i nierównomierność w postaci pofałdowanej struktury uzyskała warstwa wykonana z użyciem nośnika tekstylnego PP w postaci dzianiny o strukturze siatki.

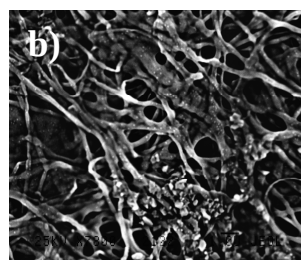
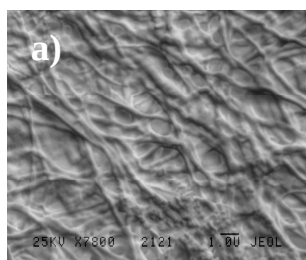


Wykres 1. Rozkład wartości z pomiarów średnicy nanowłókien w badanych próbach.

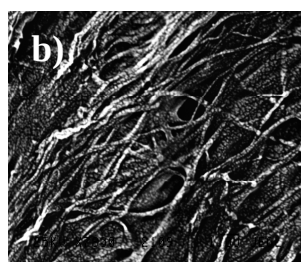
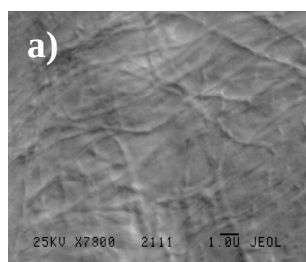
Przedstawione na wykresie 1. wartości z pomiarów średnicy nanowłókien wykazują, że w badanych próbach występuje największy udział włókien o średnicy 230 nm. Dla prób, które wykonano na nośniku włókninowym PP, oznaczonym A i dzianinowym, oznaczonym PP stwierdzono odpowiednio 64 i 86% udziału nanowłókien o średnicy w zakresie wartości 140 (130) ÷ 230 nm. Pozostały udział obejmuje nanowłókna o średnicy 240 ÷ 330 nm, przy czym dla próby wykonanej na nośniku włókninowym PP, oznaczonym A, zidentyfikowano również 2% udział włókien o średnicy 380 nm i 4% udział włókien o średnicy 470 nm. Przy zastosowaniu nośnika włókninowego PP, oznaczonego B, który w odniesieniu do nośnika włókninowego PP, oznaczonego A, wykazuje w strukturze znacznie wyższy stopień zagęszczenia włókien. Wyniki badań wykazały 80% udziału włókien o średnicy w zakresie wartości 160 ÷ 280 nm, 14% w zakresie wartości 290 ÷ 330 nm i 6% włókien o średnicy 380 nm. Zidentyfikowane w pomiarach średnicy włókien wartości 380 i 470nm mogą wskazywać na zespolenie pojedynczych nanowłókien w procesie ich wytwarzania.



Zdjęcie 4a i 4b. Obrazy SEM w systemie TOPO i COMPO próbki warstwy z nanowłókien celulozowych bez modyfikacji srebrem, wykonane bez nośnika włókninowego.



Zdjęcie 5a i 5b. Obrazy SEM w systemie TOPO i COMPO próbki warstwy z nanowłókien celulozowych modyfikowanych srebrem przy użyciu 0,1% AgNO_3 w stosunku do masy celulozy, wykonanej z nośnikiem włókninowym PP oznaczonym A.



Zdjęcie 6a i 6b. Obrazy SEM w systemie TOPO i COMPO próbki warstwy z nanowłókien celulozowych modyfikowanych srebrem przy użyciu 0,5% AgNO_3 w stosunku do masy celulozy, wykonanej z nośnikiem włókninowym oznaczonym B.

Obrazy topograficzne (zdjęcia 4a – 6a) przedstawiają charakter powierzchni i identyfikują wpływ zastosowanych nośników tekstylnych na morfologię badanych próbek warstw. Obrazy SEM, wykonane w systemie COMPO, poprzez różnice w kontraście zarejestrowanych punktów w badanej próbce obrazują różnice w średniej liczbie atomowej pierwiastków wchodzących w skład próbki. Na podstawie analizy jakościowej obrazów kompozycyjnych wyniki badań wy-

kazały obecność pierwiastków o wysokiej liczbie atomowej dla prób warstw, wykonanych z nanowłókien modyfikowanych srebrem (zdjęcie 4b i 5b).

Ilościowy udział srebra w tworzywie włókna oznaczono metodą densytometryczną. Obliczone na podstawie gęstości włókien zawartości srebra wykazały, że praktycznie cała ilość wprowadzonego w trakcie procesu rozpuszczania celulozy w NMMO modyfikatora pozostaje w tworzywie włókna.

2. Właściwości antybakteryjne nanowłókien celulozowych modyfikowanych srebrem generowanym *in situ*

Badania właściwości antybakteryjnych przeprowadzono w zakresie aktywności bakteriostatycznej i bakteriobójczej prób nanowłókien celulozowych, modyfikowanych srebrem *in situ*. W tabeli 2. zestawiono wyniki badań mikrobiologicznych dla prób nanowłókien o zawartości srebra generowanego *in situ* we włóknach celulozowych w zakresie 0,005 do 3% [1]. Badania wykonano metodą ilościową wobec bakterii *Escherichia coli* ATCC 11229 i *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 [ii].

Tabela 2. Wyniki badań mikrobiologicznych prób nanowłókien celulozowych, zawierających srebro generowane *in situ*.

Zawartość srebra we włóknie, %	Wobec <i>E. coli</i>		
	Aktywność bakteriostatyczna	Aktywność bakteriobójcza	Aktywność antybakteryjna
0,005	0,5	- 2,5	słaba
0,010	6,9	3,9	silna
0,050	6,9	3,9	silna
0,100	6,3	3,7	silna
0,250	6,3	3,7	silna
0,500	6,3	3,7	silna
1,500	6,3	3,7	silna
3,000	6,3	3,4	silna
0,005	Wobec <i>S. aureus</i>		
	- 0,4	- 2,8	brak działania
0,010	1,7	- 0,7	działanie bakteriostatyczne
0,050	4,2	3,3	silna
0,100	5,2	3,3	silna
0,250	5,2	3,3	silna
0,500	5,2	3,3	silna
1,500	5,2	3,3	silna
3,000	5,1	2,9	silna

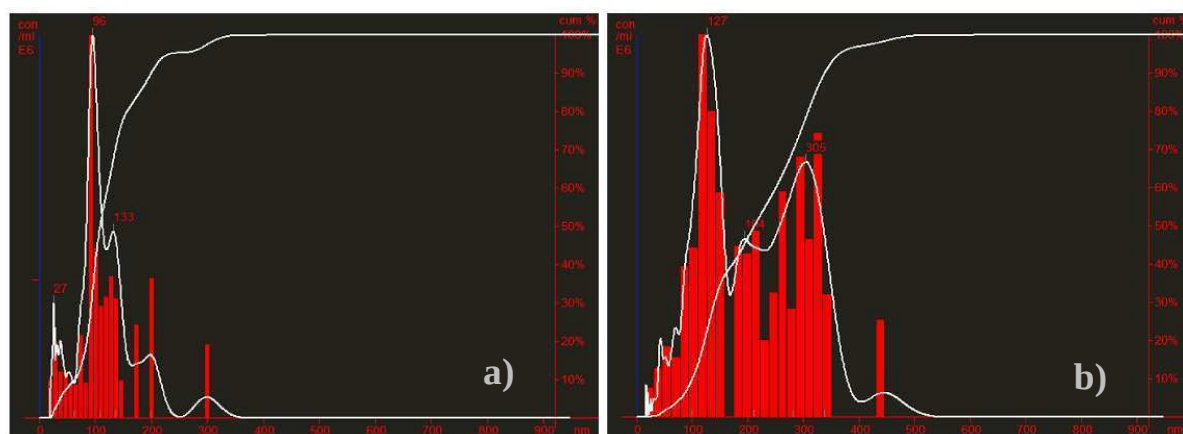
Wyniki badań mikrobiologicznych wykazały silne działanie bakteriostatyczne wobec bakterii *E. Coli* przy zawartości srebra rzędu 100 ppm oraz wobec bakterii *S. aureus* przy zawartości rzędu 500 ppm. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono dużą wrażliwość bakterii *S. aureus* na działanie srebra, znajdującego się w strukturze włókien celulozowych, gdyż już 0,1% zawartość Ag powoduje wysoką aktywność antybakteryjną. Przy stężeniach srebra 0,05%, wartość aktywności bakteriostatycznej i bakteriobójczej wobec bakterii *E. Coli* nieznacznie spada, utrzymując się na stałym poziomie pomimo wzrostu zawartości modyfikatora. Przyczyną tego niewielkiego spadku może być agregacja cząstek srebra w tworzywie włókna, zmniejszająca aktywną powierzchnię srebra we włóknach.

