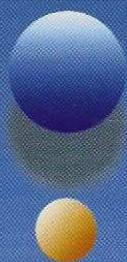




ISSN 1642 - 5065

STOWARZYSZENIE POLSKICH CHEMIKÓW KOLORYSTÓW



INFORMATOR CHEMIKA KOLORYSTY



ROK 2011

NR 17

Stowarzyszenie Polskich Chemików Kolorystów
i Fundacja Rozwoju Polskiej Kolorystyki

uprzejmie informuje, że

XXVII SEMINARIUM

pod hasłem

„Nowoczesne wykończalnictwo szansą dla Polski i Europy”

odbędzie się w dniach 12 - 14 października 2011 r.
w Centrum Wypoczynkowo – Szkoleniowym
„Gwarek” w Ustroniu .

PROGRAM SEMINARIUM:

- Referaty plenarne
- Prezentacje firm podczas sesji promocyjnych
- Sesje panelowe

W sesji plenarnej między innymi zostaną wygłoszone referaty:

1. Z dziejów włókiennictwa – między Łódką a Jasieniem.
dr inż. Jerzy Szczeciński
2. Przyspieszony proces barwienia barwnikami reaktywnymi w kąpielach o niskich
krotnościach.
mgr inż. Elżbieta Duńska
3. Możliwości wykorzystania technik pogłębionego utleniania – AOP do oczyszczania
ścieków włókienniczych (barwiarskich) w warunkach przemysłowych.
mgr inż. Lucyna Bilińska, prof. dr hab. Stanisław Ledakowicz
4. Pomiar stopnia bieli wyrobów włókienniczych.
mgr inż. Karolina Owczarek, dr inż. Bogumił Gajdzicki
5. AVITERA SE i Eriopon LT – rewolucja w barwieniu włókien celulozowych barwnikami
reaktywnymi.
mgr inż. Michał Pogoda
6. Poliheksametylenoguanidyna (PHMG) jako przykład nowoczesnego polimerycznego
środka antybakteryjnego.
mgr inż. Tomasz Górecki
7. Biomodyfikacja powierzchniowa materiałów poliestrowych w aspekcie kształtowania
wybranych funkcji barierowych".
mgr inż. Romualda Koźmińska, dr inż. Anna Pinar, mgr inż. Izabela Oleksiewicz
8. Nowe sposoby funkcjonalizacji wyrobów włókienniczych.
Richard Tarwacki

Uprzejmie prosimy
o uwzględnienie terminu Seminarium w Państwa planach.



**STOWARZYSZENIE POLSKICH
CHEMIKÓW KOLORYSTÓW**

**FUNDACJA ROZWOJU
POLSKIEJ KOLORYSTYKI**

Afiliowane przy International Federation
of Associations of Textile Chemists and Colourists

INFORMATOR CHEMIKA KOLORYSTY

Rok 2011

nr 17

ZESPÓŁ REDAKCYJNY:

inż. Włodzimierz Dominikowski –
redaktor naczelny
dr inż. Bogumił Gajdzicki
mgr inż. Alicja Kawiorska
mgr inż. Stanisław Pruś
mgr inż. Izabela Oleksiewicz
dr Katarzyna Sitkowska –
adiustacja

REDAKCJA:

STOWARZYSZENIE POLSKICH
CHEMIKÓW KOLORYSTÓW
90-007 Łódź, Pl. Komuny Paryskiej 5a
tel. 42 632-89-67
fax 42 632-50-03
www.kolorysty.org.pl
e-mail: kolorysty@kolorysty.org.pl

KOMITET NAUKOWY:

dr inż. Kazimierz Blus
prof. dr hab. inż. Wojciech Czajkowski
dr inż. Bogumił Gajdzicki
prof. dr hab. inż. Jerzy Szadowski
dr inż. Włodzimierz Szczepaniak
prof. dr hab. inż. Tadeusz Wódka

WYDAWCA:

FUNDACJA ROZWOJU
POLSKIEJ KOLORYSTYKI
90-007 Łódź, Pl. Komuny Paryskiej 5a
tel. 42 632-89-67
fax 42 632-50-03
www.kolorysty.org.pl
e-mail: kolorysty@kolorysty.org.pl
nakład: 150 egzemplarzy

SPIS TREŚCI:

- 1. Fundacja Rozwoju Polskiej Kolorystyki –
materiały do badań i oceny odporności wybarwień.....4**
- 2. Barwniki w medycynie i w diagnostyce medycznej
Jerzy Szadowski.....5**
- 3. Tak niegdyś było – 100 lat temu
Włodzimierz Dominikowski.....13**
- 4. Możliwości wykorzystania technik pogłębionego
utleniania – AOP do oczyszczania ścieków
włókienniczych (barwarskich) w warunkach
przemysłowych
Lucyna Bilińska, Stanisław Ledakowicz.....21**
- 5. Odporności użytkowe wybarwień
Kazimierz Blus.....36**
- 6. Sympozjum firmy OLEA - POLSKA
Wojciech Michałowski.....44**
- 7. Bał Kolorystów
Izabela Oleksiewicz.....50**

DRUK:

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

Fundacja Rozwoju Polskiej Kolorystyki

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

Lista oferowanych aktualnie artykułów jest następująca:

Szara skala do oceny zmian barwy PN EN ISO 105 A02.

Szara skala do oceny stopnia zabrudzenia bieli, PN EN ISO 105 A03.

ECE detergent w opakowaniach po 2 kg, PN EN ISO 105 C06.

Mydło do prania w opakowaniach po 2 kg, PN EN ISO 105 C01-C05.

Tkanina towarzysząca wiskozowa (w metrach), PN EN ISO 105 F02.

Tkanina towarzysząca poliamidowa (w metrach), PN EN ISO 105 F03.

Tkanina towarzysząca poliestrowa (w metrach), PN EN ISO 105 F04.

Tkanina towarzysząca poliakrylonitrylowa (w metrach). PN EN ISO 105 F05.

Tkanina towarzysząca wieloskładnikowa (pocięta w paczkach), PN EN ISO 105 F10.

Tkanina towarzysząca bawełniana (pocięta w paczkach), PN EN ISO 105 F02.

Tkanina towarzysząca wełniana (pocięta w paczkach), PN EN ISO 105 F01.

Tkanina towarzysząca bawełniana do badania odporności wybarwień na tarcie (pocięta w paczkach), PN EN ISO 105 F09.

Błękitna skala do badania odporności barwy na światło, PN EN ISO 105 B01 do B06.

Tkanina do oceny rzeczywistej wilgotności podczas badania odporności na światło, ISO 105 seria B.

Skala do wizualnej oceny głębokości wybarwienia.



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

SDC Enterprises Limited, Unit 29 Pitcliffe Way, Bradford BD5 7SQ. Registration number 4309966. Registered in England

SDC Certificate Reference: 0784

Przykładowy wzór certyfikatu

Artykuły te są do nabycia w siedzibie Fundacji Rozwoju Polskiej Kolorystyki, Pl. Komuny Paryskiej 5a, pok. 403 tel.: 42 - 632 89 57 w każdą środę w godzinach 9.00 - 12.00 i każdy piątek w godzinach 12.00 – 15.00.

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

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

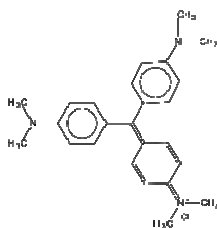
Zainteresowane osoby i instytucje prosimy o składanie pisemnych zamówień na wyżej wymienione artykuły. Oczekujemy również propozycji rozszerzenia dostępnej listy artykułów zgodnie z potrzebami.

Barwniki w lecznictwie i w diagnostyce medycznej

Jerzy Szadowski

Obecnie mija właśnie 75 lat od wykrycia przeciwbakteryjnych właściwości barwników zawierających reszty sulfonamidowe. Odkrycie to zapoczątkowało karierę sulfonamidów jako leków. Fakt ten skłania do zainteresowania się rolą barwników w produkcji środków leczniczych i w diagnostyce medycznej. Przede wszystkim należy zwrócić uwagę na to, że o ile przemysł barwnikarski funkcjonuje już od ponad 150 lat to przemysł farmaceutyczny początkowo nie stanowił odrębnej gałęzi i rozwijał się przeważnie w oparciu o zaplecze barwnikarstwa. Jako wydzielona gałąź przemysłu rozwinął się na dobre dopiero po drugiej wojnie światowej. Jednak barwniki w lecznictwie i w diagnostyce medycznej były znane już od dawna. Stosowano różne barwne produkty roślinne jako leki, a także często jako środki dezynfekujące. Przeważnie nie znano dokładnie ani ich budowy, ani mechanizmu ich działania. Dopiero rozwój wiedzy chemicznej w drugiej połowie XIX wieku pozwolił świadomie zastosować syntetyczne produkty w medycynie.

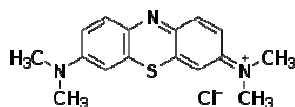
Jeszcze w XIX wieku Christian Gram zastosował fiolet krystaliczny [1]



1

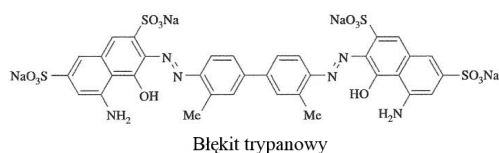
i jego pochodne (zawierające mniej grup metylowych) do zabarwiania bakterii. Zauważył on, że dzięki różnicy grubości błony komórkowej jedne z nich zabarwiają się intensywnie na kolor błękitno-fioletowy, a drugie pozostają prawie bezbarwne. Posłużyło to do klasyfikacji bakterii na Gram-dodatnie i Gram-ujemne. Bardziej wnikliwe badania pozwoliły zastosować tego typu barwniki także w diagnostyce i terapii gruźlicy, malarii oraz innych chorób.

Paul Ehrlich w 1891 roku stwierdził, że Błękit metylenowy [2], który wcześniej wykorzystywano do zabarwiania pasożytów wywołujących malarię, jest skuteczny także w leczeniu tej choroby.



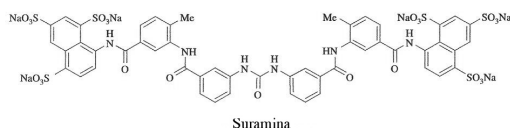
2

W tym miejscu warto podkreślić, że o wzajemnym powiązaniu chemii barwników i leków może świadczyć fakt, iż przypadkowe odkrycie pierwszego syntetycznego barwnika – moweiny, zawdzięczamy nieudanej próbie syntezy naturalnego leku przeciwmalarycznego - chininy. Związek tych dwóch dziedzin potwierdza również to, że po ugruntowaniu się roli barwników azowych w farbiarstwie pojawiły się próby zastosowania niektórych prostych barwników benzydynowych [3] i mocznikowych [4] do leczenia śpiączki wywoływanej przez ukąszenia muchy tse-tse i innych chorób tropikalnych.



Błękit trypanowy

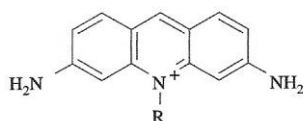
3



Suramina

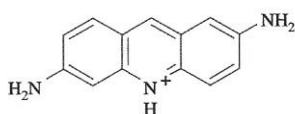
4

Inne poszukiwania skutecznych leków, zwalczających choroby tropikalne wśród znanych barwników, doprowadziły do wykrycia nowych zarówno barwnych, jak i bezbarwnych środków antyhistaminowych, psychotropowych, antydepresantów, a nawet leków przeciwnowotworowych [5,6,7,8,9].



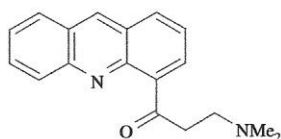
Akryflawina

5



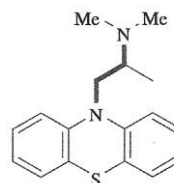
Diflawina

6



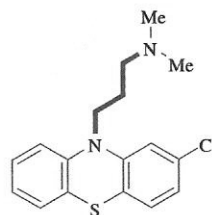
DACA

7



Antyhistamina

8



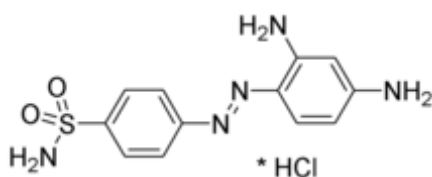
Antypsychotrop

9

Barwne substancje azowe, azynowe, tiazynowe i inne są nadal często stosowane w lecznictwie, jednak zazwyczaj barwa tych związków nie jest cechą decydującą o ich przydatności.

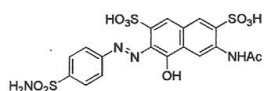
W latach 30. ubiegłego stulecia jeszcze nie zdawano sobie sprawy z mechanizmu działania barwnych leków. Ponieważ jednak przemysłowe laboratoria badawcze znajdowały się przeważnie przy dużych fabrykach barwników, a technologia wytwarzania zarówno leków, jak i barwników opierała się na podobnych półproduktach i przebiegała w podobnej aparaturze, rzeczą naturalną było badanie przydatności wytwarzanych w tych fabrykach związków nie tylko w farbiarstwie, lecz także i w innych dziedzinach. Dzięki temu wykryto, niejako przy okazji, szereg omówionych wcześniej barwników azowych triarylo-metanowych, fenazynowych i oksazynowych

o działaniu bakteriostatycznym i bakteriobójczym. Wkrótce okazało się, że przełomowe znaczenie dla poznania nowych środków leczniczych miały badania nad różnymi pochodnymi chryzoidyny. Badając potencjalne właściwości lecznicze ponad tysiąca barwnych związków różniących się obecnością i różnym umiejscowieniem rozmaitych podstawników, natrafiono w początkowych latach trzeciej dekady XX w. na pierwszy leczniczy sulfonamid – Prontosil rubrum [10].

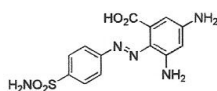


10

Ta sulfonamidowa pochodna chryzoidyny okazała się skutecznym środkiem przeciwbakteryjnym. Wkrótce zaproponowano lepiej rozpuszczalne w wodzie odmiany związków azowych o podobnym działaniu – Prontosil soluble [11] i Rubiazol [12].



11



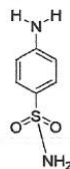
12

Historii badań nad tą grupą leków warto poświęcić więcej miejsca, gdyż obfituje ona w szereg ciekawych momentów. Prace nad sulfonamidowymi lekami prowadzono głównie w laboratoriach firmy Bayer (wchodzącej na przełomie lat 30. i 40. w skład koncernu IG Farbenindustrie). Syntezą w tym laboratorium zajmowali się chemicy Fritz

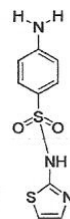
Mietzsch i Josef Klarer, zaś badaniami bakteriologicznymi zajmował się lekarz Gerhard Domagk. Najczęściej tylko on jest wymieniany jako odkrywca sulfonamidów – nowych leków skutecznie zwalczających paciorkowce. Domagk urodził się w 1895 roku na ziemi lubuskiej w Łagowie w rodzinie nauczycielskiej. Ukończył on gimnazjum w Legnicy i rozpoczął w Kilonii studia medyczne, które przerwał po wybuchu wojny, wstępując do wojska. Na początku pierwszej wojny światowej został ranny, po czym służył jako sanitariusz w szpitalach polowych, gdzie zetknął się z trudnym problemem zwalczania cholery, tyfusu i innych chorób zakaźnych, nękających żołnierzy frontowych. Miało to zapewne wpływ na jego późniejsze zainteresowania. Po wojnie dokończył studia medyczne i rozpoczął pracę na uniwersytecie w Greifswaldzie, a następnie został profesorem patologii i bakteriologii w Muenster. Największy rozgłos przyniosły mu prace wykonywane w laboratoriach Bayera (IG Farben) w Wuppertal-Elberfeld. Tam podjął współpracę z wspomnianymi wcześniej chemikami (Klarerem i Mietzschem). Zgodnie z sugestią wybitnego chemika i bakteriologa Paula Ehrlicha, zaczęli oni poszukiwania związków bakteriobójczych wśród barwników stanowiących podstawowe produkty wytwarzane w Elberfeld. Po zbadaniu ponad tysiąca związków w latach 1931-1935 stwierdzono, że zawierający grupę sulfonamidową barwnik zbliżony budową do chryzoidyny działa bakteriobójczo. Za to odkrycie jedynie Domagkowi przyznano w 1939 roku Nagrodę Nobla

w zakresie fizjologii i medycyny. Odebrać tę nagrodę mógł Domagk dopiero w 1947 roku, gdyż wcześniej władze hitlerowskie zabroniły przyjęcia wyróżnienia na znak protestu przeciwko przyznaniu Pokojowej Nagrody Nobla antyfaszyście niemieckiemu Carlowi von Ossietzkiemu. Współpracujący z Domagkiem chemicy, F. Mietzsch i J. Klarer, nie byli nawet autorami patentu, gdyż dotyczył on tylko medycznego zastosowania. Synteza samego związku była bowiem opisana już znacznie wcześniej, bo w 1909 roku przez P. Gelmo z Uniwersytetu w Wiedniu.