Dla potwierdzenia tej tezy przeprowadzono badania na urządzeniu LM 10 firmy Nanosight Ltd. z wykorzystaniem zjawiska ruchów Browna w systemie *Nanoparticle Tracking Analysis* (System Śledzenia Nanocząstek), pozwalającym ocenić wizualnie zawartość próbki poddawanej analizie

oraz określić rozmiar i agregację cząstek srebra wygenerowanych metodą *in situ* w roztworach przedzalniczych [9]

Badania w systemie *Nanoparticle Tracking Analysis* przeprowadzono dla dwóch reprezentatywnych próbek nanowłókien celulozowych, zawierających 0,1% i 0,5% srebra w stosunku do masy celulozy. Próbki w postaci rozdrobnionej umieszczono w wodzie destylowanej i poddano intensywnemu mieszaniu. Wysoka zdolność nanowłókien celulozowych do wchłaniania wody (o masie 120-150 krotnie przekraczającej masę włókna), a tym samym skłonność do pęcznienia sprzyja ustalaniu równowagi między stężeniem srebra w strukturze włókna a stężeniem srebra w kąpeli. Wyniki badań wykazały wielkości agregatu 123 nm przy mniejszym stężeniu tj. $1,8 \times 10^8$ agregatów srebra/ml oraz 217 nm przy większym stężeniu $2,55 \times 10^8$ agregatów srebra/ml.

W celu potwierdzenia otrzymanych wyników badań przeprowadzono także badania nanowłókien celulozowych, zawierających 0,1% i 0,5% srebra w stosunku do masy celulozy, rozpuszczając próbki w kwasie siarkowym. Następnie roztwory rozcieńczano dejonizowaną wodą do stężenia odpowiedniego dla programu w systemie *Nanoparticle Tracking Analysis* i poddano filtracji w celu usunięcia szczątków nierozpuszczalnego w kwasie siarkowym nośnika tekstylnego z włókien polipropylenowych. Po tych procesach wyniki badań wykazały dla nanowłókien celulozowych o niższym stężeniu modyfikatora tj. $1,53 \times 10^8$ agregatów srebra/ml średnią wielkość agregatu 100 nm oraz 184 nm dla wyższego stężenia modyfikatora $6,38 \times 10^8$ agregatów srebra/ml [iii]. Przykładowe rozkłady wielkości zidentyfikowanych agregatów cząstek srebra w badanych próbach mikrowłóknin przedstawiono na zdjęciach 7a i 7b.



Zdjęcie 7a i 7b. Rozkłady wielkości agregatów cząstek srebra w stężeniu 0,1 (a) i 0,5% (b) w stosunku do masy celulozy, otrzymane w wyniku badań w systemie *Nanoparticle Tracking Analysis* firmy NanoSight Ltd.

Podsumowanie

Prace doświadczalne wykazały, że w fazie odbioru nanowłókien w kąpeli koagulacyjnej charakter powierzchni nośników tekstylnych i porowatości ich struktury wpływa na stopień zespolenia warstw nanowłókien z powierzchnią nośnika, co w efekcie ma wpływ na jakość i morfologię tworzonej warstwy (błony) z nanowłókien celulozowych. Na podstawie obrazów SEM dla badanych próbek określono średnicę nanowłókien celulozowych, której rozkład wartości wykazał największy udział włókien o średnicy 230 nm. W ogólnej analizie wyniki pomiarów wykazały, że wykonane próby nanowłókien charakteryzują się średnicą w zakresie wartości $130 \div 330$ nm. W pomiarach stwierdzono również kilkuprocentowy udział włókien o średnicy 380 i 470 nm. Analiza morfologii warstw celulozowych wykazała, że wyniki te mogą charakteryzować średnicę kilku nanowłókien zespolonych w procesie formowania.

Badania próbek warstw celulozowych, wykonane metodą elektronowej mikroskopii skaningowej z użyciem detektora elektronów wstecznie rozproszonych BSE, potwierdziły zawartość srebra w modyfikowanych nanowłóknach celulozowych, a obrazy topograficzne pozwoliły na identyfikację zróżnicowania morfologii powierzchni wykonanych próbek.

Na podstawie przeprowadzonych badań mikrobiologicznych stwierdzono, że próbki warstw z nanowłókien celulozowych, wykonanych przedstawioną metodą, w których srebro generowano w roztworze przedzalniczym metodą *in situ* posiadają właściwości antybakteryjne wobec bakterii *Escherichia coli* i *Staphylococcus aureus*. Wyniki wykazały aktywność antybakteryjną już przy zawartości 0,1% srebra w badanych próbach.

Badanie poprzez wizualizację za pomocą techniki *Nanoparticle Tracking Analysis* nanowłókien celulozowych zawierających srebro generowane *in situ* potwierdziło domniemanie, że przyczyną obniżenia aktywności biostatycznej i bakteriobójczej po przekroczeniu określonej wartości stężenia srebra we włóknie jest agregacja cząsteczek srebra skutkująca zmniejszeniem aktywnej powierzchni srebra.

Przedstawione w artykule wyniki badań obejmują wybrane prace doświadczalne projektu badawczego [6] w zakresie oceny właściwości antybakteryjnych nanowłókien celulozowych modyfikowanych srebrem generowanym metodą *in situ* w roztworze przedzalniczym. Końcowe wyniki prac badawczych prowadzonych w ramach projektu stanowić będą przedmiot dalszych publikacji.

Autorzy referatu składają podziękowania współrealizatorom projektu badawczego pn.: „Nanowłókna celulozowe przydatne do zastosowań medycznych”, a szczególnie prof. dr. hab. Bogumiłowi Łaszkiewiczowi z Katedry Włókien Sztucznych Politechniki Łódzkiej, inż. Włodzimierzowi Dominikowskiemu ze Stowarzyszenia Polskich Chemików Kolorystów oraz dr. inż. Bogumiłowi Świderskiemu z Instytutu Włókiennictwa.

Literatura

1. B. Łaszkiewicz i inni. Sprawozdanie dla Instytutu Włókiennictwa z realizacji zadania nr 1 projektu badawczego Nr NN 507 379 135 pn. *Nanowłókna celulozowe przydatne do zastosowań medycznych*. Katedra Włókien Sztucznych PŁ. 2009.
2. P. Kulpiński: *Process for the production of nanofibres*. EP 1591569 B1. 16.09.2009r. Katedra Włókien Sztucznych PŁ.
3. B. Łaszkiewicz i inni: *Sposób wytwarzania nanowłókien*. P – 362 101. 11.09.2003r. Katedra Włókien Sztucznych PŁ.
4. P. Kulpiński i inni: *Sposób wytwarzania nanowłókien*. P – 367 600. 30.04.20034. Katedra Włókien Sztucznych PŁ.
5. E. Śmiechowicz, P. Kulpiński: *Włókna celulozowe typu Lyocell zawierające nanocząstki srebra*. XXVI Seminarium Polskich Kolorystów. Suchedniów 2010.
6. Projekt badawczy Nr NN 507 379 135 pn. *Nanowłókna celulozowe przydatne do zastosowań medycznych*. Instytut Włókiennictwa. Kierownik projektu: dr inż. Bogumił Świderski.
7. Sprawozdanie z badań nr 10.1 2009/ W/ G. Laboratorium Badań Surowców i Wytrobów Włókienniczych IW. Badania wykonano wg norm: Procedura Badawcza IW nr 60 (wskaźnik porowatości powierzchniowej), PN– EN 29073 – 2: 2002 (wskaźnik grubości), PN – EN 29073 – 1: 1994 (wskaźnik masy powierzchniowej), PN-EN ISO 9237:1998 – spadek ciśnienia 100 Pa (wskaźnik przepuszczalności powietrza), PN – P – 04734:1972 (wskaźnik wodochłonności względnej).
8. JIS L 1902:2002: *Testing for antibacterial activity and efficacy on textile products*.
9. Materiały informacyjne firmy NanoSight Ltd. (www.nanosight.com).
10. A. Brzana: Raport z badań próbek nanowłókien celulozy z dn. 24. 09.2009 r.

Pomiar stopnia bieli wyrobów włókienniczych

Streszczenie

Cecha wyrobu włókienniczego jaką jest biel należy do bardzo istotnych z punktu widzenia użytkownika takich wyrobów. Kojarzy się z jego czystością, starannością konserwacji, a często i elegancją. Istotność takiej cechy dla wielu produktów, w tym również włókienniczych, dostrzeżono od dość dawna, o czym może świadczyć obszerny wybór różnych wzorów matematycznych stosowanych do obliczania liczbowego wskaźnika postrzeganej bieli. W opracowaniu przedstawiono problematykę związaną z poprawnym pomiarem stopnia i odcienia bieli wyrobów włókienniczych zawierających rozjaśniacze optyczne za pomocą spektrofotometrów. Wskazano na istotną rolę zastosowania właściwego urządzenia pomiarowego, wpływu właściwej kalibracji udziału ilości promieniowania UV w świetle padającym na powierzchnię mierzonej próbki, na uzyskiwane wartości stopnia bieli. Przedstawiono wyniki oceny stopnia bieli dzianiny bawełnianej rozjaśnianej optycznie różnymi rodzajami Uvitexów przy zmiennym ich stężeniu. Przedstawiono również porównanie wyników stopnia bieli pomiaru tych samych próbek na czterech spektrofotometrach.

Abstract

Whiteness of the textile product is very important from the standpoint of the user of such goods. Usually is associated with its purity, care maintenance, and often elegance. The significance of such a characteristic for many products, including textiles, recognized for a long time, which can provide a wide selection of various mathematical formulas used to calculate a numerical indicator of perceived whiteness index. The paper presents problems connected with the correct measurement of the whiteness degree and tint of textiles containing optical brighteners agents using spectrophotometers. Indicated the important role of the use of suitable measuring equipment, proper calibration of the share amounts of UV light incident on the surface of the sample measured on the obtained values of the degree of whiteness index. Presents the results of assessing the degree of whiteness cotton knitted the highlighted different types of optically variable Uvitexes with their concentration. Also presented comparing the results of measuring the degree of whiteness of the same samples on four spectrophotometers

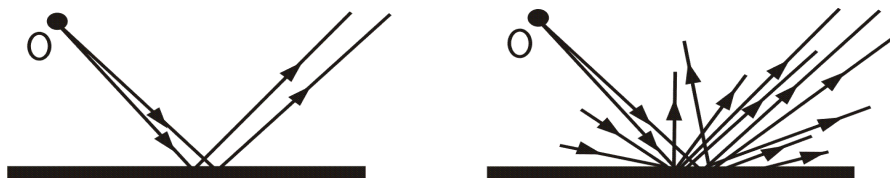
Biel i odcień bieli

Biel (białość) - postrzegana wzrokowo lub mierzona instrumentalnie cecha jakościowa, optyczna powierzchni, która odbija lub rozprasza praktycznie całe padające na nią promieniowanie, w całym zakresie widma widzialnego [PN-92/C-04701]. Biel jest złożonym atrybutem wizualnej obserwacji powierzchni i zależy jednocześnie od chromatyczności (zwykle niewielkiej) i jej jasności.

Białość jest postrzegana często przez użytkownika jako czystość wyrobu. Natomiast stopień bieli „W” jest wielkością umowną, umożliwiającą liczbowe określenie bieli danego wyrobu w odniesieniu do bieli wyrobu przyjętego jako wzorzec. W tym celu przeprowadza się pomiary i za pomocą odpowiedniego wzoru określa się liczbową wartość stopnia bieli. Stopień bieli jest wykorzystywany często do oceny jakości produktu. W procesie bielenia wyrobu włókienniczego służy do porównania efektywności i poprawności jego wykonania.

Wyroby białe często różnią się rodzajem odczuwanej bieli. Każdy człowiek we własny subiektywny sposób odczuwa i ocenia biel wyrobu. Za idealnie białe uznaje się powierzchnie, które

rozpraszają lub odbijają całkowicie wszystkie promienie widzialne, które na tę powierzchnię padają. Powierzchnie białe charakteryzują się prostą poziomą linią odpowiadającą odbiciu (remisji) światła, z wyjątkiem zakresu niebieskiego (400 – 450 nm), gdzie obserwuje się mniejsze lub większe zmniejszenie mierzonych wartości. Im większe zmniejszenie wartości remisji tym mierzono powierzchnie wyrobu włókienniczego są bardziej zażółcone (mniej zadowalająco białe, czyste).



Rys. 1. Odbicie lustrzane i rozproszenie światła od powierzchni.

Pierwsze próby obiektywnej oceny białości powierzchni polegały na wyznaczeniu odbicia światła od powierzchni w zakresie światła niebieskiego z użyciem filtrowych kolorymetrów. Od wielu lat obserwowano, że poprawa postrzeganej bieli wyrobów włókienniczych jest możliwa po zastosowaniu niewielkiej ilości niebieskiego środka barwiącego. Dodatek taki powoduje jednak jednocześnie zmniejszenie jasności wyrobu białego, krzywa remisji wyrównuje się, ale następuje jej obniżenie.

Obecnie niebieskie środki barwiące zastąpiono związkami optycznie rozjaśniającymi. Są to bezbarwne barwniki, a więc z reguły posiadają powinowactwo do włókna, jednak w zależności od budowy chemicznej, wpływają na odcień bieli wyrobu włókienniczego rozjaśnianego optycznie.

Wyroby idealnie białe można zdefiniować za pomocą następujących parametrów:.

- Jasność powierzchni jest maksymalna ($L=100$), a nasycenie i odcień barwy białej wynoszą zero ($C=0$, $H=0$). Chromatyczność to inaczej barwność powierzchni, czyli łączne odczucie nasycenia i barwy.
- Składowe trójkromatyczne idealnej bieli w świetle różnych iluminatów są identyczne jak składowe trójkromatyczne iluminantu, a współrzędne są sobie równe.
 $X_b=X_{il}$, $Y_b=Y_{il}$, $Z_b=Z_{il}$, oraz $x = y = z = 1/3$.
- Współczynnik remisji światła $R(\lambda)$ powierzchni idealnie białej wynosi $R=100$ i jest wartością stałą dla promieniowania elektromagnetycznego w całym zakresie widzialnym, czyli dla fal o długości 400-700 nm. Remisja, czyli względny stopień odbicia promieniowania elektromagnetycznego od danej powierzchni, jest mierzony za pomocą odpowiedniej aparatury pomiarowej np. spektrofotometru.

Jeśli dwie powierzchnie charakteryzuje podobnie mała chromatyczność, odpowiednio małe wartości C i H , to bardziej białą jest powierzchnia o większej wartości składowej trójkromatycznej Y . Jeśli chromatyczność powierzchni różni się to w konsekwencji różne selektywne pochłanianie światła w różny sposób wpływa na postrzegalną ich biel.

Według normy amerykańskiej ASTM Standard E 313-73 (1985) jako prawie białe określa się powierzchnie o jasności wyrażonej przez walor Munsell $V>8,3$ lub przez składową trójkromatyczną $Y>65$ dla których chromat (nasycenie) wynosi w przypadku odcienia niebieskawego $C<0,5$, odcienia żółtawego $C<0,8$, a przy pozostałych odcieniach $C<0,3$.

Odcień bieli – niewielkie przesunięcie odcienia bieli w kierunku barwy czerwonej, błękitnej lub zielonej. Przesunięcie odcienia w kierunku żółtym jest traktowane jako zabrudzenie bieli i oceniane jako zażółcenie lub żółknięcie. Maksimum emisji lub odbicia dla długości fali 466 nm jest

uznawane jako odcień neutralny. Wszelkie przesunięcia maksimum w kierunku dłuższych lub krótszych fal wywołuje wrażenia odcienia bieli. Odcień bieli jest oznaczany zwykle symbolem T i jest obliczany, podobnie jak stopień bieli, za pomocą różnych wzorów.

Przy organoleptycznej ocenie barwy, zwykle odcień żółtawy lub czerwony powoduje zmniejszenie subiektywnego wrażenia bieli, a odcień niebieskawy jego wzrost. W celu zwiększenia odczucia białości przyżółconych powierzchni można dodać do nich niewielkie ilości substancji niebieskiej, której barwa jest dopełniająca do żółtej, więc likwiduje wrażenie żółtości oraz przesuwając odcień nieznacznie w stronę błękitu (tzw. farbkowanie).

Środki optycznie rozjaśniające absorbują promieniowanie elektromagnetyczne w zakresie ultrafioletu UV (340 – 450 nm) i emitują światło w zakresie promieniowania widzialnego (425 – 450 nm) to jest światła błękitnego. Remisja promieniowania od powierzchni zawierających rozjaśniacze optyczne zwykle przekracza 100%, co wskazuje, że jest ona bardziej biała niż „doskonała biel” [1,2].

Wpływ budowy chemicznej rozjaśniacza optycznego na wyznaczany stopień bieli jest praktycznie obserwowany na wyrobach włókienniczych. Badania z tego zakresu przedstawiono między innymi w opracowaniu Blanco i inni [3,4].

Przy pomiarach barw fluoryzujących nie należy stosować urządzeń, w których powierzchnia próbki mierzonej jest oświetlana promieniowaniem monochromatycznym, gdyż powoduje to uzyskanie nieprawidłowych wyników. Warunkiem uzyskania poprawnego pomiaru współczynnika remisji jest stosowanie w przyrządzie pomiarowym źródła światła o widmowym rozkładzie mocy identycznym jak dla iluminantu normalnego D_{65} podanego w tablicach CIE przynajmniej w zakresie promieniowania wzbudzającego fluorescencję (czyli do około 550nm) [5]. Jak do tej pory nie skonstruowano takiego źródła światła.

Efekt rozjaśnienia jest proporcjonalny do efektywnej fluorescencji definiowanej jako suma CIE składowych tróchromatycznych. W takim przypadku suma ta może być wskaźnikiem rozjaśnienia wyrobu włókienniczego. Wyznaczenie krzywej remisji powierzchni zawierającej rozjaśniacze optyczne z użyciem spektrofotometrów powinna być wykonywana z dużą rozważą.