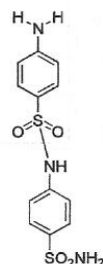
Już wkrótce, po odkryciu Prontosilu, podczas badań nad barwnymi sulfonamidami zwrócono uwagę, że aktywnym czynnikiem jest nie sam barwnik azowy, lecz produkt jego metabolizmu w organizmie. Podczas bardziej wnikliwych prac nad Prontosilem rubrum, już pod koniec lat 30. stwierdzono, że związki azowe w organizmie żywym ulegają rozpadowi, polegającym na redukcji z wytworzeniem odpowiednich amin. Obecnie zjawisko to jest oczywiste i bywa często wykorzystywane podczas analizy związków azowych oraz oczyszczania ścieków farbiarskich. Aktywność fizjologiczna produktów rozpadu została stwierdzona przez biochemików francuskich w 1935 roku. Doprowadziło to w krótkim czasie do znacznego uproszczenia sposobów otrzymywania sulfonamidowych środków leczniczych oraz do prawie całkowitego zaniechania stosowania niewygodnych barwnych leków. Zaczęto wytwarzać znacznie prostsze nie azowe sulfonamidy [13,14,15].



Sulfanilamid

13

Sulfatiazol

14

Uliron C

15

Brak rygorystycznych zastrzeżeń patentowych i opisanie wyników badań w czasopismach medycznych, pozwoliło na dość szybkie rozpowszechnienie sulfonamidów na całym świecie. Ich skuteczność dodatkowo nabrała rozgłosu dzięki zastosowaniu tego typu leków przez wiele znanych osób. Sam Domagk zastosował Prontosil, ratując swoją córkę przed grożącą jej z powodu zakażenia amputacją ręki. Sulfonamidami wyleczono także Franklina Delano Roosevelta jr. (syna prezydenta USA) i premiera Wielkiej Brytanii Wintsona Churchila podczas jego wizyty na Środkowym Wschodzie w 1943 roku. Produkcję różnych sulfonamidów i badania nad nimi szybko rozwinięto nie tylko w Niemczech, lecz także we Francji, Szwajcarii, Wielkiej Brytanii i Stanach Zjednoczonych. Nawet sam Aleksander Fleming był tym odkryciem tak zafascynowany, że w latach 30. zamierzał skupić swoje zainteresowania na sulfonamidach, jednak szczęśliwie kontynuował rozpoczęte wcześniej prace nad penicyliną. Ostatecznie doprowadziło to do stwierdzenia jej nadzwyczajnych właściwości terapeutycznych. Dalsze prace doprowadziły do odkrycia innych antybiotyków, co w konse-

kwencji nieco zmniejszyło zainteresowanie biochemików sulfonamidami.

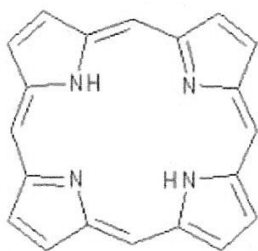
Obecnie, podobnie jak sulfonamidy, stosuje się nadal szereg innych barwnych środków leczniczych i dezynfekujących, jak na przykład nowe, liczne produkty akrydynowe. Przy czym badacze zdają sobie sprawę z tego, że barwa tych związków nie ma istotnego wpływu na ich działanie terapeutyczne.

Zdolność niektórych związków do wybiórczej absorpcji promieniowania znalazła zastosowanie w terapii i diagnostyce. Już na przełomie XIX i XX wieku było wiadome, że promieniowanie o określonej długości fali powoduje zmiany w organizmach żywych. Próbowano zbadać i wykorzystać to zjawisko na organizmach doświadczalnych, a nawet u ludzi. Na przykład próbowano leczyć przez naświetlanie nowotworów skóry u chorych, którym podawano eozynę jako uczulacz na określony rodzaj promieniowania. Zauważono działanie uczulające również i innych barwników, między innymi i porfiryny gromadzącej się wybiórczo w zmienionych nowotworowo tkankach. Zawsze jednak istniała obawa zniszczenia przez naświetlanie nie tylko chorej tkanki lecz także i zdrowej. Obawa przed szkodliwym działaniem ubocznym i brak znajomości mechanizmu działania spowodowały, że porfiryny zastosowano w diagnostyce dopiero w roku 1960, zaś w terapii nowotworów dopiero w 1980, po długotrwałych badaniach na zwierzętach doświadczalnych. Obecnie terapia fotodynamiczna (z angielskiego *photodynamic therapy* - PDT) i diagnostyka (*pho-*

todynamic diagnosis – PDD) są dość szeroko stosowane. Jednak badania nad teoretycznymi podstawami metody i doбором odpowiednich barwników jako fotouczulaczy (fotosensybilizatorów) wymagają jeszcze dużo pracy. Obecnie wiadomo, że niektóre barwniki mają szczególną zdolność do gromadzenia się w nowotworowo zmienionej tkance, a następnie ulegają wzbudzeniu pod wpływem określonego rodzaju promieniowania. Trudno stwierdzić, dlaczego właśnie te, a nie inne związki wykazują omówione właściwości. Niektóre wzbudzone cząsteczki mogą wracać do stanu podstawowego, powodując fluorescencję zmienionych nowotworowo tkanek. Zjawisko to jest wykorzystywane w diagnostyce fotodynamicznej. Inne lub te same wzbudzone cząsteczki mogą także przekazywać energię zawartą w tkance atomom tlenu. Dzięki temu zawarty w nich tlen cząsteczkowy przekształca się w bardziej aktywny tlen singletowy lub tripletowy. Te szczególnie aktywne formy tlenu powodują zniszczenie (przeważnie przez utlenienie) znajdujących się w ich sąsiedztwie cząsteczek białek, lipidów i kwasów nukleinowych. Opisane procesy zachodzą tylko w tych obszarach tkanki, w których został nagromadzony fotosensybilizator. Jeżeli dzięki swym szczególnym właściwościom ten sensybilizator zgromadził się wyłącznie w chorobowo zmienionej tkance, to zniszczeniu ulega jedynie nowotworowo zmieniony fragment organizmu. Sensybilizator niejako naznacza chorobowo zmienione komórki i wystawia na cel niszczącego działania

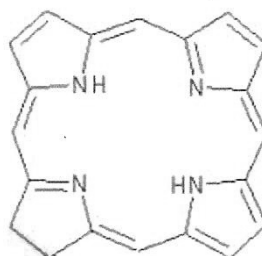
wzbudzonego tlenu. O ile mechanizm procesu niszczenia chorej tkanki jest dość dobrze poznany, to problem kryteriów wyboru idealnego fotouczulacza jest wciąż daleki od ostatecznego wyjaśnienia. Idealny produkt powinien gromadzić się wyłącznie w komórkach nowotworowych w możliwie krótkim czasie, mieć wysoką wydajność kwantową i nie być szkodliwy dla zdrowego organizmu. Spełnienie tych wszystkich wymagań równocześnie nie jest całkowicie możliwe. Dlatego wciąż trwają poszukiwania możliwie bliskich doskonałości uczulaczy przydatnych w fotodynamicznej terapii i diagnostyce.

Pierwszym barwnikiem zastosowanym w PDT była porfiryra [16] wydzielona z krwi bydlęcej. Później zastosowano częściowo zredukowane pochodne porfiryry jak chlorynę [17] z jednym lub bakteriochlorynę [18] z dwoma zredukowanymi wiązaniami podwójnymi. Zastosowano też inne pochodne porfiryry zawierające różne podstawniki w jej makropierścieniu. Dzięki temu uzyskano substancje charakteryzujące się różnym zakresem absorpcji promieniowania. Stosując związki pochodzenia naturalnego, spodziewano się ich małej szkodliwości.



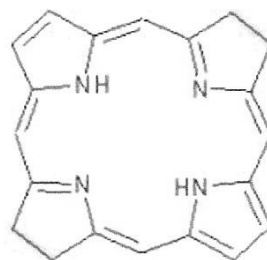
Porfiryra - 630 nm

16



Chloryna - 690 nm

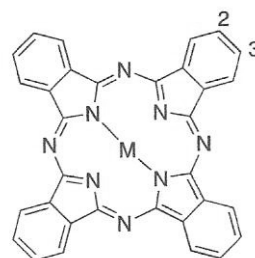
17



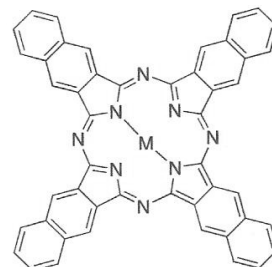
Bakteriochloryna: 740 - 800 nm

18

Poza tym w terapii fotodynamicznej znalazły zastosowanie związki syntetyczne, jak niektóre ftalocyjaniny [19] i naftalocyjaniny [20].

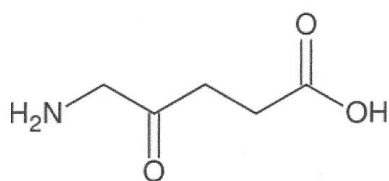


19



20

Te ostatnie są mało przydatne ze względu na powstawanie izomerycznych produktów, a stosowanie takich produktów nie jest zgodne z przepisami obowiązującymi w technice medycznej. Badając przydatność ftalocyjanin jako fotouczulaczy, sprawdzano zarówno rolę podstawników w pierścieniach aromatycznych jak i rolę atomów metali wchodzących w skład kompleksu. Ilość zbadanych pochodnych ftalocyjaniny jest bardzo duża. Ostatnio w leczeniu metodą PDT zastosowano jako uczulacz kwas 5-aminolewulinowy [21], który jest znany jako prekursor hemoglobiny i chlorofilu w organizmach zwierzęcych i roślinnych.

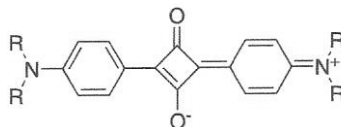


21

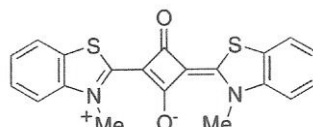
Warto w tym miejscu podkreślić, że ten sam prosty aminokwas stosuje się obecnie także w nawożeniu upraw. A więc ten sam związek stanowi w jednym przypadku budulec w procesie rozwoju roślin zaś w drugim - substancję wspomagającą niszczenie nowotworów pod wpływem odpowiednio dobranego promieniowania.

Na razie jedynie w aspekcie badawczym sprawdzano przydatność niektórych barwników cyjaninowych do metod PDT. Ten rodzaj barwników był już w latach 20. XX w. stosowany jako uczulacz materiałów fotograficznych. Podobne barwniki okazały się mało przydatne jako fotouczulacze PDT.

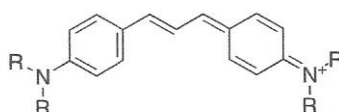
Podobnie jak cyjaniny tak też różne skwaryny [22,23], jak i indocyjaniny [24,25]



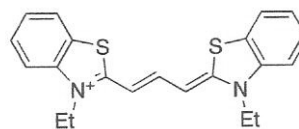
22



23



24



25

okazały się nieprzydatne w metodzie PDT, choć znalazły zastosowanie w analityce jako, w szerokim tego słowa znaczeniu, wskaźniki.

Przedstawiony przegląd zastosowań barwników w lecnictwie i w diagnostyce medycznej pozwala stwierdzić, że ich rola jest w dalszym ciągu znaczna, pomimo braku ścisłego związku pomiędzy barwą a właściwościami terapeutycznymi. Składa się na to wiele czynników. Niektóre barwniki są nadal ważnymi środkami leczniczymi. Wciąż duże znaczenie ma podobieństwo metod syntezy i aparatury stosowanej do otrzymywania barwników oraz leków. Warto przypomnieć, że dzięki niemu w latach 50. można było szybko uruchomić w fabryce barwników pro-

dukcję ważnego leku przeciwgruźliczego – PAS. W ostatnich trzydziestu latach barwniki przypomniały o sobie jako środki decydujące o możliwości zastosowania nowych metod w lecznictwie i diagnostyce (PDT i PDD). Na tym przykładzie można stwierdzić, że pomimo spadku zainteresowania badaniami w dziedzinie chemii i technologii barwników, ich znaczenie pozostaje istotne w powiązaniu z innymi dziedzinami wiedzy i techniki.

Literatura

1. H. Zollinger: *Color Chemistry* III wyd. V-g Helv. Chim. Acta, Wiley – VCh 2003 s. 566
2. M. Wainwright: *Dyes in the development of drugs and pharmaceuticals*, Dyes and Pigments **76** (2008) s. 582
3. M. Wainwright, J. E. Kristiansen: *On the 75th anniversary of Prontosil*, Dyes and Pigments **88** (2011) s. 231
4. Gerard Domagk:
http://pl.wikipedia.org/wiki/Gerard_Domagk
5. J. E. Brown, S. B. Brown, D. I. Vernon: *Photodynamic therapy – new light on cancer treatment* JSDC **115** (1999) s. 249
6. M. Kwitniewski: *Terapia fotodynamiczna*,
<http://www.prion.astral.org.pl/domowa/terapia-fotodynamiczna.php>
7. M. Wainwright: *Therapeutic applications of near-infrared dyes*, Color.Technol. **126** (2010) s. 115

Artykuł recenzowany

TAK NIEGDYŚ BYŁO...

100 LAT TEMU



CHEMIK POLSKI

CZASOPISMO

POŚWIĘCONE WSZYSTKIM GAŁĘZIOM CHEMII TEORETYCZNEJ I STOSOWANEJ

Nr 14-16, str. 336-340; Nr 17, str. 387-391; rok 1910

Z historii kolorystyki.

Przez H. Drozdowskiego.

Pierwszymi sztucznymi barwnikami, które znalazły zastosowanie w kolorystyce, były kwas pikrynowy otrzymany w 1771 r. przez Wulfa przy działaniu kwasu saletrzanego na indygo i mureksyd, wynaleziony przez Liebiga i Wöhlera w 1839 r. z kwasu moczowego i saletrzanego. W 1855 r. Lauth zastosował mureksyd z solami rtęci, otrzymując w ten sposób nadzwyczajnie piękne rezultaty na wełnie i jedwabiu. W rok później, t. j. w 1856 r. Kamil Koechlin zastosował mureksyd z solami rtęci i ołowiu, jako zaprawy do bawełny i otrzymane barwy przez pewien czas, wywoływały podziw; niestety barwy te były za mało trwałe. Większe znaczenie miał wynalazek mauveiny przez W. H. Perkinsa w 1856 r. Barwnik ten, należący do grupy safraniny miał w sobie wszystkie dobre własności barwnika, więc też używanym jest i obecnie. Choć w lipcu 1906 r. obchodzono w Londynie 50-tą rocznicę otrzymania przez Wiliama Perkinsa, pierwszego anilinowego barwnika, jednakże nie można ominąć zasług naszego chemika Jakuba Natansona, byłego profesora Szkoły

Głównej w Warszawie, który w 1855 r. otrzymał czerwony produkt przy działaniu chlorku etylenu na anilinę przy temperaturze 200°. Jakub Natanson ogłosił swoją pracę 20 grudnia 1855 r., a W. H. Perkin patentował swoją mauveinę 26 sierpnia 1856 r., niewątpliwie więc Natansonowi należy się w tem względzie pierwszeństwo. Wynalazek Perkinsa był bodźcem do dalszych prac nad syntezą barwników i wskazał, że drogą do otrzymania takowych jest przeróbka produktów destylacji smoły węgla kamiennego.

W tej smole A. W. v. Hoffmann wykrył benzol już w 1845 r.²⁾ i technicznie otrzymano takowy w Anglii w 1847 r. Jednakże benzol ten był używany tylko jako produkt do wywabiania plam, a otrzymywany z niego nitrobenzol używano w perfumeryi pod nazwiskiem olejku mirbanowego, lub sztucznego olejku migdałów gorzkich. W 1828 r. Unverdorben otrzymał anilinę z indyga, a w 1834 r. Runge otrzymał ten sam produkt ze smoły gazowej nazwawszy go kyanolem. Po dokładnych studiach nad tym produktem

Erdman nazwał go w 1840 r. Aniliną. Preparat ten należał do bardzo kosztownych i dopiero doświadczenia Zinina w 1842 r. wskazały metodę do obfitego otrzymywania zasady nazwanej przezeń benzidamem. Produkt ten otrzymał Zinin przez redukcję nitrobenzolu siarkiem amonu.

Hoffmann w 1843 r. dowiódł, że otrzymane przez jego poprzedników zasady są identyczne. W 1854 r. Deschamp zmienił metodę Zinina, redukcji nitrozwiązków na więcej praktyczną dla przemysłu, która z niewielką zmianą używana jest do dziś dnia. W ten sposób anilina stała się artykułem chemicznym handlowym.