Przegląd opisanych w literaturze wzorów na obliczanie stopnia bieli

Stopień bieli, oznaczany symbolem W jest umowną wielkością umożliwiającą liczbowe określenie bieli danej powierzchni. Obliczenie stopnia bieli jest realizowane poprzez stosowanie różnych wzorów matematycznych. Zgodnie z założeniem CIE idealnie biała powierzchnia powinna odbijać 100% promieniowania do niej docierającego w widzialnym zakresie fali elektromagnetycznej. Stąd założeniem większości dawniejszych wzorów było przyjęcie, że stopień bieli powierzchni o doskonałym rozpraszaniu światła wynosi $W=100$. Ponieważ realne, fizyczne powierzchnie białe nie są perfekcyjnymi rozpraszaczami światła, ich stopień bieli jest zawsze mniejszy.

W literaturze dostrzega się szereg różnych założeń na podstawie, których proponowane są różne typy wzorów.

W jednym rozwiązaniu, od wielkości 100 odejmuje się odległość między punktami w przestrzeni barw odpowiednio mierzonej bieli próbki i bieli idealnej wyrażonej pierwiastkiem kwadratowym z sumy kwadratów różnic w jasności DL i nasycenia barwy DC .

$$W = 100 - \sqrt{(\Delta L)^2 + k(\Delta C)^2}$$

W przypadku stosowania kolorymetrów filtrowych, gdzie wyznaczana jest remisja światła o określonej długości fali, stosuje się wzory, które ogólnie można przedstawić następująco:

$$W = \beta B + \gamma G + \alpha A$$

Wielkości B , G i A oznaczają stopień odbicia (remisji R ,%) promieniowania przepuszczonego przez odpowiednie filtry - niebieski B , zielony G , czerwony A . Współczynniki α , β i γ są dobierane empirycznie na podstawie dużej ilości pomiarów i przy pomocy wielu obserwatorów tak, aby obliczony stopień bieli odpowiadał subiektywnemu odczuciu bieli. Uwzględniany jest także wpływ odcienia na tak postrzeganą biel. Suma współczynników α , β i γ powinna wynosić 1, dzięki czemu stopień bieli W nie będzie wyższy od sumy wartości remisji promieniowania B , G i A .

Dla wyrobów, dla których obserwuje się tylko nieznaczne przesunięcie białości w stronę barw niebieskich, współczynniki mogą zostać przyjęte w następujących wielkościach: $\beta=1$, $\alpha=\gamma=0$. Przyjmując takie założenie, stopień bieli oblicza się wyłącznie na podstawie remisji promieniowania niebieskiego B i sposób taki jest często stosowany do określenia bieli w przemyśle papierniczym. Stosuje się filtr przepuszczający promieniowanie o maksymalnej długości fali $\lambda_{\max}=470$ nm i szerokości pasma 44 nm.

$$W = B_{470}$$

Stosując powyższy wzór najwyższą wartość stopienia bieli będą wykazywały powierzchnie o odcieniu lekko niebieskim, czyli takie, dla których widmowa krzywa remisji R_λ będzie się odznaczać największą wartością w zakresie krótkofalowego promieniowania widzialnego.

Kolejnym wzorem faworyzującym odcień niebieski bieli jest wzór Stephansena, gdzie $\alpha=1$, $\beta=2$ i $\gamma=0$. Stopień bieli W określa się na podstawie pomiaru remisji promieniowania niebieskiego A o długości fali $\lambda=430$ nm i czerwonego B o długości fali $\lambda=470$ nm.

$$W = 2B - A$$

Dla bieli idealnej, bez rozjaśniacza optycznego, zgodnie z definicją $W=100$, a wielkości B i A wynoszą $B=A=100$. Dla przyżółconych powierzchni wzrasta remisja A promieniowania czerwonego obniżając tym samym stopień bieli W , natomiast wzrost remisji B promieniowania niebieskiego zwiększa stopień bieli.

W kolejnym wzorze Taubego współczynniki wynoszą: $\alpha=0$, $\beta=4$ i $\gamma=3$, a wzór ma postać:

$$W = 4B - 3G$$

natomiast wzór zaproponowany przez Annę Berger, gdzie $\alpha=3$, $\beta=3$ i $\gamma=1$ przedstawia się następująco:

$$W = 3B + G - 3A$$

Wzór Taubego stosowany w USA jest odpowiedni do barw białych neutralnych, bez przyżółceń (gdyż remisja promieniowania czerwonego nie jest brana pod uwagę). We wzorze Berger, rozpowszechnionym bardziej w Europie, jest faworyzowany odcień zielononiebieski, gdyż każde przyżółcenie (czyli wzrost remisji promieniowania A) powoduje zmniejszenie stopnia białości W .

Wobec powszechnego stosowania obecnie spektrofotometrów, w powyższych wzorach wartości parametrów A , B i G są obliczane z wykorzystaniem składowych tróchromatycznych.

W związku z tym obliczona wartość stopnia bieli nie tylko zależy od zastosowanego wzoru, ale również jest funkcją iluminantu i obserwatora dla którego obliczono składowe trójkromatyczne. Stosując pomiar spektrofotometryczny, współczynniki A , B i G wyznacza się stosując odpowiednie zależności, np. Datacolor w programie DataMatch 600 wykorzystuje następujące zależności:

$$A = X/k_X - g (Z/k_Z - Z/k_X) \quad \text{gdzie } g = m \cdot k_Z / k_X$$

$$B = Z / k_Z$$

$$G = Y$$

gdzie: X , Y , Z składowe trójkromatyczne zmierzonej białej powierzchni, dla określonego iluminantu i obserwatora,

m , k_X , k_Y , k_Z stałe zależne od iluminantu i obserwatora.

W niektórych opracowaniach literaturowych można spotkać wymienione wyżej wzory na obliczanie stopnia bieli W , w których wartości A , B i G zastąpiono bezpośrednio składowymi trójkromatycznymi odpowiednio $A=X$, $B=Z$ i $G=Y$.

Wzorytego typu nie powinny być stosowane do określania bieli powierzchni zawierających fluorozujące rozjaśniacze optyczne, dla których współczynnik remisji jest większy od 100, dlatego też praktycznie straciły one na znaczeniu ze względu na powszechne obecnie stosowanie środków optycznie rozjaśniających dla białych wyrobów włókienniczych.

Coraz powszechniejsze stosowanie instrumentalnego pomiaru barwy spowodowało opracowanie wzorów na obliczanie stopnia bieli z wykorzystaniem współrzędnych barwy mierzonej białej powierzchni. Ogólną postać takiego wzoru można przedstawić następująco:

$$W = \lambda L + \nu a + \mu b$$

gdzie: λ , ν , μ są wartościami ustalonymi, podobnie jak we wzorach opisywanych poprzednio, w taki sposób aby ocena instrumentalna korelowała z ustaleniami oceny organoleptycznej.

L , a , b współrzędne barwy mierzonej powierzchni próbki.

Dość często spotykanymi w literaturze wzorami tego typu są równania Hunter'a i Stensby'ego przedstawione poniżej:

$$W = L - 3b$$

$$W = L - 3b + 3a$$

We wzorach tych współrzędne barwy L , a i b są obliczane za pomocą tzw. wzorów Hunter'a, podanych poniżej, inaczej jak powszechnie obecnie obliczane współrzędne zgodnie z zaleceniami CIE.

$$L = 10\sqrt{Y}$$

$$a = 17,5 \frac{100 \frac{X}{X_0}}{\sqrt{Y}}$$

$$b = 7 \frac{Y - 100 \frac{Z}{Z_0}}{\sqrt{Y}}$$

gdzie: X , Y , Z składowe trójkromatyczne mierzonej powierzchni,
 X_0 , Y_0 , Z_0 składowe trójkromatyczne wzorca bieli.

Wzór Hunter'a faworyzuje biel o odcieniu zielonkawym (-b) i pogarsza wskaźnik białości dla powierzchni żółtawej (+b). Wzór Stensby'ego daje wyższe wartości stopnia bieli dla powierzchni białych o odcieniu zielonkawym (-b) i czerwawym (+a).

Wszystkie przedstawione powyżej wzory pozwalają na liczbową charakterystykę powierzchni białych z zastrzeżeniem, że uzyskiwane wartości mogą charakteryzować relację między porównywanymi próbkami jedynie w przypadku zmierzenia ich na tym samym urządzeniu pomiarowym. Znacznie trudniej jest dokonać poprawnej oceny stopnia bieli prób zawierających rozjaśniacze optyczne za pomocą powyższych wzorów, a szczególnie gdy pomiary są wykonywane na spektrofotometrach nie przystosowanych do takich pomiarów.

Obecnie najwłaściwszym wzorem na wyznaczanie stopnia bieli jest równanie zatwierdzone przez Międzynarodową Komisję Oświetleniową CIE i opisane w normie PN-EN ISO 105-J02 - **Instrumentalne wyznaczanie względnego stopnia bieli**. Zgodnie z przedstawioną w normie procedurą dla odpowiednio białych powierzchni jest wyznaczany liczbowy wskaźnik bieli i odcień bieli według poniższych wzorów.

- Stopień bieli (iluminant D₆₅ i obserwator 1964 10⁰)

$$W_{10} = Y_{10} + 800(0,3138 - x_{10}) + 1700(0,3310 - y_{10})$$

W_{10} jest wartością stopnia bieli. Ograniczenie do: $40 < W_{10} < 5 Y - 280$. Powierzchnie, dla których stopień bieli wykracza poza podany przedział nie można uznać za białe.

- Odcień bieli (iluminant D₆₅ i obserwator 1964 10⁰)

$$T_{w.10} = 900(0,3138 - x_{10}) - 650(0,3310 - y_{10})$$

$T_{w.10}$ jest wartością odcienia bieli;

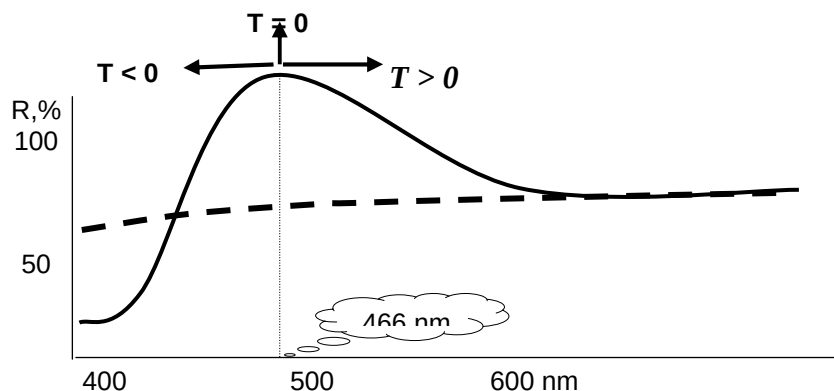
Y_{10} jest składową trójkromatyczną próbki;

x_{10} i y_{10} są współrzędnymi trójkromatycznymi próbki;

0,313 8 i 0,331 0 są odpowiednio współrzędną trójkromatyczną x_{10} i y_{10} dla doskonałego rozpraszacza światła – zwykle iluminantu.

Dodatknie wartości $T_{w.10}$ wskazują na zielonkawy odcień bieli, wartości mniejsze od zera wskazują na czerwawy odcień bieli, a zero wskazuje niebieski (neutralny) odcień o dominującej długości fali 466 nm.

Ograniczenie do: $-3 < T_{w.10} < +3$



Rys. 2. Schematyczna ilustracja przesunięcia maksimum krzywej widmowej białej powierzchni zawierającej rozjaśniacz optyczny w zależności od odcienia bieli.

Poprawnie wykonane pomiary, zgodnie z wymienioną wyżej normą są realizowane z zachowaniem przedstawionych poniżej reguł:

- Ustala się, czy próbka zawiera rozjaśniacz optyczny na przykład poprzez obejrzenie jej w świetle ultrafioletowym.
- Gdy próbka zawiera rozjaśniacz optyczny, pomiar należy wykonać na urządzeniu, w którym mierzona powierzchnia oświetlana jest światłem polichromatycznym (światło białe) o względnym widmowym rozkładzie mocy w zakresie od 330 nm do 700 nm, zbliżonym do zdefiniowanego przez CIE iluminantu D_{65} .
- Wykonać kalibrowanie urządzenia zgodnie z zalecaną przez producenta procedurą. Urządzenie musi posiadać możliwość korygowania udziału promieniowania UV w świetle lampy ksenonowej spektrofotometru.
- Każdą z przygotowanych próbek mierzyć zgodnie z PN EN ISO 105-J01.
- Należy wyznaczyć wartości składowych trójkromatycznych X_{10} , Y_{10} i Z_{10} dla CIE iluminantu D_{65} i obserwatora 1964 10^0 i odpowiednio policzyć stopień bieli i jej odcień.

Zgodnie z zaleceniem normy PN EN ISO 105 J02 dla wyrobów używanych na zewnątrz (większość wyrobów włókienniczych), obliczenia wykonuje się dla CIE iluminantu D_{65} i obserwatora 1964 10^0 . Dla wyrobów stosowanych w pomieszczeniach zalecane jest wykonanie obliczeń dla CIE iluminantu C i obserwatora 1931 2^0 .

Szczególnym wzorem, stosowanym do wyznaczania stopnia bieli wyrobów zawierających rozjaśniacze optyczne jest wzór Ganz – Griesser.

$$\begin{aligned}\text{Ganz } W &= D Y + P x + Q y + C \\ \text{odcień } TV &= m x + n y + k\end{aligned}$$

gdzie: Y składowa trójkromatyczna barwy,

x , y współrzędne trójkromatyczne mierzonej powierzchni,

D , P , Q , C , m , n , k parametry charakterystyczne dla układu *źródło światła/ kula optyczna* wyznaczane podczas procedury kalibracji urządzenia pomiarowego za pomocą czterech białych wzorców włókienniczych zawierających określoną ilość rozjaśniacza optycznego.

Ze względu na zmieniający się w czasie udział promieniowania UV w świetle lampy ksenonowej spektrofotometru (zwykle jego udział w czasie maleje) poprawne stosowanie wzoru Ganz'a wymaga systematycznej kalibracji urządzenia pomiarowego.

Instrumentalny pomiar powierzchni białych

Już w początkach lat 70. ubiegłego stulecia odczuwano potrzebę zastępowania subiektywnej oceny barwy, w tym również bieli, wyrobów włókienniczych wartościami uzyskanymi w wyniku matematycznego przekształcenia cech powierzchni wyrobu mierzonego za pomocą kolorymetrów, a następnie spektrofotometrów. Szczególne zainteresowanie tym problemem obserwuje się w branży lniarskiej i wełniarskiej [6]. Dla potrzeb International Wool Textile Organization zmierzono remisję światła od wełnianej taśmy chesankowej, na różnych spektrofotometrach, a następnie, stosując różne wzory na obliczanie stopnia bieli porównano otrzymane wyniki z wykonaną wcześniej oceną organoleptyczną przez grono ekspertów analizując przydatność najbardziej właściwego wzoru dla potrzeb kontroli wewnętrznej produktu.

Innym przykładem zastosowania kolorymetrycznych parametrów barwy powierzchni jest propozycja obiektywnej oceny równomierności zabarwienia lub oceny zamierzonego efektu wykończenia (tkaniny dzinsowe) [7].

Instrumentalny pomiar stopnia bieli realizowany jest w dwóch etapach. Mierzona jest remisja promieniowania od powierzchni białej próbki, a następnie obliczany jest stopień bieli, ewentualnie jej odcień z wykorzystaniem różnych, mniej lub bardziej skomplikowanych równań matematycznych z wykorzystaniem odpowiedniego programu komputerowego. Często, z punktu widzenia użytkownika takiego programu, wybierana jest funkcja „stopień bieli” i wydaje się, że znacznie mniej istotne jest równanie, za pomocą którego obliczana jest interesująca wartość. Dopiero w chwili konieczności konfrontacji takiego wyniku z wymaganiami zewnętrznymi lub porównywania wyników uzyskanych na dwóch różnych spektrofotometrach konieczna staje się analiza sposobu pomiaru i zastosowanego wzoru matematycznego.

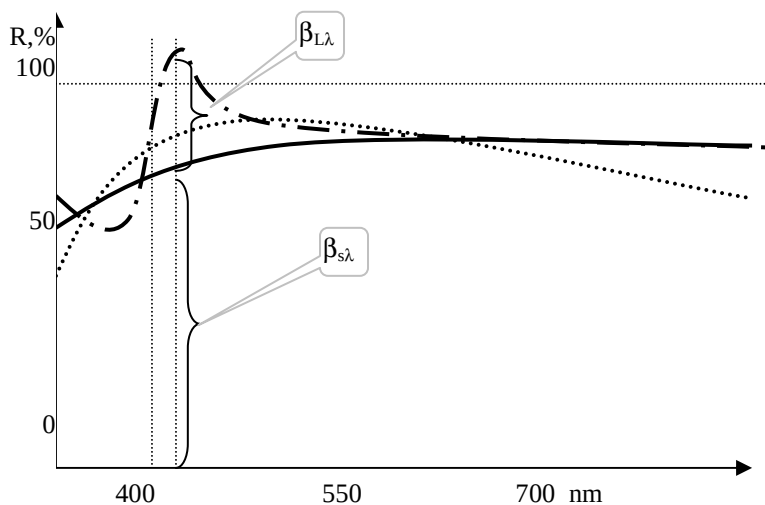
Jeśli wyrób włókienniczy zawiera rozjaśniacz optyczny pomiar spektrofotometryczny musi być wykonany na urządzeniu z polichromatycznym sposobem oświetlenia próbki oraz spektralny rozkład energii iluminantu urządzenia powinien odpowiadać rozkładowi iluminantu CIE D_{65} w zakresie 330 do 700 nm. Urządzenia wyposażone w filtr optyczny odcinający promieniowanie elektromagnetyczne poniżej 400 nm można wykorzystać do względnej oceny wpływu rozjaśniacza optycznego na uzyskiwany stopień bieli wyrobu wykonując dwa pomiary tej samej próbki z włączonym i wyłączonym filtrem. Różnica w wyznaczanej wartości stopnia bieli pozwala na ocenę efektywności rozjaśniacza optycznego. Jednak ze względu na wartość stopnia bieli zmieniający się udział promieniowania ultrafioletowego stosowanego w spektrofotometrach jest właściwa dla czasu wykonanego pomiaru i nie powinno się jej porównywać z wartościami uzyskanymi znacznie wcześniej. Również wyniki pomiaru stopnia bieli na różnych spektrofotometrach nie zaleca się porównywać.