W 1859 r. Verguin, kolorysta firmy Renard w Lyonie otrzymał fuksynę przez utlenianie aniliny za pomocą chlorku cyny i zaczął niezwłocznie takową wyrabiać. Fuksynę wyrabianą przez Verguina nie była w nauce nowością, ponieważ Hoffmann w 1858 r. wykazał tworzenie się jej przy działaniu czterochlorku węgla na anilinę. W 1860 r. H. Medlock zastosował do tego utlenienia kwas arsenowy i wziął pierwszy patent 18 stycznia tego samego roku w Anglii. Praktyczno-fabryczne prace Nicholsona dały fuksynę w czystym stanie, nad którą Hoffmann mógł uzupełnić swoje badania. Wynikami tych badań były barwniki „metylowe fiołkowe Hoffmanna” w 1864 r. i wiele innych, pochodnych rozaniliny i mających z nią związek. Niebieska anilinowa Bleu de Lyon była zrobiona w 1860 r. przez Charlesa Girarda de Laire. M.E. Kopp³⁾ już w 1861 r. zawiadamiał, że jeżeli zamienić wodór w rozanilinie przez rodniki alkoholowe, to tem więcej zbliża się otrzymany produkt do niebieskiego, im więcej atomów wodoru w rozanilinie zamienionych będzie przez te rodniki. Tym sposobem rozanilina dwuetylowana dawała odcień fiołkowo-czerwony, a trzyetylowana lub trzy-metylowana odcień niebiesko-fiołkowy. Przygotowanie i opisanie tego produktu było w raporcie wystawy wszechświatowej w Paryżu w 1867 r.⁴⁾ W 1861 r. Ch. Lau-

tch, działając na metylanilinę środkami utleniającymi, otrzymał piękny fiołkowy barwnik, jednakże z przyczyny małej jego trwałości na światło nie myślał o technicznym zastosowaniu swego wynalazku w przeciągu kilku lat. Prace Hoffmanna w tym czasie nie były jeszcze znane. Lauth i Grimaux mieli pierwsi ideę zamiany wodoru w rozanilinie przez rodnik benzylowy. Te pochodne benzylowe przedstawiają barwniki fiołkowe z niebieskawym odcieniem, otrzymywane przy działaniu chlorku benzylu na fiołkowe metylaniliny i są identycznymi z produktem otrzymanym przez Hoffmanna przy działaniu chlorku benzylu na rozanilinę w obecności jodku metylowego. Zielone aldehydowe zawdzięczają swoje istnienie fotografowi, który radził swojemu znajomemu farbiarzowi, uskarżającemu się na nietrwałość aldehydowych niebieskich, utrwalić takowe podobnie do fotografii, za pomocą podsiarkanu sodu; przy tej operacji kolor niebieski przechodzi w zielony. Pierwszy barwnik zielony aldehydowy był otrzymany przez Cherpina, chemika w fabryce Uzeba w Saint-Quen blisko Paryża w 1862 r.⁵⁾ i dzięki poszukiwaniom Hoffmanna i Ch. Girarda w 1869 r. znana jest budowa i sposób otrzymywania tego barwnika. Zastosowanie metody utrwalania zasadowych barwników na bawełnie miało miejsce w 1860 r. przez, Johna Dalego i Th. Brookea⁶⁾.

Czarna anilinowa zrobioną była przez Johna Lightfoota w Aecrington w 1862 r. i następnie ulepszona w 1865 r. przez Ch. Lautha⁷⁾. C. Koechlin proponował zamienić sole miedzi żelazocyankiem potasu. Już w 1863 r. Perkin wspomina, że obok mauveiny otrzymuje się ubocznie brązowy barwnik, który wkrótce potem był otrzymany przez Girard i de Laire ze soli rozaniliny i aniliny pod nazwiskiem brązowej Bismark. Brązowe obecne są otrzymywane przez działanie kwasu podazotowego na metafenylen- lub toluylene-diaminy.

W 1862 r. Nicholson wynalazł nadzwyczajnie ważną własność barwników anilinowych przez sulfonowanie dawania rozpuszczalnych w wodzie połączeń, również ten sam Nicholson, starając się zużytkować resztki pozostałe przy fabrykacji fuksyny, otrzymał produkt żółty zwany fosfiną, będący długi czas jedynym żółtym barwnikiem zasadowym. W 1867 r. zjawiał się w handlu zielony jodowy, produkt konkurujący z zielonym aldehydowym. W ten sposób w przeciągu szeregu lat wprowadzane były w kolorystyce barwniki rozanilinowe, lecz jednocześnie otrzymywano też i barwniki azowe. Barwniki azowe nie odznaczały się żywymi odcieniami, zdobyły sobie jednak uznanie i wywalczyły pole zastosowania dzięki swej trwałości; narazie farbowano nimi tylko wełnę i jedwab, następnie jednak zastosowano je i do bawełny. Nad barwnikami temi pracuje tysiące chemików, są one otrzymywane przez działanie dwuazozwiązków na aminy, fenole i ich sulfokwasy i posiadają niezliczoną ilość odcieni. Od 1890 r. wytwarzają te barwniki wprost na włóknach i sposób ten ma obecnie wielkie zastosowanie w kolorystyce, gdyż daje barwy trwałe na mycie, ponieważ tworzące się na włóknach barwniki są nierozpuszczalne. W 1858 r. P. Griess rozpoczął badania swe nad działaniem kwasu podazotowego na aminy szeregu aromatycznego. Wynikiem tych prac było otrzymanie amidoazobenzolu. Nicholson wypuścił na rynek ten żółty barwnik w 1864 r., lecz nie wyrobił mu wielkiego zastosowania. W tym samym roku Caro i Martius wykryli, że amidoazobenzol przy działaniu na chlorowodan aniliny daje niebieski barwnik (indulina). W 1866 r. Copier otrzymał ten sam barwnik przez utlenienie aniliny za pomocą nitrobenzolu, a dwa lata później ten sam produkt został wypuszczony na rynek w postaci sulfo pochodnej, jako rozpuszczalny w wodzie. W 1864 r. Hoffmann wypracował techniczną metodę fabrykacji metadwuaminów, a w 1866 r. Caro zrobił z nich brązowy

barwnik, zwany vezuwiną, lub brązowym manchesterskim, przez działanie kwasu podazotowego na metadwuaminy. W 1867 r. Schiendl zastosowując reakcję induliny do pochodnych naftaliny, mianowicie do naftylaminy, otrzymał w 1868 r. obok poszukiwanej induliny piękny barwnik „czerwony Magdala”, a w 1871 r. zastosowując ten sam sposób do toluidyny, otrzymał safraninę.

Pierwszym⁸⁾, który otrzymał safraninę, był M. E. Willm, praktycznie jednak wyrobioną została w 1868 r. przez Perkinsa. Sposób tworzenia się i budowę safraniny zawdzięczamy pracom Hoffmanna i Geygera. Kwas rozolowy był wynaleziony w 1843 r. przez Runego, lecz niespostrzeżenie przetrwał do 1861 r. kiedy Kolbe i Schmidt publikowali rezultaty swych badań nad działaniem kwasu siarkowego i szczawiowego na kwas karbolowy. W 1859 r. J. Persoz otrzymał z kwasu rozolowego piękny czerwony barwnik (paeonina, później korallina), sposób fabrykacji którego oddał fabryce Guinon, Marnas i Bonnet w Lyonie. W 1868 r. Martius przy gotowaniu dwuazonaftaliny z kwasem azotowym otrzymał rzeczywiście piękny żółty barwnik nazwany jego nazwiskiem. W ten sam sposób Caro w 1870 r. otrzymał z tetrazodwufenylu pomarańczowy palatynowy.

Wszystkie te wynalazki stanowiły jak gdyby pierwszą, epokę wytwarzania barwników anilinowych. Druga epoka, t. j. dzisiejsza epoka w rozwoju techniki barwników powstała po powstaniu w r. 1865 teorii Kekulégo związków aromatycznych. Teoria ta dała nam możliwość wnikięcia w budowę i własności barwników, następnie wykazuje ona nam ważności izomeryi pochodnych benzolu w stosunku do otrzymywanych barw. Teoria Kekulégo wykazuje w całej pełni ścisłą łączność budowy barwnika z jego własnościami; od tej chwili zaczynają się poważne i liczne prace w dziedzinie wytwarzania barwników sztucznych. Przy dalszych badaniach naukowych opierano doświadczenia na pew-

niejszych podstawach, określając naprzód w przybliżeniu wyniki doświadczeń. Pierwszym ważnym rezultatem prac tego rodzaju była synteza alizaryny przez Graebego i Liebermana w 1868 r.²⁾.

Alizaryna była otrzymana po raz pierwszy z marzanny przez Robiqueta i Colina. Laurent obserwując, że przy utlenianiu alizaryny otrzymuje się kwas szczawiowy i ftalowy, utrzymywał, że jest to produkt pochodny naftaliny w rodzaju kwasu oksynaftalinowego. Późniejsze doświadczenia Schützenbergera i Lautha wykazały, że tak nie jest. Między innymi robotami tego rodzaju zasługuje na uwagę praca Roussina, który przez redukowanie dwunitronaftaliny otrzymał czerwony barwnik; sądząc że jest to produkt identyczny z alizaryną, lecz pochodny naftaliny, został nazwany przez E. Koppa naftazaryną. Dopiero Graebe i Libermann, otrzymawszy antracen przez działanie środków redukujących na alizarynę, dowiedli, że alizaryna nie była pochodną naftaliny, lecz antracenu. Zastosowanie środków redukujących cynku w proszku było wskazane przez Bayera jako nowy sposób redukowania. Trzeba zauważyć, że sposób ten miał już zastosowanie w kolorystyce przy wywabach czerwonej alizaryny. Techniczne zastosowanie syntezy Graebego i Liebermana miało miejsce jednocześnie u Perkina i w Badeńskiej Fabryce Aniliny i Sody. Dzisiaj ta gałąź przemysłu chemicznego ma bardzo ważne znaczenie w świecie i szczególnie rozwój jej w Niemczech jest na wysokości nie osiągniętej przez żadne inne państwa. Według zapatrywań Liebermana i Kostaneckiego wszystkie te pochodne oksyantrachinonu należy uważać jako barwniki mogące mieć zastosowanie techniczne, które zawierają najmniej dwie grupy hydroksylowe w pozycji 1, 2.

W 1901 r. René Bohn otrzymał pierwszy niebieski barwnik z grupy antrachinonu t. zw. indantren¹⁰⁾.

W 1871 r. Bayer¹¹⁾ otrzymał galeinę przez ogrzewanie kwasu pyrogallusowego

z bezwodnikiem kwasu ftalowego. Barwnik ten, dający z solami żelaza i glinu takie same rezultaty jak drzewo czerwone i kampeśz, przy pomocy środków redukujących podobnie do hemateiny przechodzi w bezbarwne ciało gallinę. Dalsze prace pokazały, że gallina przy ogrzewaniu z kwasem siarkowym przechodzi w ceruleinę, dająca z solami glinu zielone odcienie i środki redukujące alkaliczne dają kąpiele podobne do indygowej. Badania Bayera nad rezorcyną¹²⁾ dały ciało z piękną zieloną fluorescencją - fluoresceinę, a z fenolem - fenolftaleinę; Grabowski otrzymał odpowiedni produkt z chlorku kwasu ftalowego i α -naftolu. Barwniki ftaleinowe były ulepszone w 1874 r. przez H. Caro, który spostrzegł, że fluoresceina łatwo przyjmuje brom, tworząc prześliczny czerwony barwnik, nazwany przez niego eozyną¹³⁾; a E. Noeltingowi w 1875 r. zawdzięczamy erytrozyny i wogóle jodowe i chlorowe związki fluoresceiny. W 1887 r. Badeńska Fabryka Aniliny i Sody wypuściła rodaminy, dowodząc, że i dwuetylowy metaamidofenol przy kondensacji z bezwodnikiem kwasu ftalowego daje barwniki również piękne i o większej trwałości, niż eozyny. Synteza ich była stwierdzona przez Noeltinga i K. Dziewońskiego¹⁴⁾. Ciekawe prace nad fenolftaleinami były wykonane przez Bystrzyckiego i Nenckiego.

W 1877 r. O. N. Witt podaje sposób technicznego otrzymywania jego chrysoidyny i tropeolin¹⁵⁾, a w 1879 r. otrzymał z nitrodwumetylaniliny i metatoluylendwuaminy-niebieską toluylenową. W 1881 r. ten sam O. N. Witt razem z H. Koechlinem otrzymał inny indofenol¹⁶⁾ z nitrozo lub paraamidodwumetylaniliny i α -naftolu. Ten surogat indyga, daje piękne, trwałe na światło i mycie wyfarbowania, lecz nietrwałe na kwasy¹⁷⁾. Pouezo było odkryte przez Bauma w 1878 r.

W 1875 r. Dr. Fr. Goppelsroeder przedstawił Towarzystwu Przemysłowemu w Milhuzie sposób otrzymywania barwników za pomocą elektrolizy, jak również i sposób farbowania różnych włókien. Metoda ta jed-

nakże do obecnej chwili nie znalazła praktycznego zastosowania, ani w fabrykacji samych barwników, ani też w farbiarstwie; pozwolę sobie jednakże w krótkich zarysach o pracy tej kilka słów powiedzieć; obszerniejsze opisanie prac D-ra Fr. Goppelsroedera znaleźć można w książce wydanej przez niego w 1885 r. pod tytułem: „Darstellung der Farbstoffe mit Hilfe der Elektrolyse” i broszurce: „Prémiers résultats des études sur la Formation des Matières Colorantes par voie électrochimique-exposé par Frédéric Goppelsroeder-Mulhouse 1881”.

Jak wiadomo elektrolityczny rozkład wody był dokonany w 1800 r. przez Nicholsona i Carlislea i od tego czasu zaczęło się stosowanie działania prądu elektrycznego w chemii. Ze starych prac zasługują na uwagę. w tym kierunku badania Humphry Davyego, następnie Berzeliusza i Michała Faradaya. W 1844 r. Schoenbein ogłosił o otrzymywaniu ozonu sposobem elektrochemicznym i dowiódł, że ozon nietylko za pomocą elektryczności, lecz i drogą chemiczną, otrzymany być może. W 1874 roku udało się otrzymać Goppelsroederowi czarną anilinową z czystej aniliny przy pomocy działania tlenu elektrolitycznego. Otrzymana przytem zasada, osadzająca się na dodatnim elektrodzie, rozpuszcza się w kwasie siarkowym, dając odpowiednie sulfozwiązki; te ostatnie przy pomocy środków redukujących; jak cukru gronowego, hydrosiarczanów, metalicznego cynku w proszku i t. p. tworzą rodzaj kąpieli farbiarskiej, jakby zasadę anilinową białą, podobnie jak indygo.

Przy elektrolizie mieszaniny soli anilinowej z solami toluidyny otrzymuje się inne rezultaty, niż przy elektrolizie każdego produktu oddzielnie; przy elektrolizie metylaminy i dwumetylaniliny otrzymuje się barwniki od czerwono-brunatnego do fioletowego odcienia. Czysta dwufenylamina daje czarno-fioletowy, a razem z dwutolilaminą otrzymuje się piękny czysty niebieski barwnik. Działając prądem na mieszaninę antrachinonu w proszku z ługiem potasowym, za-

uważono przy ujemnym elektrodzie barwienie się płynu na czerwono. Dla zabarwienia włókien lub tkaniny nasycają takowe odpowiednim roztworem i działają nań prądem elektrycznym, przyczem stosownie do zastosowanej tęgości roztworu i czasu otrzymują mniej lub więcej intensywny odcień odpowiedniej barwy. Otrzymano także wywaby na tkaninach, farbowanych niebieską indygową lub czerwoną alizarynową, stosując alkaliczny roztwór soli kuchennej, przyczem celuloza zamienia się na oksycelulozę. Za pomocą elektrolizy udało się czerwoną alizarynową utrwaloną w postaci laku glinowego, w obecności azotanów zamienić na alizarynową pomarańczową. Z przytoczonego widać, że za pomocą elektrolizy można wytwarzać barwniki, farbować i zabarwiać tkaniny, wybielać, stosując odpowiednie formy elektrodów i odpowiednie produkty chemiczne.

W 1877 r. Dr. Caro otrzymał pierwszy czerwony azobarwnik, przez działanie dwuazo- α -naftylaminy na β -naftol, pod nazwą czerwonej trwałej (Echtrot); z α -naftolem ten sam chemik otrzymał barwnik brązowy. Wkrótce potem ukazało się bardzo wiele barwników tej klasy we wszystkich krajach. Barwniki benzydynowe raczej wprosfarbowujące były wynalezione w 1884 r., a mianowicie czerwona kongo przez Böttigera i wkrótce potem była zrobiona benzopurpuryna przez Duisburga.

Wielkiej uwagi zasługują wspaniałe prace profesora St. Kostaneckiego, który otrzymał cały rząd ksantonów i poliksantonów jak z benzolu tak i z naftaliny i chinoliny, odpowiadające barwnikom roślinnym. W 1895 roku, dzięki nadzwyczajnej energii i wytrwałości w pracy profesor St. Kostanecki otrzymał razem z uczniami swojemi (Lampe, Tambor, Dreher, Emilewicz, Czajkowski, Nessler, Różycki, Szabrański, Kaczałowski i inni) systematycznie różne naturalne żółte barwniki flavonów, jak chryzynę, apigeninę, luteolinę, fizetinę, quercitinę i morinę; tym sposobem grupa

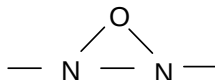
flawonów i chromonów stała się osobną grupą specjalnych barwników, opublikowanych w Bulletin Soc. Chim. de Paris w 1903 r. pod tytułem: „Les synthèses dans les groupes de la Chromone et de la flavone”.