Ksenonowe źródła światła są najbardziej zbliżone pod względem rozkładu promieniowania do światła dziennego. Ocenę trwałości rozjaśnianych optycznie tkanin i dzianin z różnych włókien celulozowych po naświetlaniu światłem lampy ksenonowej w czasie od 0 do 100 godzin przedstawiono w [8]. Ten sam rozjaśniacz optyczny w zależności od rodzaju włókna (bawełna, wiskoza) może dać różny odcień bieli.

Relacja wyznaczanego stopnia bieli zgodnie z równaniem CIE z oceną wizualną opisano w literaturze [9-11]. Pomiar prób białych wykonano na spektrofotometrze wyposażonym w urządzenie do kontroli udziału promieniowania UV docierającego do powierzchni mierzonej próbki, przy składowej spektralnej wyłączonej. W konkluzji autorzy stwierdzają, że ocena organoleptyczna próbek o małej wartości stopnia bieli jest bardziej zgodna z oceną instrumentalną. Znacznie trudniej dokonać jest oceny wizualnej prób o wysokim stopniu bieli i w tym przypadku korelacja tych dwóch ocen jest znacznie gorsza.

Fluorescencja rozjaśniaczy optycznych bezpośrednio zależy od ilości zaadsorbowanej energii UV przez każdą cząsteczkę rozjaśniacza.

Standardowe CIE źródła światła D_{65} charakteryzują się mniejszą zawartością promieniowania UV w porównaniu do stosowanych w spektrofotometrach źródeł ksenonowych. Filtry o zmiennej transmisji promieniowania UV pozwalają na dostosowanie promieniowania lampy ksenonowej do pożądanego widmowego rozkładu iluminantu D_{65} . Spektrofotometry wyposażone w tego typu filtry UV pozwalają na poprawną ich kalibrację i zgodny z normą pomiar względnego stopnia bieli wyrobów zawierających rozjaśniacze optyczne. Zgodnie z zaleceniami CIE, brak obecnie dobrego symulatora światła CIE D_{65} w spektrofotometrach nie pozwala na wyznaczanie bezwzględnej wartości stopnia bieli.



Rys. 3. Krzywe widmowe (emisji) próbki białej po bieleniu chemicznym (linia ciągła), z dodatkiem niebieskiego pigmentu (linia kropkowana) i po zastosowaniu rozjaśniacza optycznego (linia przerywana z kropką).

Całkowity współczynnik luminancji jest równy sumie współczynnika emisji próbki bez rozjaśniacza $\beta_{s\lambda}$ i współczynnika fluorescencji $\beta_{L\lambda}$. R jest funkcją ilości rozjaśniacza optycznego, ale również ilości promieniowania UV w świetle padającym na próbkę.

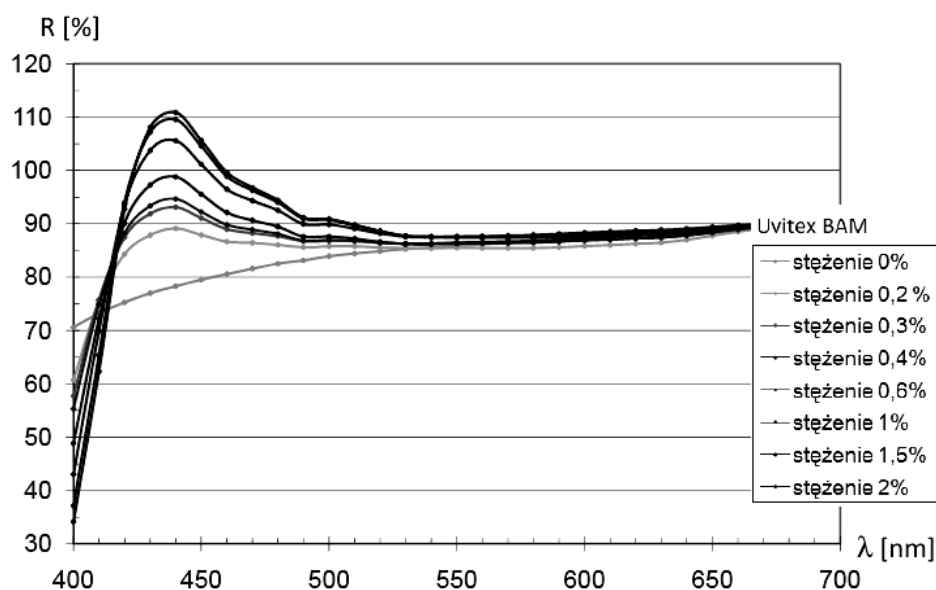
$$\beta_{T(\lambda)} = \beta_{L(\lambda)} + \beta_{s(\lambda)}$$

Bezpośredni pomiar emisji próbek zawierających rozjaśniacze optyczne może być poprawnie wykonany jedynie w przypadku kiedy spektrofotometr jest wyposażony w źródło światła o spektralnym rozkładzie promieniowania, podanym przez CIE, zgodnym i kontrolowanym w czasie z standardem światła D_{65} . Alternatywnie składniki $\beta_{s\lambda}$ i $\beta_{L\lambda}$ można mierzyć oddzielnie na przykład korzystając z spektrofotometrów wyposażonych w filtr odcinający promieniowanie poniżej 400 nm. Spektralny rozkład energii źródła światła w sposób bezpośredni wpływa na wartość mierzonej emisji od powierzchni zawierającej rozjaśniacze optyczne lub inne substancje zamieniające promieniowanie elektromagnetyczne na takie samo promieniowanie jedynie o innej długości fali świetlnej.

Wyniki pomiaru stopnia bieli i odcienia rozjaśnianych optycznie dzianin bawełnianych

W ramach jednej z prac dyplomowych realizowanych w Zakładzie Chemicznej Obróbki Włókien Włókienniczych PŁ wykonano analizę wyników pomiaru stopnia bieli przygotowanych próbek dzianiny bawełnianej rozjaśnianych pięcioma rozjaśniaczami optycznymi typu Uvitex. Podstawowe pomiary wykonano na spektrofotometrze Spectroflash 300 wyposażonym w urządzenie kontrolujące udział promieniowania UV źródła światła z pulsującą żarówką ksenonową. Spektrofotometr został skalibrowany przez jego producenta i zaopatrzony w odpowiedni, dodatkowy wzorzec bieli wykorzystywany okresowo dla sprawdzenia i korekty udziału promieniowania UV podczas pomiarów. Do wzorca tego jest przypisana odpowiednia wartość stopnia bieli, którą podczas kalibracji należy uzyskać zmieniając odpowiednio (zwykle zwiększając) udział promieniowania podczerwonego. Zgodnie z tak wykonaną procedurą przygotowania urządzenia do pomiaru białych próbek zawierających rozjaśniacze optyczne wszystkie próbki zmierzono

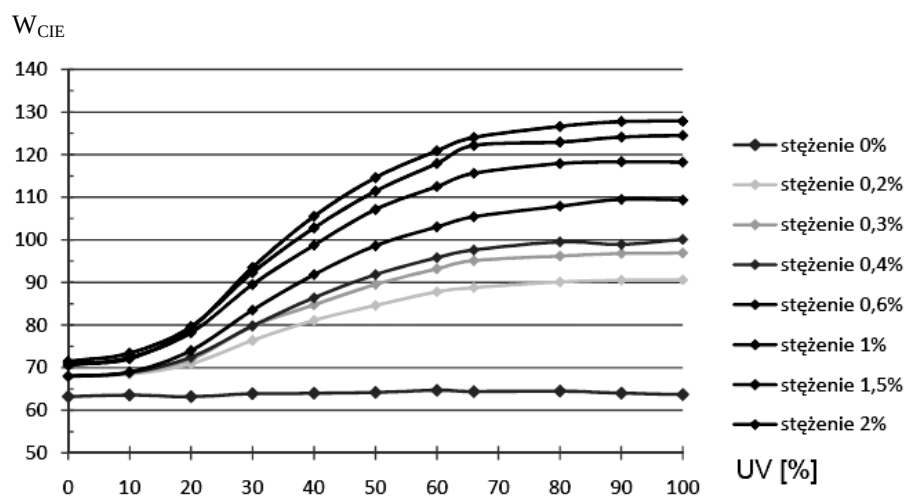
przy 66% udziale UV i wyznaczono ich krzywe dla różnych stężeń rozjaśniacza. Poniżej na rys. 4. przedstawiono charakterystyczną wiązkę krzywych remisji dla próbek zawierających różne stężenia Uvitexu BAM. Charakterystyczna krzywa, odmienna od pozostałych, nie posiadająca maksimum została uzyskana dla dzianiny nie zawierającej rozjaśniacza. Dla próbek rozjaśnianych optycznie obserwuje się występowanie charakterystycznego maksimum w zakresie około 420 – 470 nm, wzrastającego wraz ze wzrostem ilości użytego rozjaśniacza optycznego. Podobne wyniki uzyskano dla pozostałych czterech rozjaśniaczy Uvitex CF, BHT, NFW i RSB. Praktycznie dla każdego rozjaśniacza zaobserwowano relatywnie mniejszy wzrost wartości emisji przy stężeniu rozjaśniacza powyżej 1%, ale nawet stosując 2% rozjaśniacza nie zaobserwowano obniżenia emisji.



Rys. 4. Krzywe widmowe dzianiny bawełnianej rozjaśnianej Uvitexem BAM w różnym stężeniu uzyskane na spektrofotometrze Datacolor Spectroflash 300 z skalibrowanym udziałem promieniowania UV (66%).

Następnie wszystkie próbki zmierzono na tym samym spektrofotometrze ale przy zmienionym udziale promieniowania UV w świetle polichromatycznym w zakresie od zera do maksymalnego jego udziału przyjętego za 100%. Rzeczywisty udział promieniowania ultrafioletowego nie jest znany i dla każdego spektrofotometru może być inny, zwykle zależny od zużycia lampy ksenonowej, dlatego mierzony stopień bieli białych powierzchni zawierających rozjaśniacz optyczny, zgodnie z tytułem normy PN EN ISO 105 J02 jest wartością względną i nie należy porównywać wyników uzyskanych na różnych spektrofotometrach.

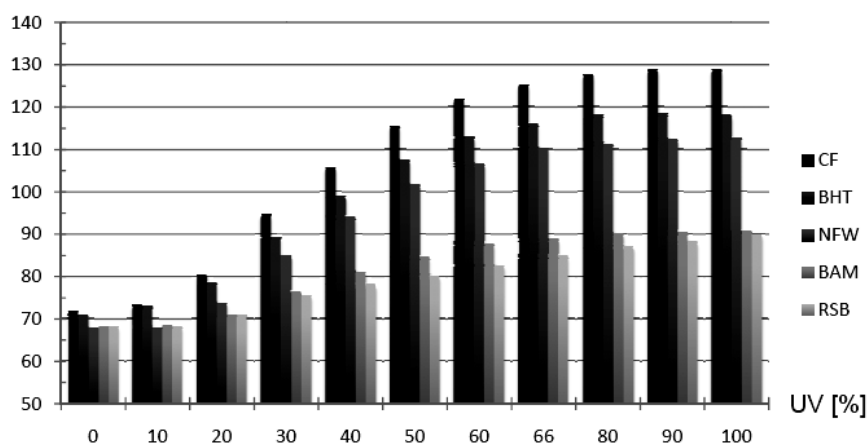
Wykorzystując wzór CIE na obliczenie stopnia bieli zgodnie z normą PN EN ISO 105-J02 obliczono wartości W_{CIE} dla wszystkich próbek dzianiny bawełnianej. Przykładowe wyniki zmiany obliczanego wskaźnika W_{CIE} dla tej samej próbki jedynie przy zmiennym udziale promieniowania UV przedstawiono na rysunku 5.



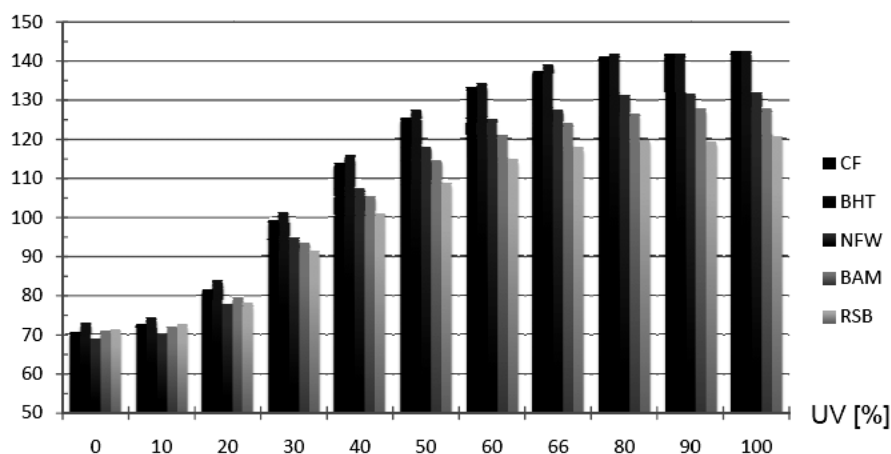
Rys. 5. Zmiana wartości stopnia bieli (W_{CIE}) dzianiny bawełnianej z różną ilością rozjaśniacza optycznego Uvitex BAM w zależności od zmiennej ilości promieniowania UV w świetle padającym na powierzchnię próbki podczas pomiaru.

Szczególnie w przedziale 20 do 70% udziału promieniowania ultrafioletowego obserwuje się istotną zmianę mierzonej wartości stopnia bieli. Pamiętając, że każde źródło światła w czasie jego użytkowania zmienia się w ten sposób, że zmniejsza się udział promieniowania UV. Przedstawione wyniki wyraźnie wskazują, że jeśli spektrofotometr nie jest starannie kalibrowany to nawet na tym samym urządzeniu wykonane pomiary w relatywnie odległym czasie mogą się istotnie różnić.

Na rysunku 6. przedstawiono stopień bieli W_{CIE} próbek rozjaśnianych optycznie każdym ze stosowanych w pracy rozjaśniaczy o stężeniu 0,2% w stosunku do masy włókna. Wyraźnie można dostrzec różną wrażliwość stosowanych rozjaśniaczy optycznych na zmienną ilość promieniowania UV podczas pomiaru. Próbkę dzianiny rozjaśniane Uvitex'em CF, BHT i NFW charakteryzują się wyższym stopniem bieli i szczególnie dla większego udziału promieniowania UV następuje wyższy przyrost mierzonego stopnia bieli. Pozostałe dwa rozjaśniacze optyczne Uvitex BAM i RSB na mierzonych próbkach dzianiny bawełnianej wykazują mniejszą wrażliwość na zmianę udziału promieniowania UV w świetle padającym na próbkę podczas pomiaru. Należy przypuszczać, że jest to cecha związana z budową chemiczną rozjaśniacza optycznego, jednak ze względu na brak wzorów tych rozjaśniaczy w Colour Indexie trudno o bliższe wyjaśnienie tego problemu.



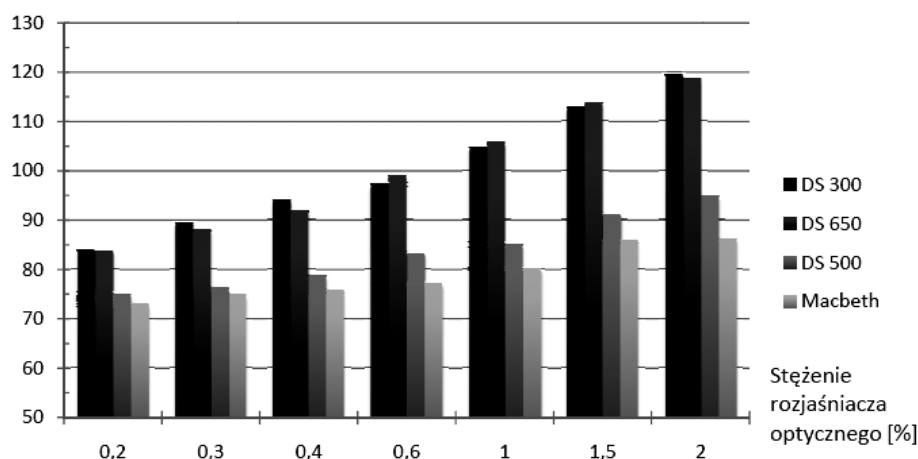
Rys. 6. Zmiana wartości stopnia bieli (W_{CIE}) dzianiny bawełnianej zawierającej różne rozjaśniacze optyczne (Uvitex 0,2%) w zależności od udziału promieniowania UV w świetle padającym na powierzchnię próbki podczas pomiaru.