Doniosłe znaczenie chromonów jest blisko związane z dwoma najważniejszymi barwnikami roślinnymi - brazyliną i hematoksyliną, na które od dawna była zwrócona uwaga różnych chemików, jak Liebermana, Schalla i Drallego, Herziga, W. H. Perkina i Kostaneckiego, którzy w swoich długoletnich pracach starali się określić te związki, tak zagadkowej natury. Profesor Kostanecki i Feuerstein stwierdzili w swoich pracach przypuszczenia Schalla i na podstawie prac Herziga ustalili formułę brazyliny; bliższe szczegóły są opisane w artykule profesora Kostaneckiego - „Ueber die Konstitution des Brazylins und Haematoxylin” Zeitschrift f. Farben u. Textilchemie, r. 1904, str. 4. Prace prof. Kostaneckiego i jego uczni nad flavoriami, chromonami, flavonolami i benzo-pyranolami są opublikowane w Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft w następujących latach: w roku 1899- str. 326; w roku 1900- str. 471; w roku 1901- str. 102, 1690, 1603, 1449, 1454, 2475, 2942, 3719, 3721; w roku 1902 - str. 859, 861, 866, 1679, 2544, 2547, 2885, 2887; w roku 1903 - str. 125, 2191, 4235; w roku 1904 - str. 773, 779, 781, 784, 792, 957, 1180, 1402, 2096, 2099, 2346, 2625, 2627, 2631, 2634, 2803, 2806, 2819, 3167, 4155, 4159; w roku 1905 - str. 931, 933, 935, 1507, 2177, 2748, 3587; w roku 1906 - str. 86, 92, 625.

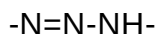
Tak wielki rozwój fabryk drukarskich i farbiarskich i wynalazki w dziedzinie chemii wywołały potężny rozwój przemysłu chemicznego, a szczególnie fabrykacji sztucznych barwników, które według Schuntza i Juliusza można po-dzielić na następujące grupy:

I. **Barwniki nitrowe** - chromoforową grupą tych barwników jest grupa „NO₂” jeden lub kilka razy zawarta.

II. **Barwniki azoksy** - których chromoforem jest grupa



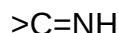
III. **Barwniki dwuazoamido** - chromoforem ich jest grupa



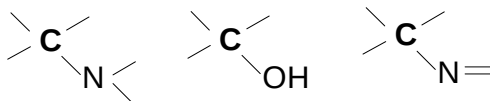
IV. **Barwniki azo** - chromoforem ich jest grupa



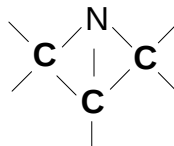
V. **Auraminy** - chromoforem ich jest grupa



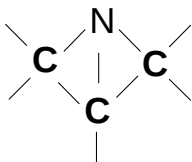
VI. **Barwniki trójfenyłmetanowe i dwufenylnaftylmetanowe** - chromoforem ich są grupy:



VII. **Barwniki pyroninowe** — chromoforem ich jest



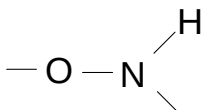
VIII. **Barwniki akridynowe** — chromoforem ich jest



IX. **Barwniki nitroso lub chinonoksymowe** — charakterystycznymi grupami ich są: NO, OH lub O, NOH.

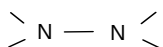
X. **Barwniki ketonowe** - w których jako chromofor występuje grupa ketonowa CO raz lub kilka razy.

XI. **Barwniki indofenolowe** — zawierające dwuwartościową chromoforową grupę.

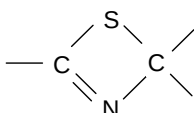


XII. **Barwniki oksazynowe i tiazynowe** — zawierają jako chromofor reszty szeregu aromatycznego połączone azotem, a między sobą jednym lub dwoma atomami tlenu; w tiazynowych barwnikach na miejscu tlenu znajduje się jeden atom siarki.

XIII. **Barwniki azinowe** — zawierają jako chromofor czterowartościową łączącą grupę

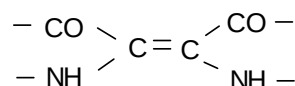


XIV. **Barwniki tiobenzylowe** — chromoforem ich jedna lub kilka połączeń grupy



XV. **Barwniki chinolinowe** — pochodzące od różnych zasad szeregu chinolinowego.

XVI. **Barwniki indygowe** — chromoforem ich jest czterowartościowa grupa



XVII. **Barwniki siarkowe** - zawierające siarkę i po części nieoznaczonej jeszcze budowy.

XVIII. **Barwniki nieznanej konstytucji i dopełnienia.**

Barwniki sztuczne ukazały się w przemyśle w końcu 1856 roku, a w 1862 r. wyrabiano ich już za 10 milionów franków. W 1867 r. według sprawozdania z wystawy paryskiej (Rapport du Jury International de l'Exposition Universelle de 1867 à Paris - par A. W. Hoffmann, Georges de Laire et Charles Girard) wyrabiano barwników za jakie 40 milionów franków. Przemysł ten rozwijał się i potem nadzwyczajnie, a szczególnie po wynalezieniu sztucznej alizaryny i sztucznego indyga¹⁸⁾ (w 1883 roku przez Bayera).

Do największych fabryk chemicznych, wyrabiających sztuczne barwniki, należy Badeńska Fabryka Aniliny i Sody w Ludwigshafen n/Renem, założona w 1865 r. W roku założenia miała 30 robotników, a w 1908 r. zatrudniała: 7551 robotników, 103 chemików, 121 inżynierów i techników, 801 urzędników handlowych, 7 dyrektorów. W fabryce znajdowało się 148 kotłów parowych o 24242 kwadr. metrach powierzchni nagrzewu i 375 maszyn parowych o sile 22664 koni. Kapitał zakładowy 21 milionów marek. Fabryka posiada oddziały we Francji w Neuville s/Saonc blisko Lyonu i w Butyrkach pod Moskwą w Rosyi.

Druga fabryka również bardzo znaczna jest Farbwerke dawniej Meister Lucius i Brüning w Höchst n/Menem, która była założoną w 1862 r. z jednym małym kociołkiem parowym i maszynką

parową o sile 3 koni. W r. 1908 fabryka ta zatrudniała 6634 robotników, 218 chemików, 60 techników, 437 urzędników handlowych, 6 dyrektorów. W fabryce znajdowało się 129 kotłów parowych o 20200 kwadr. metr. nagrzewu, 210 maszyn parowych o 12200 sił i 245 elektromotorów o 7400 siłach. Kapitał zakładowy 25 milionów marek. Oddziały posiadała w Gersthofen, Creil, Manchesterze i Moskwie.

Oprócz tych dwóch wielkich egzystuje obecnie wiele innych fabryk wytwarzających anilinę, sztuczne barwniki i różne artykuły chemiczne.

Literatura.

- ¹⁾ Chemie der Berizolderiwate-Kekulé—1867 r., str. 177. Die Chemie des Steinkolen-theers—Dr. G. Schultz—1883, str. 638. Ann. Chemie 1856, tom 98, str. 297. J. Natanson. Chemie der organischen Farbstoffe—Dr. R. Nietzki—1897, str. 19. Dingl. polytechn. Journal t. 160, str. 60. Die Technik der Rosanilinfarbstoffe—Dr. O. Mühlhäuser—1889, str. 179. Chemik Polski 1906—Wł. Leppert, Nr. 38, str. 673.
- ²⁾ Dr. H. Caro. B. B. 1893. Entwicklung der Theerfarben Industrie
- ³⁾ Progrès de l'Industrie des M-res C-te artificielles par A. Würtz—1876.
- ⁴⁾ Rapports du Jury International. Matières Colorantes par A. W. Hofmann, Georges de Laire et Charles Girard. Paris, 1867.
- ⁵⁾ Progrès de l'Industrie des M-res C-tes-A. Würtz— 1876. Fol. 95.
- ⁶⁾ Chem. Technologie d. Gespinnstfasern r. Dr. George von Georgievies. II Th. Fol. 164.
- ⁷⁾ Progrès de l'Industrie des M-res C-tes artificielles par A. Würtz 1876 r. Fol. 108
- ⁸⁾ Progrès de l'Industrie des M-res C-tes artificielles par A. Würtz—1867.
- ⁹⁾ B. B. 1868.
- ¹⁰⁾ B. B. 1903, str. 3410, 3427. D. R. P. Nr. 129845, B. A. S. F.
- ¹¹⁾ B. B. 4, 457.
- ¹²⁾ B. B. 4, 658.
- ¹³⁾ B. B. 7, 1743.
- ¹⁴⁾ B. B. 1905, str. 3516.

¹⁵⁾ B. B. 10, 350, 654, 1509,

¹⁶⁾ Entwicklung der Theerfarben Industrie v. Dr. H. Caro 1893.

¹⁷⁾ B. B. 12, 930. Journl. Soc. Chim. Ind. 1882, 255.

¹⁸⁾ B. B. 16, 2204—1883

(część III)*

Teksty z Chemika Polskiego wybrał,
z zachowaniem oryginalnej pisowni

Włodzimierz Dominikowski

***(część I i II ukazała się w nr. nr. 15. i 16. Informatora Chemika Kolorysty)**

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

Lucyna Bilińska

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

Stanisław Ledakowicz

Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka

Streszczenie

Procesy chemicznej obróbki tekstyliów wymagają użycia szerokiej palety środków chemicznych sięgającej niekiedy kilkuset produktów handlowych. Substancjami wprowadzanymi do kąpieli barwiarskich są głównie: barwniki, chlorek sodu, wodorotlenek sodu, detergenty i inne nieorganiczne i organiczne środki pomocnicze. Stąd ścieki włókiennicze z barwiarni wyróżnia wysokie zabarwienie, pH i zasolenie. Ponadto charakteryzuje je wysoki współczynnik ChZT, przy niewspółmiernie niskim współczynniku BZT, co powoduje, że ścieki te są mało podatne na procesy biologicznego oczyszczania.

Jednym ze sposobów, którym skutecznie można oczyszczać ścieki po procesach barwienia jest zastosowanie metod pogłębianego utleniania, tzw. AOP (z ang. *Advanced Oxidation Processes*). Pod pojęciem AOP rozumiemy techniki oczyszczania ścieków, których istotą jest wytwarzanie się rodników hydroksylowych $\text{HO}^\bullet$. Dzięki wysokiemu potencjałowi utleniania rodników hydroksylowych możliwy jest rozkład trudnodegradowalnych substancji zawartych w ściekach oraz

poprawa stosunku współczynnika BZT do ChZT (Zarzycki, praca zbiorowa, 2002).

Większość doniesień o zastosowaniu AOP do oczyszczania ścieków włókienniczych dotyczy badań laboratoryjnych. W ostatnim czasie jednak zagadnieniem tym zainteresował się niemiecki producent maszyn włókienniczych – firma Thies, który postanowił wprowadzić na rynek wielkogabarytowe urządzenie do ozonowania ścieków. Urządzenie to będzie miało swoją premierę podczas tegorocznych targów ITMA – the International Exhibition of Textile Machinery w Barcelonie. W chwili obecnej jedyne tego typu urządzenie znajduje się w Polsce, w Zakładzie Włókienniczym „Biliński” Sp.j., gdzie poddawane jest testom technologicznym w skali przemysłowej.

W publikacji próbowano wykazać zasadność użycia niektórych metod pogłębianego utleniania do odbarwiania ścieków po procesie barwienia. Dokonano przeglądu literatury związanej z dotychczasowymi badaniami dotyczącymi odbarwiania ścieków włókienniczych metodami AOP. Przeprowadzono także

krótką charakterystykę właściwości ścieków włókienniczych.

1. Wstęp

Zakład Włókienniczy „Biliński” Sp.j. z siedzibą w Konstantynowie Łódzkim już od blisko dwudziestu lat nieprzerwanej działalności podtrzymuje tradycje włókiennicze w okręgu łódzkim. Powstała w 1991 roku firma założona przez Waldemara Bilińskiego dysponowała początkowo jedną barwiarką ciśnieniową, kilkanaście barwiarek pasmowymi, jedną suszarką, kalandrem marki Textima i zatrudniała tylko 8 pracowników. Obecnie jest to jeden z najnowocześniejszych zakładów zajmujących się barwieniem i wykańczaniem tekstyliów w Europie zatrudniający ponad 180 osób. Wyposażenie parku maszynowego w najnowocześniejsze urządzenia to dla właścicieli ZW „Biliński” jeden z kluczowych celów wpisujących się w strategię firmy. Wystarczy wspomnieć, iż zakład jako pierwsza firma w skali globalnej dysponował m.in. urządzeniem laboratoryjnym „Multifastest” i „Dosorama” firmy „Technorama, innowacyjną barwiarką MCS Universal oraz MCS Italica, czy tumblerem Airo 24 firmy Biancalani.

W ostatnich latach w sektorze przedsiębiorstw prywatnych obok rozwiązań technologicznych co raz większego znaczenia nabiera także zagadnienie ochrony środowiska. Wśród firm inwestujących w rozwiązania proekologiczne jest Zakład Włókienniczy „Biliński”. Właściciele ZW „Biliński” postanowili pójść o krok dalej i rozszerzyć misję ich firmy o działalność na rzecz szeroko pojętej ochro-

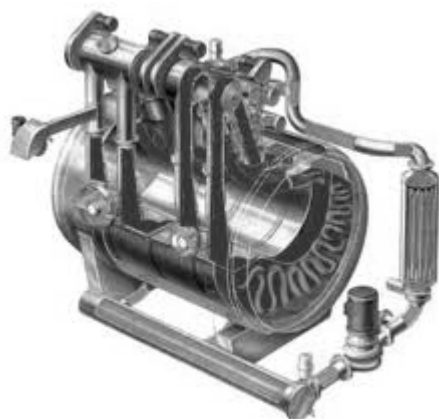
ny środowiska spełniając tym samym założenia polityki zrównoważonego rozwoju nakreślonego przez ustawodawstwo UE. Stąd projekt realizowany w ramach współpracy z Wydziałem Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska Politechniki Łódzkiej dotyczący kompleksowego oczyszczania i zawracania do procesów technologicznych wybranych strumieni ścieków generowanych podczas barwienia tekstyliów. Częścią projektu jest przeprowadzenie badań technologicznych urządzenia do ozonowania firmy Thies. Finalnym efektem tych działań będzie opracowanie najbardziej odpowiednich metod oczyszczania ścieków farbiarskich i zaimplementowanie ich w przemyśle. Podjęte w ramach projektu działania są próbą realizowania założeń określonych w materiałach referencyjnych: Reference Document on Best Available Techniques for the Textiles Industry – TXT oraz Best Environmental Practice for Wet Processes in the Textile Processing Industry – BEP. Wymienione dokumenty są rozszerzeniem najważniejszego aktu prawnego w Unii Europejskiej dotyczącego ochrony środowiska – Dyrektywy 96/61/WE, tzw. Dyrektywy IPPC (ang. *Integrated Pollution Prevention and Control*).

2. Charakterystyka ścieków włókienniczych

Nie bez przyczyny polskie ustawodawstwo określa przemysł włókienniczy jako wodochłonny. Procesy chemicznej obróbki włókna wymagają użycia ogromnych ilości wody. Jeżeli założymy średnią objętość ma-

szyn do barwienia okresowego na poziomie 2000 – 6500 litrów, weźmiemy pod uwagę ilość napełnień (kąpieli) maszyny podczas trwania jednego procesu barwienia, to po uwzględnieniu ilości maszyn dla zakładu takiego jak ZW „Biliński”, pracującego w systemie trózmianowym, 24 godz./ dobę, otrzymu-

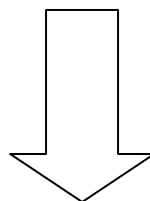
jemy zawrotną ilość generowanych ścieków wahającą się między: 2400 – 5200 m³/ dobę (rys. 1.). Dlatego zasadne jest minimalizowanie tej ilości ścieków poprzez oczyszczanie przynajmniej ich części i próbę powtórnego wykorzystania w procesach produkcji.



**Liczba kąpieli
7 – 10 kąpieli**

Bielenie
Płukanie
Kwaszenie
Barwienie
Kwaszenie
Pranie I
Pranie II
Pranie III
Płukanie
Zmiękczenie
Proces barwienia
barwnikami reak-
tywnymi

**Liczba maszyn -
40**



**2400 – 5200
m³/ dobę**

Rys. 1. Ilość ścieków generowanych w przemyśle włókienniczym, opracowanie własne.

Ponadto należy też uwzględnić fakt, iż ścieki przemysłu włókienniczego są obciążone szeregiem substancji chemicznych (tab.1.), których użycie jest niezbędne w procesach technologicznych wykańczania tekstyliów. Pozostałości barwników, detergentów, nieorganicznych i organicznych środków pomocni-

czych sprawiają, iż ścieki włókiennicze z barwiarni wyróżnia intensywne zabarwienie, pH i zasolenie. Ponadto charakteryzuje je wysoki współczynnik ChZT, przy niewspółmiernie niskim współczynniku BZT, co powoduje, że ścieki te są mało podatne na procesy biologicznego oczyszczania.

Tab.1. Ładunek zanieczyszczeń wnoszony w kąpielach barwiarskich, na podstawie: Allegre (2006) i in., Eija (2000), Karcher (2002), Mielicki (1991), Miłuka i in. (2003), informacja producentów środków pomocniczych dla włókiennictwa i barwników

Intensywność wybarwienia	Jasny odcień	Średni odcień	Ciemny odcień
Barwniki g/kg tekstyliów	0,5 – 4	5 – 30	30 – 80
Organiczne środki pomocnicze g/kg tekstyliów	0 – 30	0 – 30	0 – 35
Elektrolit NaCl, Na ₂ SO ₄ g/kg tekstyliów	90 – 400	600 – 700	800 – 1500
Nieorganiczne środki pomocnicze g/kg tekstyliów	50 – 250	30 – 150	30 – 150

Szczególnie uciążliwe pod względem podatności na biologiczne oczyszczanie są ścieki pochodzące z procesu barwienia wyrobów z włókien celulozowych barwnikami reaktywnymi. Ten stan rzeczy jest spowodowany stosowaniem w tych procesach:

- związków chemicznych stwarzających silnie zasadowe pH,
- chlorku bądź siarczanu sodu,
- niskim stopniem przereagowania samych barwników reaktywnych z włóknem.

Jest to problem o tyle istotny, iż obecnie w wielu barwiarniach stosuje się głównie barwniki reaktywne.

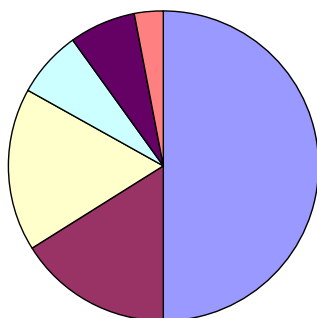
Grupa barwników reaktywnych posiada szereg zalet wśród, których należy wymienić:

- pełna gama kolorystyczna w żywych odcieniach,
- trwałe związanie z włóknem poprzez wiązanie kowalencyjne,

- dobre odporności wybarwień,
- stosunkowo łatwa synteza – większość to barwniki azowe, otrzymywane w reakcji dwuazowania i sprzęgania (Czajkowski, 2006).

Dlatego też są one chętnie wykorzystywane w procesach barwienia wyrobów z włókien celulozowych. Nahed i in. (2010) oszacowali procentowy udział wybarwień wykonanych za pomocą barwników reaktywnych na 50% w stosunku do wybarwień uzyskanych innymi grupami barwników przeznaczonych do barwienia tego typu surowca (rys. 2.). Natomiast roczna produkcja tego asortymentu barwników została oceniona przez Czajkowskiego (2006) na 180 000 ton w 2000 oraz na 120 – 140 000 ton w 2007 przez Constapela (2009).

- 50% reaktywne
- 16% bezpośrednie
- 17% kadziowe
- 7% siarkowe
- 7% indygo
- 3% lodowe



Rys. 2. Procentowy udział barwników wykorzystywanych do barwienia włókien celulozowych, wg. Nahed i in. (2010)

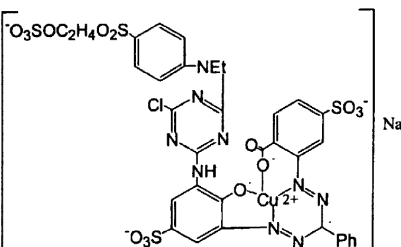
Dlatego też w niniejszej publikacji postanowiono przybliżyć rzeczywiste obciążenie środowiska wywołwane przez wprowadzanie do ścieków pozostałości barwników reaktywnych po barwieniu, co poparte zostało wynikami badań.

3. Ocena ładunku zanieczyszczeń wprowadzanego do ścieków po procesie barwienia reaktywnego

Jako obiekt badań została wytypowana grupa barwników reaktywnych Synozol koreańskiego producenta firmy KISCO Kyung-In Synthetic Corporation. Selekcja została dokonana w oparciu o fakt stosowania tych barwników w praktyce przemysłowej oraz z uwagi na możliwość porównania właściwości barwników starej grupy asortymentowej – Synozol K i nowej – Synozol HB. Charakterystyka badanych barwników została przedstawiona w tabeli 2.

Tab. 2. Charakterystyka barwników Synozol K i Synozol HB

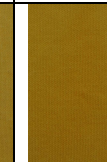
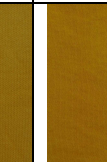
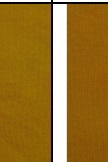
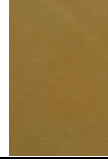
Nazwa handlowa	struktura	Charakterystyka
Synozol Yellow KHL		C.I. Reactive Yellow 145 CAS No. 93050-80-7 Bud.: azowy, dwufunkcyjny Zast.: trójka b-ków reaktywnych do barwienia włókien celulozowych, 60°C Producent: KISCO Kyung-In Synthetic Corporation
Synozol Red K-3BS 150		C.I. Reactive Red 195 CAS No. 93050-79-4 Bud.: azowy, dwufunkcyjny Zast.: trójka b-ków reaktywnych do barwienia włókien celulozowych, 60°C Producent: KISCO Kyung-In Synthetic Corporation

Synozol Blue KBR		C.I. Reactive Blue 221 CAS No. 93051-41-3 Bud.: reakt. na bazie kompleksu Zast.: trójka b-ków reaktywnych do barwienia włókien celulozowych, 60°C Producent: KISCO Kyung-In Synthetic Corporation
Synozol Yellow HB	niejawna	Producent: KISCO Kyung-In Synthetic Corporation Zast.: trójka b-ków reaktywnych do barwienia włókien celulozowych, 60°C
Synozol Red HB	niejawna	
Synozol Navy Blue HB	niejawna	

W celu określenia ładunku zanieczyszczeń, wprowadzanego do ścieków po procesie barwienia reaktywnego, wykonano wybarwienia laboratoryjne o intensywnościach: 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. Przygotowanie rozтворów barwników, środków pomocniczych oraz kąpieli barwiarnej wykonano za pomocą urządzenia Dosorama. Wybarwienia wyko-

nano 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. Wszystkie badania zostały przeprowadzone w laboratorium Zakładu Włókienniczego „Biliński”.

Tab. 3. Stężenie barwników: YKHL i YHB pozostające w kąpielach po procesie barwienia

Głębokość wybarwienia		0,2%	0,4%	0,6%	1,0%	1,5%	3,0%	5,0%
Próby wybarwień	Synozol Yellow KHL							
	Synozol Yellow HB							

	Synozol Red K-3BS 150							
	Synozol Red HB							
	Synozol Blue KBR							
	Synozol NavyBlue HB							
Początkowe stężenie b-ka w kąpiel C_p , mg/l		170 113*	330 220*	500 333*	830 553*	1250 833*	2500 1666*	4170 2780*
końcowe stęż. b-ka w kąpiel C_k , mg/l	Synozol Yellow KHL	7	15	24	44	70	170	368
	Synozol Yellow HB	13	25	37	63	100	240	525
końcowe stęż. b-ka w kąpiel C_k , mg/l	Synozol Red K-3BS 150	11	25	36	144	195	372	648
	Synozol Red HB	13	25	40	61	102	198	330
końcowe stęż. b-ka w kąpiel C_k , mg/l	Synozol Blue KBR	9	21	32	57	78	165	253
	Synozol Navy Blue HB	19	40	58	76	133	271	485

* wartości dla Synozol Red K-3BS 150

Na podstawie przeprowadzonych badań ładunek zanieczyszczeń związanych z użyciem barwników reaktywnych określono średnio na około 200 mg/dm^3 . 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 (rzadko, bądź jedynie dla czerni).

Zaobserwowano, że stopień wyczerpania barwnika z kąpieli, a tym samym ilość wnoszonego zanieczyszczenia, jest cechą charakterystyczną dla danego barwnika, a nie grupy barwników. Najniższy stopień związania z włóknem wykazał barwnik Synozol Red K3-BS 150 – C.I. Reactive Red 195, a najwyższy z kolei Synozol Blue KBR - C.I. Reactive Blue 221.

Ścieki po procesie barwienia charakteryzują się obecnością soli (NaCl bądź Na_2SO_4) oraz organicznych i nieorganicznych środków pomocniczych. Substancje te pozostają w ściekach w stężeniu bliskim stężeniu początkowemu (część osadza się na wyrobie włókienniczym), gdyż nie zużywają się one, a jedynie wytwarzają warunki odpowiednie do przebiegu procesu barwienia. Ilości tych substancji jakie zostają wprowadzone do kąpieli barwiarskich podane zostały w tabeli 1.

Przedstawione dane, charakteryzujące ścieki po procesie barwienia, pozwalają sądzić, iż są one słabo podatne na oczyszczanie metodami biologicznymi. Z tego względu zasadne jest poszukiwanie alternatywnych sposobów ich oczyszczania, np. przy

wykorzystaniu metod AOP.

Wysoka zawartości chlorku sodu w ściekach po procesie barwienia predestynuje je do zastosowania ich po odbarwieniu jako źródło solanki do powtórnego wykorzystania w procesach produkcji.

4. Wykorzystanie niektórych metod AOP do oczyszczania ścieków włókienniczych

Rodnik hydroksylowy jest indywiduum chemicznym, które charakteryzuje jeden z najwyższych potencjałów utleniających w przyrodzie ($\text{HO}^\bullet$ – 2,81V, O_3 – 2,07V, O_2 – 1,23V). Cecha ta jest wykorzystywana w metodach pogłębionego utleniania tzw. AOP (z ang. *Advanced Oxidation Processes*). Istotą tych metod jest bowiem wytwarzanie rodników hydroksylowych $\text{HO}^\bullet$. Z tego właśnie względu metody te znajdują zastosowanie do oczyszczania ścieków zawierających trudno-degradowalne substancje tj. farby, żywyce, biocydy, chlorowcopochodne organiczne, oleje mineralne, barwniki, siarczki, fenole, etery, aminy i wiele innych. 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:

- o $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$,
 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$,
- o $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$,
 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$,
- o O_3/γ , $\text{H}_2\text{O}_2/\gamma$, Cl_2/γ (Perkowski, Zarzycki, praca zbiorowa, 2005; Zarzycki, praca zbiorowa, 2002).

Ze względu na zawartość w ściekach włókienniczych wielu trudno biodegradowalnych substancji chemicznych przeprowadzono wiele badań dotyczących zastosowania metod AOP do dekoloryzacji, czy oczyszczania tych ścieków. Istnieje więc wiele doniesień literaturowych odnoszących się do tego zagadnienia.

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, Behnadjady i in. (2007), Wang (2008 b.) – barwniki kwasowe, Xu (2008) i in., Kusić i in. (2007) – barwniki reaktywne, Nilesh 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 in. (2008) - barwniki bezpośrednie, Riga i in. (2007), Arslan-Alaton

i in. (2009) – barwniki reaktywne, Dong i in. (2007) – barwniki bezpośrednie, 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 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 badali 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 najnowszych doniesień literaturowych dotyczących zastosowania metod AOP do oczyszczania głównie roztwo-

rów barwników i detergentów autorom niniejszej publikacji 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), Somen-si (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.

Na podstawie przeprowadzonego przeglądu najnowszych doniesień literaturowych można stwierdzić, iż:

- większość badań dotyczyła odbarwiania roztworów barwników,
- wszystkie stosowane metody zaawansowanego utleniania pozwoliły przynajmniej na ponad 90% redukcji zabarwienia i ponad 60% redukcji ChZT,
- nieliczne publikacje dotyczyły wpływu soli na odbarwianie roztworów barwników,
- największe badane stężenie soli wynosiło 15 g/l,
- wszystkie prowadzone dotychczas badania potwierdzają inhibujący wpływ soli na reakcję odbarwiania roztworów barwników,
- nieliczne publikacje dotyczyły wykorzystania AOP do rozkładu SPC – środków powierzchniowoczących,

- niewiele publikacji dotyczyło wpływu SPC na rozkład roztworów barwników metodami AOP.

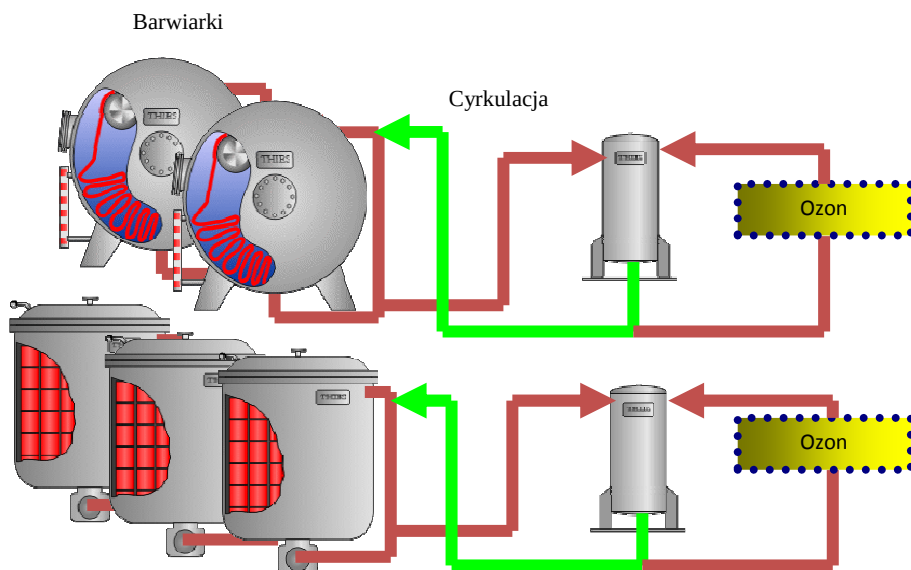
Jednoznacznie wykazana została skuteczność metod AOP do odbarwiania głównie roztworów barwników. Dlatego też jest uzasadnione prowadzenie dalszych badań w celu dokładniejszego ustalenia mechanizmu rozkładu barwników wykorzystując metody AOP. Badania te należy przeprowadzić dla symulowanych mieszanin zawierających oprócz barwników: chlorek sodu, siarczany sodu oraz środki powierzchniowoczączne, gdyż te właśnie substancje występują w rzeczywistych ściekach po procesach barwienia. Następnie analogiczne badania powinny być przeprowadzone dla ścieków rzeczywistych, a rezultaty badań przeniesione do praktyki przemysłowej.

5. Zastosowanie ozonu do odbarwiania ścieków po procesach CHOW w warunkach przemysłowych – instalacja firmy Thies

Dzięki silnie utleniającym właściwościom ozonu oraz produktów jego rozpadu w środowisku wodnym znajduje on już od dawna zastosowanie w przemyśle. Ozon jest używany między innymi do uzdatniania wody pitnej, wody basenowej, oczyszczania ścieków, w przetwórstwie żywności, w medycynie; rzadziej - ze względu na wysokie koszty - do bielenia masy papierniczej. Wykorzystanie ozonu w celu oczyszczania ścieków włókienniczych nie jest pomysłem nowym. Instalacje

ozonowania stosowano w zakładach włókienniczych już w latach 70.-tych wieku w Japonii, później także we Włoszech, czy Wielkiej Brytanii, głównie jako wspomaganie ogólnego systemu oczyszczania ścieków, (Perkowski,

Zarzycki, praca zbiorowa, 2005; Zarzycki, praca zbiorowa, 2002). Obecnie nad wykorzystaniem ozonu w praktyce przemysłu włókienniczego pracują konstruktorzy niemieckiego producenta maszyn – firmy Thies.



Rys 3. Ozonowanie – schemat poglądowy instalacji firmy Thies, (materiały informacyjne producenta)

Ogólną ideą twórców instalacji do ozonowania ścieków firmy Thies była ciągła praca urządzenia pozwalająca na podczyszczanie wody poprocesowej w trakcie pracy maszyn barwiących (rys. 3). Działanie urządzenia odbywa się równolegle z pracą maszyn barwiących. Po zakończeniu danego etapu obróbki na barwiarce kąpiel barwarska stopniowo (porcjami) przepompowywana zostaje do zbiorników instalacji ozonowej R1 lub R2, (rys. 4). W zbiornikach reakcyjnych następuje odbarwienie ścieków za pomocą ozonu, który wprowadzany jest z generatora ozonu. Po oczyszczeniu, czyli uzyskaniu za-

łożonego stopnia redukcji barwy woda jest zawracana do następnego etapu procesu barwienia na barwiarkę.

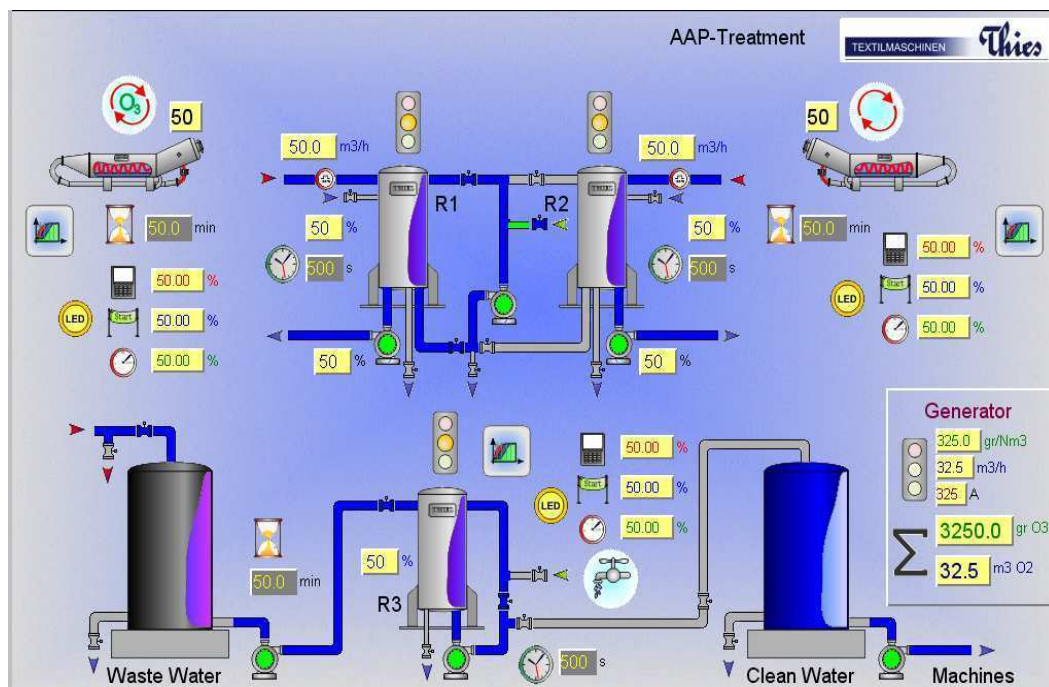
Dzięki pracy instalacji woda użyta jako kąpiel barwiąca może zostać użyta ponownie podczas barwienia jako kąpiel płuczająca, przez co można uzyskać 10% oszczędności wody na jednym procesie technologicznym każdorazowo.