Rys. 7. Zmiana wartości stopnia bieli (W_{CIE}) dzianiny bawełnianej zawierającej różne rozjaśniacze optyczne (2,0%) w zależności od udziału promieniowania UV w świetle padającym na powierzchnię próbki podczas pomiaru.

Podobną zależność przedstawiono na rysunku 7., gdzie zilustrowano zmianę mierzonego stopnia bieli w funkcji ilości promieniowania UV w świetle padającym na próbkę podczas pomiaru dla dziesięciokrotnie większej ilości rozjaśniacza optycznego. Obserwuje się tutaj znacznie mniejsze różnice wyznaczanej wartości stopnia bieli. Relatywnie duża ilość rozjaśniacza optycznego na dzianinie bawełnianej powoduje, że ilość emitowanego światła przez rozjaśniacz jest raczej funkcją ilości promieniowania ultrafioletowego wzbudzającego cząsteczkę substancji fluoryzującej. Niezależnie jednak od zastosowanego stężenia rozjaśniacza optycznego uszeregowanie pod względem wielkości stopnia bieli dzianiny pozostaje bardzo podobne. Należy szczególnie podkreślić fakt, że jedna i ta sama próbka dzianiny bawełnianej po wykończeniu rozjaśniaczem optycznym w zależności od warunków wykonanego pomiaru na spektrofotometrze może mieć obliczony stopień bieli według wzoru zgodnego z normą PN EN ISO 105 J02 w granicach od ca 75 do 140. Taki przedział wartości stopnia bieli W_{CIE} uzyskano dla dzianiny bawełnianej rozjaśnianej Uvitexem CF.

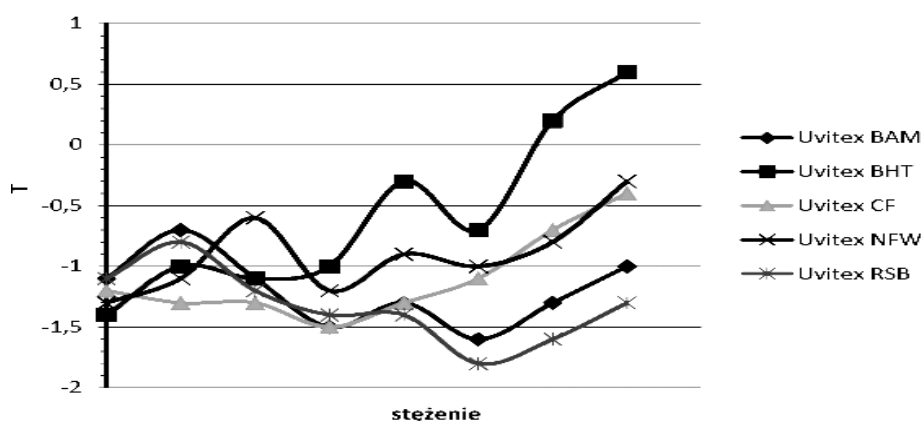
Próbki wyrobu włókienniczego zawierające rozjaśniacz optyczny mierzone na dwóch różnych spektrofotometrach lub w relatywnie dużym odstępie czasu (np. kilka miesięcy) na tym samym spektrofotometrze, dają różne wartości stopnia bieli przy zastosowaniu tego samego wzoru na jego obliczanie.



Rys. 8. Zmiana wartości stopnia bieli (W_{CIE}) dzianiny bawełnianej zawierającej Uvitex RSB w zależności od urządzenia pomiarowego przy skalibrowanym udziale UV w świetle padającym na powierzchnię próbki podczas pomiaru.

Międzynarodowa Organizacja Oświetleniowa CIE stwierdza, że wyznaczony stopień bieli jest jedynie słuszny dla próbki „mierzonej na tym samym spektrofotometrze i w relatywnie niewielkim odstępie czasu”.

W ramach realizowanej pracy wykonano pomiar tych samych próbek rozjaśnianych optycznie na czterech spektrofotometrach, po uprzednim ich kalibrowaniu zgodnie z zalecaną procedurą producenta. Przykładowe wyniki takich pomiarów przedstawiono na rysunku 8. Wszystkie spektrofotometry charakteryzują się podobną geometrią pomiarową d/8 ale wyposażone są w źródła światła o różnej charakterystyce spektralnej w zakresie 360 – 700 nm i różnym efektywnym czasie użytkowania lampy i kuli całkującej. Najstarszy spektrofotometr Macbeth nie jest przystosowany do pomiaru prób zawierających rozjaśniacz optyczny. O porównywalnym czasie użytkowania jest urządzenie Datacolor DS500, chociaż jest to spektrofotometr przystosowany do kalibracji udziału promieniowania UV i pomiaru stopnia bieli, uzyskane wyniki są zdecydowanie niższe od tych uzyskanych na nowych modelach urządzeń pomiarowych. W zależności od stężenia rozjaśniacza optycznego różnice w uzyskanych wartościach stopnia bieli W_{CIE} wahają się od dziesięciu jednostek do 30 i więcej. Należy zaznaczyć, że różnica 5 – 8 jednostek stopnia bieli W_{CIE} , szczególnie w górnym przedziale tych wartości nie jest postrzegana przez wytrawnego obserwatora.



Rys. 9. Zmiana wartości odcienia bieli (TW_{CIE}) dzianiny bawełnianej zawierającej różne rozjaśniacze optyczne w zależności od ich stężenia przy skalibrowanym udziale UV w świetle padającym na powierzchnię próbki podczas pomiaru; Datacolor Spectroflash 300.

Na rysunku 9. przedstawiono obliczone wartości odcienia bieli rozjaśnianych optycznie próbek dzianiny bawełnianej. Wszystkie stosowane rozjaśniacze charakteryzują się czerwonym odcieniem pieli, o czym świadczą wartości TW_{CIE} mniejsze od zera. Dla próby rozjaśnianej Uvitex'em BHT obserwuje się zmianę odcienia bieli wraz ze wzrostem stężenia tego rozjaśniacza poprzez odcień neutralny do lekko zielonkawego – wartości TW_{CIE} większe od zera.

Wnioski końcowe

Włókiennicze wyroby białe uzyskuje się w wyniku chemicznego bielenia włókien środkami utleniającymi lub redukującymi. Efektywność takiego procesu jest relatywnie łatwo stwierdzić organoleptycznie, zwykle przez porównanie z próbką przed bieleniem. Efektem procesu bielenia jest oczyszczenie wyrobu, często realizowane w kilku etapach jak dla włókien łykowych, z zanieczyszczeń absorbujących krótkofalowe promieniowanie elektromagnetyczne z zakresu widzialnego. Instrumentalny pomiar wielkości pochłaniania promieniowania w tym zakresie, a ściślej pomiar remisji wykorzystywany jest w różnych formach do liczbowej oceny stopnia bieli. W czasach kiedy wymagania w stosunku do wyrobów białych wzrosły, dość powszechnie stosuje się rozjaśniacze optyczne, których obecność na włóknie w znacznym stopniu poprawiło efekt białości, ale skomplikowało bezwzględny pomiar (jego wyznaczanie) stopnia bieli. Dostępna norma dotycząca tego zagadnienia w branży włókienniczej opisuje zasadę względnego pomiaru stopnia bieli, z wieloma ograniczeniami, sprowadzającymi się do porównywania próbek mierzonych na tym samym urządzeniu i w relatywnie nieodległym czasie.

Przedstawione w opracowaniu różne wymogi w stosunku do procedury pomiaru i jednocześnie wielość reguł matematycznych stosowanych do obliczania wartości kwantyfikującej cechę wyrobu, którą nazywamy bielą, powinno pozwolić na świadome podejmowanie decyzji w zakresie poprawnej oceny wyrobu białego i nowoczesnego procesu bielenia wyrobów włókienniczych.

Literatura

1. McDonald R., Colour physics for industry. Bradford, SDC publications, 2001. 59-63.
2. Esteves M., F., Noronha a., C., Marinho R., M., Optical brighteners effect on white and colored textiles. World Textile Conference, Autex 2004.
3. Blanco M., Jimenez L., Valverde I., Textile Res. J., **71**, (2001) 130-134.
4. Shen Y., J., Ren S.W., Dyes and Pigments **15** (1991) 183-190.
5. CIE Colorimetry, CIE 15.3:2004.
6. Cegarra J., Ribe J., Vidal D., Fernandez J., F., J. Text. Inst., nr 1, 1976.
7. Yang Y., Li S., AATCC, **25**, 9 (1993).
8. Tutak M., i inni., Textile Res. J., **81**, (2011) 58-66.
9. Uchida H., Col. Res. Appl. **23**, (1998) 202.
10. Jafari R., Amirshahi S., H., Textile Res. J., **77**, (2007) 756.
11. Jafari R., Amirshahi S., H., Coloration Technology **124**, (2008) 127.

Przedstawione w opracowaniu wyniki zaczerpnięto z wyróżnionej przez Fundację Rozwoju Polskiej Kolorystyki pracy dyplomowej magisterskiej mgr inż. Karoliny Owczarek.

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.

ISBN 978-83-927176-3-8