Instalacja została zaprojektowana w ten sposób by jej praca zsynchronizowana była z pracą maszyn barwiących firmy Thies. Sterowanie instalacją i maszynami barwiącymi oparte jest na sterownikach firmy Setex.

Łączna objętość kolumn reakcyjnych wynosi 25 m^3 . Instalacja wyposażona została w generator ozonu o wydajności $2,5 \text{ kg O}_3/\text{godz.}$ Urządzenie posiada system ciągłego monitorowania parametrów procesu ozonowania, spektrofotometryczny czujnik pomiaru barwy oraz system kontroli rozkładu ozonu resztkowego. Absorpcja ozonu w fazie ciekłej w ściekach, ze względu na duży opór wnikania masy, jest realizowana na iniektorze.

W ramach projektu wykonywanego przy współpracy z Wydziałem Inżynierii Pro-

cesowej i Ochrony Środowiska PŁ pracownicy Zakładu Włókienniczego „Biliński” prowadzą testy technologiczne instalacji pod względem optymalizacji warunków jej pracy. Najważniejsze mogą okazać się badania związane z ozonowaniem wybranych strumieni ścieków celem pozyskania solanki, do czego przewidziane zostało zastosowanie reaktora R3, połączonego z pomocniczymi zbiornikami buforującymi (rys. 4).



Rys. 4. Interfejs programu sterującego instalacji do ozonowania firmy Thies (materiały informacyjne producenta)

Instalacja ta jest pierwszym tego typu urządzeniem pracującym w zakładzie chemicznej obróbki tekstyliów w skali światowej. Obecnie znajduje się ona w fazie testów przemysłowych,

a jej premiera i wprowadzenie na rynek odbędzie się we wrześniu bieżącego roku podczas targów ITMA (the International Exhibition of Textile Machinery) w Barcelonie

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
- Arslan Alaton Idil, Akme Mehmet Balcioglu Isil, Bahnamann Detlef W., Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O₃,
- H₂O₂/UV-C and TiO₂/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, Gursay 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 , Paivi Talvenmaa, Environmental profile of textile wet processing in Finland, *Journal of Cleaner Production* 8 (2000) 143–154
- Elmorsi Taha M., Riyad Yasser M., Mohamed Zein Hom 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 waste-

- water: 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
- Koch M. i in., Ozonation of hydrolized Azo dye reactive yellow 84 (Cl), *Chemosphere* 46 (2002) 109–113
- 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 pogłębione utlenianie 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 Naukowe – Techniczne, W-wa 1991, ISBN 83-204-1249-8
- Mihułka M., Sójka-Ledadowicz 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
- Nahed S. E. Ahmed Reda M. El-Shishtawy, The use of new technologies in coloration of textile fibers, *J Mater Sci* (2010) 45:1143–1153
- Nilesh Tantak P., Sanjeev Chaudhari, Degradation of azo dyes by sequential Fenton's oxidation and aerobic biological treatment, *Journal of Hazardous Materials B136* (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 B131* (2006) 66–72
- Oguz Ensar, Keskinler Bulent, Comparison among O₃, PAC adsorption, O₃/HCO₃ – 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
- 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., Ntampeliotis 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
- 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
- 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
- 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) 1–7

Artykuł recenzowany

Odporności użytkowe wybarwień

Kazimierz Blas

Instytut Technologii Barwników i Polimerów Politechniki Łódzkiej

Pierwszym bodźcem, jaki odbieramy, patrząc na wyrób, jest jego barwa. Barwne wyroby przyciągają wzrok. Barwą nazywamy wrażenie powstające w umyśle wskutek działania promieniowania elektromagnetycznego o długości fali 400-700 nm, podrażniającego receptory znajdujące się w oku. Każdej barwie można przypisać następujące cechy psychofizyczne:

1. **Odcień barwy**, zwany kolorem, zależy od zakresu promieniowania wpadającego do oka. Barwy posiadające odcień nazywane są chromatycznymi (żółta, czerwona, zielona). Barwy nie mające odcienia (biała, czarna, szara) należą do barw achromatycznych.
2. **Jasność barwy** to uczucie jej udziału we wrażeniu barwnym uzyskanym przez zmieszanie tej barwy z barwą achromatyczną białą lub szarą o różnym zbliżeniu do czerni. Barwy achromatyczne biała, szara, czarna posiadają tylko jedną cechę psychofizyczną czyli jasność.
3. **Nasycenie barwy** to uczucie natężenia promieniowania elektromagnetycznego wpadającego do oka.

Praktycznie wszystkie wyroby przemysłu włókienniczego poddawane są procesom barwienia, drukowania i bielenia, w celu nadania im estetycznego wyglądu, który w powszechnym przekonaniu świadczy o jakości produktu.

Wyroby przemysłu włókienniczego wytwarzane są z włókien naturalnych (bawełna, wełna, jedwab naturalny), chemicznych (PA, PES, PAN, PP, wiskoza, jedwab octanowy) oraz włókien mieszanych np. poliestrowo-bawełnianych. Każdy rodzaj surowca włókienniczego wymaga zastosowania odpowiedniej klasy barwników np. włókna celulozowe barwi się barwnikami reaktywnymi, bezpośrednimi, kadziowymi, siarkowymi oraz azowymi tworzonymi na włóknie; włókna poliamidowe barwnikami kwasowymi, metalo-

kompleksowymi typu 1:2, zawieszinowymi. Istnieje szereg metod aplikacji tej samej klasy barwników na ten sam rodzaj włókna np. włókna poliestrowe można barwić metodą z przenośnikami, HT w temp. 130°C, Thermo-sol. Podczas procesów aplikacyjnych używa się różnych ilości barwników w stosunku do barwionych włókien, oraz różnorodnych środków pomocniczych, mających na celu poprawę efektywności barwienia oraz jakości wybarwionych wyrobów włókienniczych.

W celu uzyskania optymalnych odporności użytkowych wyroby włókiennicze w końcowym etapie ich produkcji poddaje się procesom prania i płukania. Dla usunięcia barwników osadzonych na powierzchni wybarwionych włókien poliestrowych stosuje się obróbkę oczyszczająco-redukującą. Do podstawowych właściwości użytkowych należą: odporności wybarwień na działanie wody, potu alkalicznego i kwaśnego, prania w temp. 40°C i 60°C, tarcia suchego i mokrego, odporności na działanie światła oraz odporności na sublimację dla wybarwień włókien poliestrowych barwnikami zawieszinowymi.

Właściwości użytkowe wybarwień zależą od stężenia barwnika na włóknie. Odporności mokre maleją ze wzrostem stężenia barwnika. Odporności na działanie światła rosną wraz ze wzrostem stężenia barwnika na włóknie. Dlatego też doświadczalnie ustalono intensywności wybarwień, przy których badania te powinny być prowadzone i oznaczono je symbolem 1/1. W większości przypadków wybarwienia różnymi barwnikami o takiej samej głębokości barwy wykazują takie same wartości minimum krzywych widmowych remisji, które wynoszą dla intensywności:

2/1	$R_{\min}=1,7\pm0,2$
1/1	$R_{\min}=3,0\pm0,3$
1/3	$R_{\min}=7,5\pm0,7$

Minimum wartości remisji $R_{\min}=3,0\pm0,3$ użykuje się po wprowadzeniu na wyrób włókienniczy 0,1-0,8% czystego barwnika. Wielkość

ta jest zależna od adsorbancji właściwej barwnika czyli budowy barwnika i jego powinowactwa do włókna oraz rodzaju barwionego włókna. Handlowe produkty są kompozycjami barwników, soli nieorganicznych, związków pomocniczych, związków organicznych pełniących role wypełniaczy jak np. dekstryna w barwnikach kwasowych do włókien poliamidowych. Istotny wpływ na odporności wybarwień odgrywa charakter wiązań i oddziaływań barwnika z włóknem.

Typy oddziaływań barwnika z włóknem

Wiązania kowalencyjne

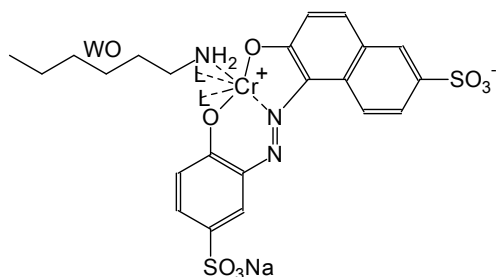
Wiązania kowalencyjne (chemiczne) powstają w procesach aplikacyjnych w wyniku reakcji układu reaktywnego barwnika z grupami funkcyjnymi włókna. W celulozie grupa hydroksylowa tworzy połączenia

eterowe, $-\text{N}=\text{C}-\text{O}-$ pseudoeterowe. W wełnie reagują grupy: aminowe (połączenia $-\text{C}-\text{N}-\text{C}-$ i $-\text{N}=\text{C}-\text{NH}-$), tiolowe i hydroksylowe.

W poliamidach wiązania kowalencyjne tworzą się między układem reaktywnym a grupą aminową. Wiązania kowalencyjne prawie zawsze odznaczają się bardzo dużą trwałością chemiczną.

Wiązania koordynacyjne

Podczas barwienia wełny barwnikami metalokompleksowymi typu 1:1 tworzą się wiązania koordynacyjne pomiędzy atomem metalu a grupami aminowymi wełny.



Dopiero w środowisku silnie kwaśnym pH~2,0 następuje zerwanie tego wiązania.

Wiązania i oddziaływania elektrostatyczne

Podczas barwienia wełny, jedwabiu naturalnego, włókien poliamidowych barwnikami anionowymi pomiędzy sprotonizowaną grupą aminową $-\text{NH}_3^+$ a zjonizowaną grupą

sulfonową $-\text{SO}_3^-$, tworzą się wiązania jonowe. Wiązania jonowe występują również pomiędzy grupami $-\text{CO}_2^-$, $-\text{SO}_3^-$ włókna polia-

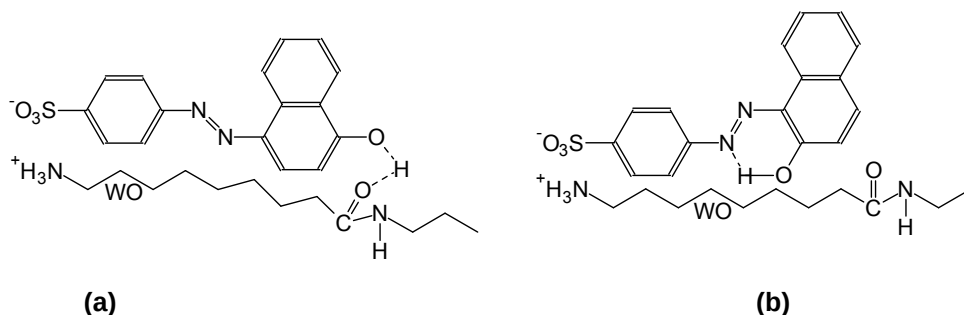
krylonitrylowego a barwnikami kationowymi lub też sprotonizowanymi grupami aminowymi barwników zasadowych. Ponadto praktycznie dla wszystkich grup barwników zaaplikowanych na włóknach obserwuje się oddziaływania elektrostatyczne typu dipol/dipol oraz dipol/indukowany dipol.

Oddziaływania van der Waalsa

Do opisu oddziaływań van der Waalsa służy m.in. model Leonarda – Jonesa. W modelu tym potencjał przyciągania jest odwrotnie proporcjonalny do 6 potęgi odległości między nimi (siły Londona), a odpychania - do 12 potęgi odległości między nimi (siły Leonarda – Jonesa). Obliczenia kwantowo-mechaniczne wykazały, że duże, chemicznie obojętne molekuly oddziałują na siebie. Duże płaskie cząsteczki barwników bezpośrednich, reaktywnych, leukozwiązków barwników mogą zbliżać się do krystalitów celulozy i oddziaływać z nimi za pomocą sił van der Waalsa. Oddziaływania tego typu odgrywają również istotną rolę podczas barwienia włókien hydrofobowych barwnikami zawieszinowymi.

Wiązania wodorowe

Istnieją pewne zależności między budową chemiczną barwników a zdolnością do tworzenia wiązań wodorowych pomiędzy barwnikiem a grupami aktywnymi włókien. Jako przykład podawany jest C.I. Acid Orange 20 (a) tworzący z grupami karbamidowymi wełny wiązanie wodorowe. Izomeryczny C.I. Acid Orange 7 (b) tworzy wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe.



Teoria wiązań wodorowych nie zawsze się sprawdza w przypadku barwników anionowych do włókien celulozowych. Jak wykazały badania Zollingera siły oddziaływań barwników z włóknami celulozowymi nie zależą tylko od wiązań wodorowych, mogących powstać pomiędzy barwnikiem a grupami hydroksylowymi włókien celulozowych, ale również od oddziaływań hydrofobowych oraz oddziaływań typu dipol/dipol.

Oddziaływania hydrofobowe

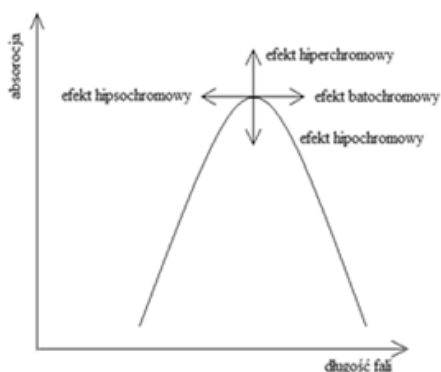
Oddziaływania hydrofobowe występują w związkach powierzchniowo czynnych, mydłach, gdzie części hydrofobowe oddziałują ze sobą, tworząc w wodzie micelle w myśl zasady, że podobne rozpuszcza się w podobnym. Również hydrofobowe części barwnika oddziałują z włóknami hydrofobowymi lub częściami hydrofobowymi innych cząsteczek barwnika, tworząc agregaty w wodzie i na barwionym włóknie. Oddziaływania hydrofobowe występują pomiędzy łańcuchami alkilowymi łańcucha a łańcuchami alkilowymi hydrofobowych włókien poliamidowych, poliestrowych, poliakrylonitrylowych i polipropylenowych.

Podsumowując, oddziaływania barwników z włóknem zwiększają się wraz ze wzrostem mas cząsteczkowych barwników z jednoczesnym wzrostem tendencji do agregacji tych związków w kąpielach barwiarских i na barwionym włóknie, co przyczynia się do osadzania się barwników na powierzchni włókien oraz nierównomiernych wybarwień.

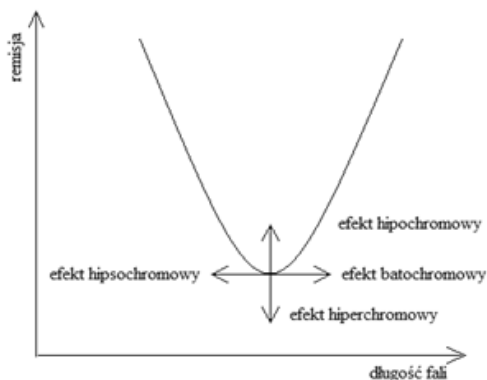
Badania odporności użytkowych wybarwień

Badania odporności użytkowych wybarwień przeprowadza się zgodnie z obowiązującymi normami: na pranie PN-EN ISO 105 C, przy czym kąpiel piorąca jest alkaliczna. Również podczas prania w warunkach domowych pH kąpeli wynosi od 9,5 do 10,5. Odporności wybarwień na działanie potu określa się zgodnie z normą PN-EN ISO 105 E. W skład potu wchodzi chlorowodorek L-histydyny $0,5 \text{ g/dm}^3$, chlorek sodowy 5 g/dm^3 oraz dla badań na pot alkaliczny fosforan disodowy ($\text{pH}=8,0$), a dla badań na pot kwaśny fosforan jednosodowy ($\text{pH}=5,5$). Ocenia się zmiany wybarwień tkaniny oraz zabrudzenia tkanin towarzyszących. Odporność wybarwień na sublimację przeprowadza się zgodnie z normą PN-EN ISO 105 P w temp. 150°C , 180°C , 210°C , określając również zmiany na wybarwionej tkaninie oraz stopień zabrudzenia tkanin towarzyszących. Odporności wybarwień na tarcie suche i mokre przeprowadza się zgodnie z normą PN-EN ISO-105 X 12, określając zmiany tkaniny barwionej oraz zabrudzenie towarzyszącej tkaniny bawełnianej. Odporności wybarwień na działanie światła przeprowadza się zgodnie z normą PN-EN ISO 105 B wobec niebieskiej skali jako wzorca.

W wyniku badań odporności wybarwień na wybarwionej tkaninie mogą występować zmiany barwy wynikające ze zmian długości promieniowania elektromagnetycznego oraz jego natężenia (rys. 1 i 2).



Rys. 1. Zmiany na wybarwionej tkaninie w układzie absorpcja-długość fali promieniowania elektromagnetycznego.



Rys. 2. Zmiany na wybarwionej tkaninie w układzie emisja-długość fali promieniowania elektromagnetycznego.

Wielkość tych zmian można określić przez pomiar parametrów barwy w układzie CIE Lab oraz obliczyć wartość liczbową zmian barwy (ΔE), korzystając ze wzoru:

$$\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2}$$

gdzie: **L** - oznacza współrzędną jasności,
a - oznacza wartość współrzędnej barwy na osi +a czerwień -a zieleń,
b - oznacza wartość współrzędnej barwy na osi +b żółcień, -b błękit,

W zależności od różnicy barwy (ΔE) pomiędzy obydwojma próbkami obserwuje się:

- $\Delta E < 1$** niezauważalną różnicę barw,
- $1 \leq \Delta E < 2$** bardzo małą różnicę barw, zauważalną tylko przez doświadczonego obserwatora,
- $2 \leq \Delta E < 3,5$** różnicę barw rozpoznawalną przez obserwatora,
- $3,5 \leq \Delta E < 5$** wyraźną różnicę barw,
- $\Delta E \geq 5$** bardzo dużą różnicę barw.

Do oceny zmian barwy służy również szara skala - norma PN-EN 105A 02 - składająca się z pięciu par szarych prostokątów, z których jeden jest takiej samej barwy o jasności $L=12 \pm 1$ przy iluminacji D_{65} , drugi prostokąt w pierwszej parze ma taką samą barwę (ocena 5). W drugiej parze różnica barwy ΔL wynosi 1,7 jednostki CIE Lab (ocena 4), w trzeciej $\Delta L=3,4$ jednostki CIE Lab

(ocena 3), w czwartej $\Delta L=6,8$ jednostki CIE Lab (ocena 2), a w piątej $\Delta L=13,6$ jednostki CIE Lab (ocena 1).

Do oceny stopnia zabrudzenia tkanin towarzyszących służy inna szara skala - norma PN-EN 105 A03 - składająca się również z pięciu par prostokątów, z których jeden jest biały o jasności 85. Drugi prostokąt w pierwszej parze jest również biały (ocena 5), w drugiej parze $L=80,5$ (ocena 4), w trzeciej $L=76$ (ocena 3), w czwartej $L=66,9$ (ocena 2) i w piątej $L=48,8$ (ocena 1).

Przyczyny niskich odporności użytkowych wybarwień

Desorpcja barwnika z wybarwionego wyrobu włókienniczego

Warunki badań dotyczących trwałości użytkowych wybarwień różnią się od parametrów procesów aplikacji barwników. W wyniku zmian zewnętrznych układ dąży do ustalenia nowego stanu równowagowego. Jako przyczyny desorpcji barwników z wybarwionych wyrobów włókienniczych należy wymienić:

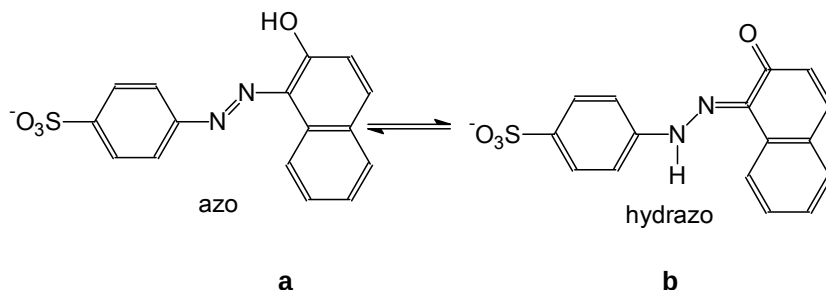
- zmianę stężenia elektrolitu w roztworze (odporność na wodę, pranie, pot kwaśny i alkaliczny),
- zmianę stężenia barwnika w roztworze i na włóknach towarzyszących,
- podwyższenie temperatury procesu np. odporność na sublimację barwników, zawieszinowych na włóknach poliestrowych,
- zmianę potencjału elektrokinetycznego

- ## Deagregacja i agregacja barwników na wybarwionym wyrobie włókienniczym

Podczas badań odporności użytkowych wybarwień mogą zachodzić procesy deagregacji barwników wewnątrz i na powierzchni barwionego wyrobu włókienniczego, co często obserwuje się jako wzrost intensywności i czystości wybarwień. Przeciwny efekt to agregacja barwników powodująca obniżenie intensywności wybarwień z jednoczesnym jego przytępieniem. Spowodowane to jest migracją barwników we włóknie.

Polaryzacja układów chromoforowych

Barwa związku organicznego w pewnym stopniu zależy od polarności rozpuszczalnika. Analogiczne zjawisko obserwuje się na włóknach. Zjawisko to tłumaczy się zmianą wewnętrznej struktury elektronowej cząsteczek barwnika. Wielkość przesunięcia bato-



Stan równowagowy pomiędzy obydwojma formami zależy od temperatury, hydrofobowości i polarności włókna. Na wełnie udział formy hydrazonowej jest wyższy niż na włóknach poliamidowych. Ma to związek z polarnością włókna. Podstawniki elektroakceptorowe w składniku czynnym powodują efekt hipsochromowy pasma hydrazonowego oraz efekt batochromowy pochodzący od pasma azowego.

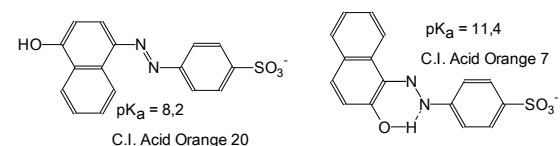
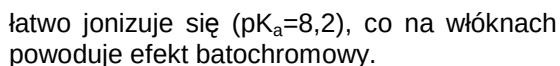
Jonizacja podstawników

Istotny wpływ na zmianę barwy w środowisku alkalicznym posiada miejsce położenia grupy hydroksylowej. Atom wodoru grupy hydroksylowej w C.I. Acid Orange 20

chromowego jest proporcjonalna do polarności włókna. Im bardziej polarne włókno tym większy efekt batochromowy. Wybarwienia azowymi barwnikami zawieszinowymi na bardziej polarnych włóknach poliamidowych wykazują efekt batochromowy w stosunku do wybarwień na włóknach poliestrowych. Obserwowane efekty barwne, batochromowe lub hipsochromowe występują jedynie jako przesunięcia krzywych absorpcji z zachowaniem ich kształtu, co oznacza, że polarność włókna wpływa tylko na inne rozmięszczenie π elektronów wewnątrz cząsteczki barwnika, bez modyfikacji jej budowy chemicznej.

Tautomeria azo-hydrazonowa barwników

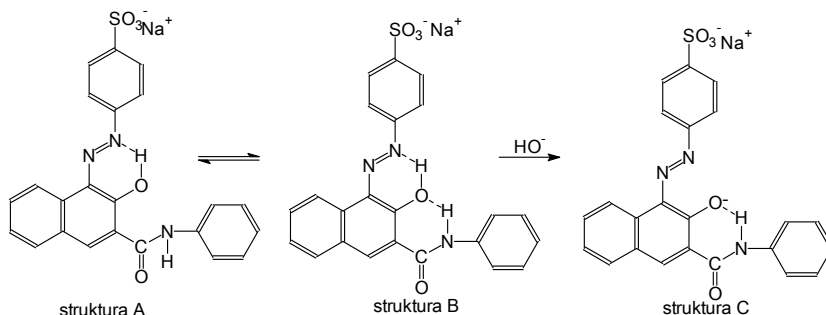
Barwniki azowe posiadające podstawniki hydroksylowe w pozycjach orto i para do wiązania azowego, występują w strukturach azowej (**a**) lub hydrazonowej (**b**), np. C.I. Acid Orange 7, które można opisać wzorami:



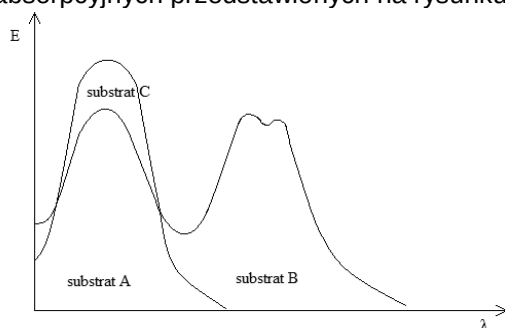
W C.I. Acid Orange 7 atom wodoru związany jest wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym. Znaczna różnica barwy, związana z jonizacją układu, występuje, gdy atom wodoru znajduje się w quazi aromatycznych pierścieniach. W środowisku alkalicznym następuje jonizacja układu, co objawia się bardzo dużym przesunięciem barwy. Podob-

nie w czerwieni kwasowej występują struktury tautometryczne A i B stabilizowane we-

wnątrząsteczkowymi wiązaniami wodorowymi.

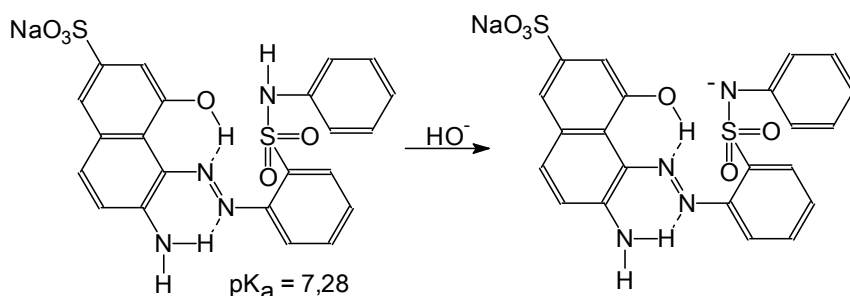


Sumaryczne widmo składa się z dwóch pasm absorpcyjnych przedstawionych na rysunku.



W środowisku alkalicznym przy pH powyżej 10, w wyniku jonizacji barwnika następuje zanik długofalowego pasma absorpcji z jednoczesnym wzrostem intensywności pasma krótkofalowego.

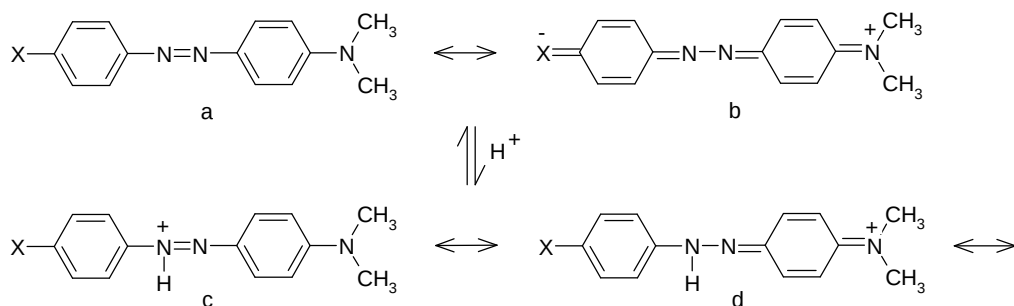
Również jonizacja innych podstawników, znajdujących się w pozycji orto i para do wiązania azowego, powoduje zmiany barwy np. jonizacja ugrupowania sulfonamidowego w czerwieni kwasowej. W wyniku jonizacji ugrupowania sulfonamidowego następuje batochromowe przesunięcie pasma absorpcji o 12 nm.



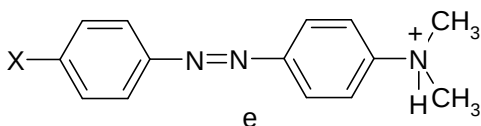
Halochromia

Halochromią nazywamy zjawisko powstawania lub pogłębiania barwy niektórych związków w czasie tworzenia się ich soli. Zjawisko to jest powszechnie znane wśród barwników azowych, w których pod wpływem kwasów następuje znaczne pogłębienie barwy np. Czerwień Kongo zmienia barwę od poma-

rańczowej ($\lambda_{\max}=497$ nm) do fioletowo-niebieskiej ($\lambda_{\max}=577$ nm). Fakt ten tłumaczy się przyłączeniem protonu do wiązania azowego oraz izomerią struktur granicznych soli tych związków. Zjawisko to jest niepożądane w barwnikach stosowanych w praktyce włókienniczej. Dla pochodnych N,N-dimetyloazobenzenu przedstawiono je na schemacie:



formy azoniowe



forma amoniowa

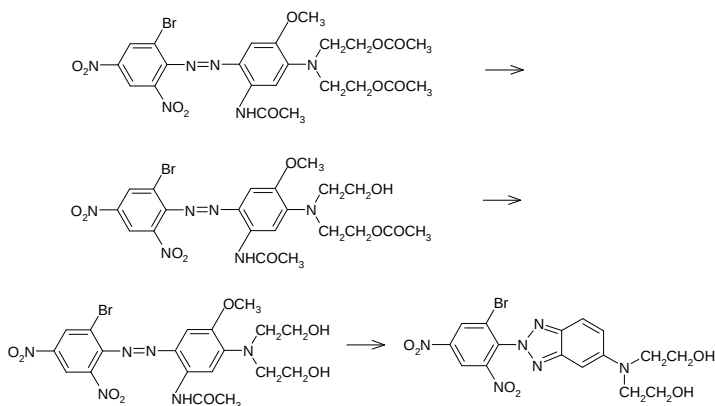
Wygenerowane pod wpływem kwasu struktury c i d, w których nie zachodzi rozdzielanie ładunków, są trwalsze aniżeli struktury a i b.

W solach tych barwników przeważa struktura d. Elektronoakceptorowe podstawniki X zwiększają udział struktury d. Ma to jednak niewielki wpływ na zmianę barwy soli barwników. Natomiast elektronodonorowe podstawniki X powodują w środowisku kwaśnym silne pogłębienie barwy, zwiększając udział struktury c. Udział formy amoniowej e jest niewielki i absorbuje ona promieniowanie poza układem widzialnym (320-360 nm). Forma azoniowa absorbuje promieniowanie przy znacznie większej długości fali niż wyjściowy barwnik, a jej pasmo absorpcji jest wąskie i intensywne.

Reakcje chemiczne zachodzące w barwnikach zaaplikowanych na wyrób włókienniczy

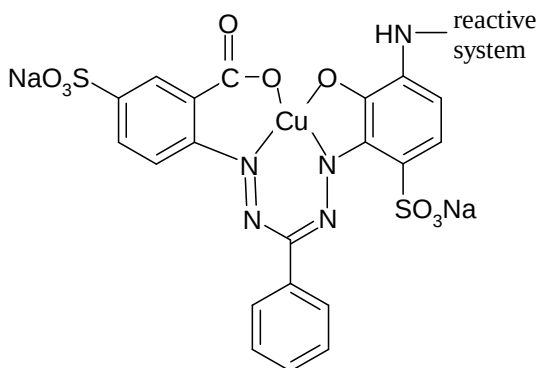
W barwnikach zaaplikowanych na włóknach podczas procesów aplikacyjnych i badań dotyczących trwałości użytkowych może zachodzić szereg reakcji chemicznych:

1. Hydroliza wiązań estrowych (barwniki zawieszinowe) lub pseudoestrowych (barwniki reaktywne) zachodzi zarówno w środowisku kwaśnym jak i zasadowym. W efekcie hydrolizy powstają produkty o innej barwie oraz innym powinowactwie do włókna. Można to zilustrować na przykładzie Granatu syntenowego P-BL (C.I. Disperse Blue 79:2)



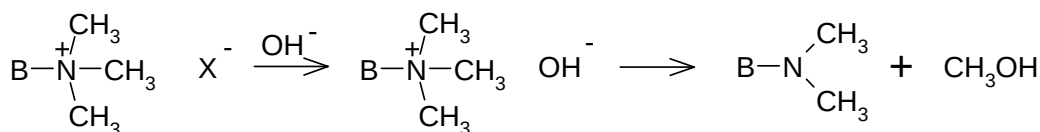
- Hydroliza wiązań eterowych i amido-
wych zachodzi głównie w środowisku
kwaśnym
- Rozpad kompleksów barwników.
Na ogół kompleksy barwników z me-
talami są stabilne w szerokim zakre-
sie pH.

Do niestabilnych trzeba zaliczyć kompleksy żelaza Fe^{+3} - praktycznie niestosowane w włókiennictwie oraz mało stabilne w środowisku kwaśnym formazanowe kompleksy miedzi Cu^{+2} .



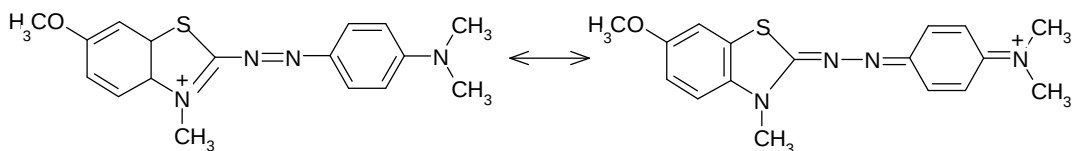
- Demetylowanie barwników kationo-
wych. Barwniki kationowe w wodnym
środowisku alkalicznym są nietrwałe.

Z czwartorzędowej reszty amoniowej
wydziela się alkohol i tworzy się ami-
na trzeciorzędowa.



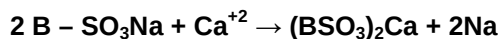
Reakcja ta powoduje duże zmiany
kolorystyczne w przypadku, gdy do-
datni ładunek jest umieszczony na

heteroatomie wchodzącym w skład
układu chromoforowego cząsteczki
np. C.I. Basic Blue 54.



- Zmiana ligandów w azowych miedziokompleksowych barwnikach 1:1.
W środowisku alkalicznym może dojść do częściowej zamiany ligandów w barwnikach miedziokompleksowych typu 1:1, co może objawiać się niewielkimi efektami kolorystycznymi.
- Tworzenie się laków w kąpielach barwarskich i na wybarwionych włóknach. Anionowe barwniki są solami

sodowymi, potasowymi rzadziej amonowymi kwasów arylosulfonowych i arylokarboksylowych. W kąpielach barwarskich oraz na wybarwionych włóknach w obecności jonów metali Ca^{+2} , Mg^{+2} , Fe^{+2} , Fe^{+3} (twarda woda) zachodzą procesy lakowania czyli zamiany jonów, np.



Utworzone laki praktycznie nie rozpuszczają się w wodzie, zmniejszając swoje właściwości aplikacyjno-użytkowe, np. osadzają się na powierzchni włókien.

Odporności użytkowe wybarwień są zależne od bardzo wielu czynników, np. równocześnie może występować częściowa jonizacja jakiegoś ugrupowania z jednoczesną częściową deagregacją lub desorpcją barwnika. Wypadkową zachodzących procesów jest zmiana barwy wyrobu lub zabrudzenia tkanin towarzyszących.

Literatura

1. Zollinger H.: „Color Chemistry”, wyd. III, Wiley-VCH, Weinheim, 2003;
2. Hunger K.: „Industrial Dyes”, Wiley-VCH, Weinheim, 2003;

3. Gregory P.: High-Technology application of organic colorants. Plenum Press, New York, 1991;
4. Czajkowski W.: „Nowoczesne barwniki dla włókiennictwa”, Politechnika Łódzka, Łódź, 2006;
5. Stiepanow B. I.: „Podstawy chemii i technologii barwników organicznych” WNT, Warszawa, 1980;
6. Shore J.: „Colorants and auxiliaries”, Society of Dyers and Colourists, 1990.

Artykuł recenzowany

Seminarium firmy OLEA - POLSKA

Wojciech Michałowski

Firma OLEA - POLSKA zaprosiła reprezentantów około 30 barwiarni do łódzkiego hotelu „AGAT” na seminarium nt. „**Chemiczna obróbka wyrobów z włókien poliamidowych – począwszy od włókna do wyrobu finalnego**”. Seminarium, które odbyło się w dniach 19-20 maja, otworzył prezes Richard Tarwacki, przedstawiając cel spotkania. W seminarium wziął także udział Jacques Dabusschere reprezentujący firmę SUD CHIMIE COULEUR (SCC) z Tuluzy współpracującą w zakresie barwienia poliamidu z firmą OLEA.

Ponad 50. uczestników seminarium miało okazję wysłuchać wykładów poświęconych wytwarzaniu włókien poliamidowych i barwników wykorzystywanych do ich zabarwienia oraz instrumentalnym sposobom sporządzania receptur barwarskich. Wykłady wygłosili prelegenci z Politechniki Łódzkiej:

- prof. Tadeusz Wódka – „**Włókna poliamidowe: budowa i właściwości fizykochemiczne decydujące o ich przerobie w zakładach włókienniczych**”,

- dr Kazimierz Blus – „**Barwniki do poliamidów, ich właściwości i zastosowanie**”
- dr Bogumił Gajdzicki – „**Pomiar barwy i przygotowanie receptur barwarskich w oparciu o metody instrumentalne**”.

Organizatorem seminarium był technolog firmy OLEA - POLSKA mgr inż. Zenon Grabarczyk. Tematyka spotkania została przedstawiona w trzech blokach tematycznych:

1. „**Obróbka wstępna wyrobów z włókien poliamidowych**” – prelegent omówił rodzaje stabilizacji wstępnej dzianin i tkanin PA oraz procesu prania, który wbrew pozorom nie jest prosty ze względu na to, że wykończalnik na ogół nie zna historii wcześniejszego przerobu wyrobu poliamidowego. Samo włókno PA należy do „surowców wrednych” ze względu na nierównomierności strukturalne uzależnione od parametrów temperatury wytwarzania i rozciągu. Najtrudniej usuwalne z włókien są oleje mineralne nieznanego pochodzenia naniesione podczas awiważu, natłuszczania i podczas etapu dziania lub tkania. Również w przypadku łączenia z włóknami poliamido-

wymi włókien elastomerowych, zawierających znaczne ilości preparacji ułatwiających ich przerób, wprowadza się do układu bardzo trudno usuwalne oleje silikonowe. W związku z tym wyroby te wymagają często nawet trzykrotnego prania z zastosowaniem odpowiednich detergentów.

2. „Dobór barwników i fizykochemiczne aspekty procesu barwienia decydujące o jego poprawności”.

Aby zaprojektować właściwy przebieg procesu barwienia, sposób i użycie do tego celu odpowiednich barwników i środków musimy wyjść od pewnych warunków początkowych tj.: koloru i trwałości wybarwień jakie wyrób finalny będzie musiał spełniać oraz zrozumieć co dzieje się z włóknem i barwnikiem w trakcie procesu i jak możemy ingerować w proces, aby uzyskać równomierne wybarwienie o założonej głębokości.

Z tym problemem zmierzyła się firma SUD CHIME COULEUR (SCC). Prowadząc badania kinetyki barwienia, wykonano tysiące wybarwień i w ich wyniku wyselekcjonowano barwniki o zbliżonych krzywych wyciągania. Zastosowanie w procesie barwienia takich barwników, wraz z odpowiednim doбором środków pomocniczych, pozwoliło na dopracowanie technologii „barwienia udanego” (bez poprawek i powtarzalnego). Wykazano, że wprowadzenie tylko jednej poprawki podczas barwienia pochłania nawet 70% oczekiwanego zysku barwiarni. Zastosowanie dwu „dosadzek” powoduje całkowitą utratę zysku, co więcej, barwiarnia dopłaca do wydłużonego procesu. Powtarzanie nieudanych wybarwień prowadzi do spadku planowanych zysków do minus 375%.

Rezultatem prac badawczych firmy SCC jest opracowanie praktycznej zasady barwienia zastrzeżonej pod nazwą System ISONYL M. Wykład na ten temat – „System barwienia ISONYL – barwniki i ich kontrola jakości” – wygłosili Richard Tarwacki i Jacques Debusschere. Zasada ta polega na komponowaniu receptur barwiariskich w oparciu o bazowy barwnik podstawowy, który może być niuansowany przez barwniki indywidualne (jednorodnie chemicznie), przy czym wszystkie barwniki muszą mieć zgodne właściwości kinetyczne. Dzięki temu uzyskuje się wyjąt-

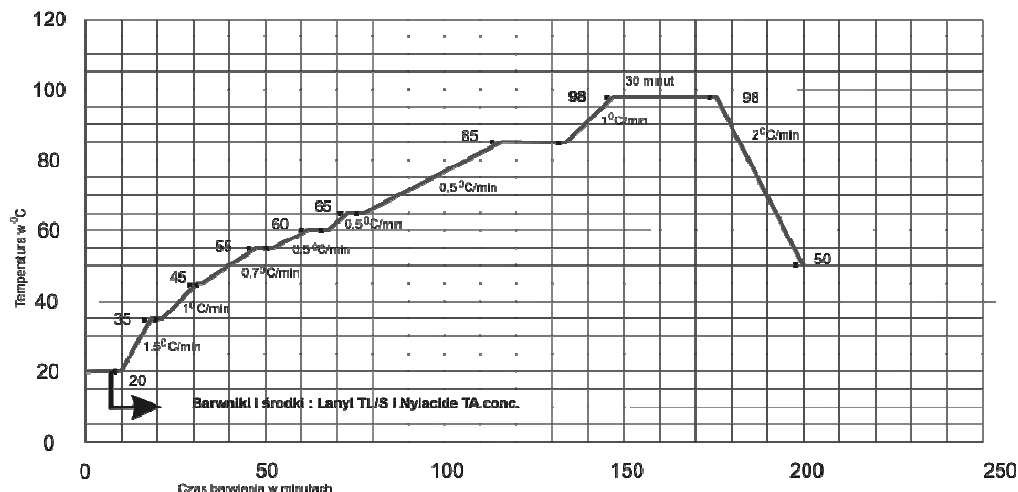
kowo dobrą powtarzalność kolorystyczną bez konieczności wprowadzania „dosadzek”. Jako barwniki bazowe dla wyrobów pończoszniczych z PA stosuje się: Brunat ISONYL M-G i dwie Szarzenie ISONYL M-G oraz ISONYL M-2R. Jako barwniki do niuansowania wykorzystuje się dwie żółcień, czerwień i dwa błękity. Opracowany system dla różnych klas barwników do PA pozwala na realizację wybarwień w sposób powtarzalny w kolorach trudnych (beż, szarzeń, khaki). W pończosznictwie barwienie obejmuje głównie brązy i szarzenie, które stanowią 90% zamówień. Dla wybarwień o dużej żywości koloru system nie ma zastosowania; są one realizowane sposobem tradycyjnym. Zależnie od rodzaju barwionych włókien i wymaganych odporności użytkowych stosuje się barwniki trzech następujących klas:

A. Barwniki do barwienia PA i wełny:

- ISONYL ME – dają najsłabsze trwałości wybarwień na czynniki mokre, ale posiadają wysokie powinowactwo do włókna (paleta obejmuje przeszło 10 barwników),
- ISONYL MP – barwniki kwasowe o wyższych odpornościach, zwłaszcza na folowanie, często używane do barwienia nici, tkanin i dzianin. Ciągłą na włókno synchronicznie i pokrywają zróżnicowanie struktury włókien PA,
- ISONYL MS – barwniki metalo-kompleksowe o dobrych odpornościach wybarwień na czynniki mokre i na tarcie,
- ISONYL ML – barwniki o wysokich odpornościach wybarwień na światło, przeznaczone do barwienia materiałów obciowych,
- ISONYL MT – barwniki o dobrej odporności wybarwień na światło i tarcie, predysponowane do wyrobów dywanowych.

Przykład procesu barwienia barwnikiem ISONYL przedstawiono na rys. 1., - do kąpieli zastosowano środek dyspergujący i piorący Lanyl TL oraz aktywator kwasowości (pH 7,5) Nylacide TA.

Isonyl - wełna i poliamid



Rys.1 .Barwienie mieszanki PA/wełna 20/80% barwnikami Isonyl z efektem „ton w ton” – np. dla skarpet.

Dodatkowo, w przypadku tendencji do wzajemnego blokowania barwników w kąpeli, można użyć Selisonyl MSN, który dodaje się albo na początku barwienia, albo na jego koniec (po zauważeniu blokowania), ale jednocześnie należy zastosować środowisko silnie kwaśne pH 3,5.

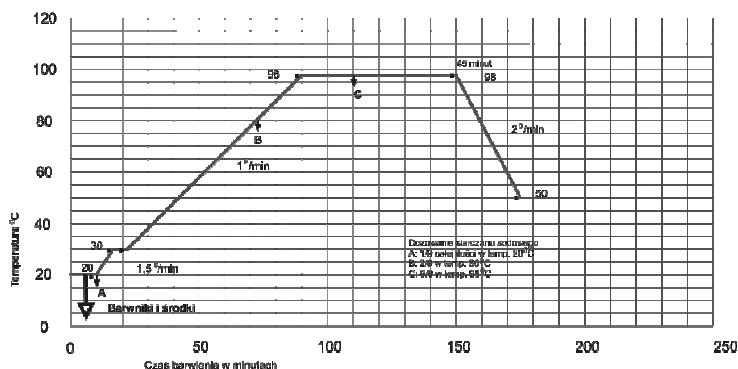
B. Barwniki do barwienia włókien celulozowych:

- ISOCELL M75 – są to barwniki bezpośrednie, światłotrwałe, nieco brudzące PA, ale barwią mie-

szankę celuloza/PA z efektem „ton w ton”. Wybarwienia można utrwalać za pomocą środków kationoczących. Paleta kolorów jest podobna do barwników ISONYL. Elektrolit należy dozować do kąpeli w trzech nierównych dawkach: 1/9, 2/9, 6/9.

Przykład procesu barwienia włókien celulozowych przedstawiono na rys. 2.

Isocell M75 - włókna celulozowe

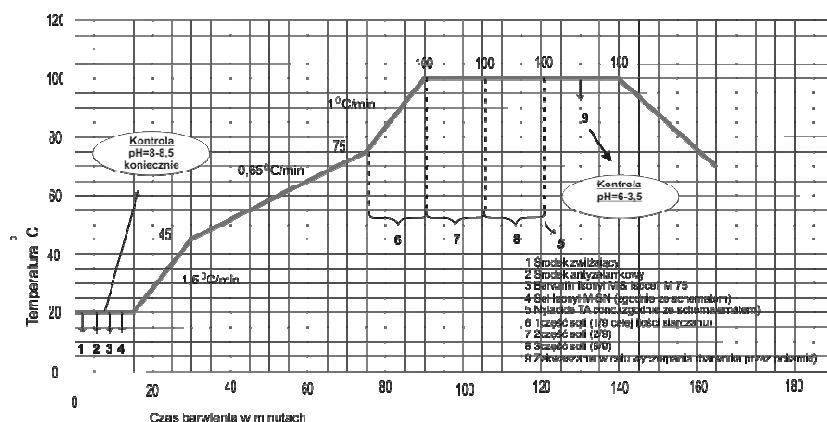


Rys. 2. Barwienie włókien celulozowych, sposób dozowania soli A(1/9), B(2/9), C(6/9).

Barwniki ISOCELL M75 w połączeniu z ISONYL mogą służyć do barwienia mieszanki celuloza/PA, ponieważ mają identyczne powinowactwo, zapewniając wybarwienie

„ton w ton”, o dobrych odpornościach wybarwień na światło (rys. 3).

Isonyl + Isocell M 75



Rys. 3. Barwienie mieszanki PA/celuloza

C. Barwniki do barwienia włókien poliestrowych:

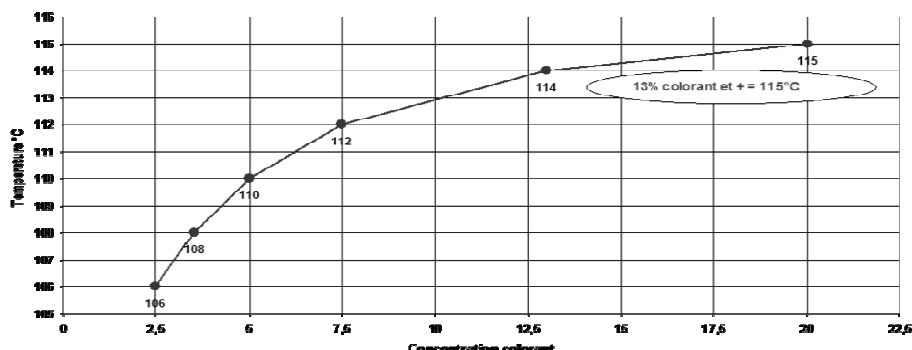
- ISOSPERSE MF-L – barwniki zawieszinowe do PES i jego mieszanek, zapewniające dobre odporności wy-

barwień na światło i dlatego zalecane do tkanin i dzianin obiciowych na tapicerki samochodowe (rys. 4.). Paleta obejmuje 10 barwników.



Isosperse « MF-L »

Mélange Polyester polyester micro-fibre (50/50). Température de teinture



Rys. 4. Barwienie mieszanki PES standard + mikrowłókno 50/50 barwnikami Isosperse MF-L, w temp. maksymalnej 115°C przy niewielkim dodatku przenośnika.

- ISOSPERSE WP – barwniki zawieszinowe przeznaczone do barwienia mieszanki PES z wełną, do której stosuje się barwniki ISONYL. Barwienie odbywa się w temperaturze maksymalnie 120°C. Uzyskuje się efekt wybarwienia „ton w ton”. Paleta obejmuje 8 kolorów pozwalających na uzyskanie takich efektów. Ważne w trakcie barwienia jest utrzymanie pH 4,5. Kąpiel zawiera, środek kwasotwórczy, przeciwzłamkowy oraz ochraniający wełnę.

Kolejną propozycją firmy są tzw. „bath” – czyli mieszanki barwników gwarantujące powtarzalność barwienia w długim okresie, robione na zamówienie klienta i służące do realizacji długoterminowej produkcji. Kolor „bath” musi zostać zatwierdzony przez klienta.

3. „Obróbka po barwieniu i jej wpływ na własności użytkowe”. Spośród wykończeń aplikowanych na wybarwione materiały PA największe znaczenie ilościowe posiada obróbka zmiękczająca. Wyroby syntetyczne uzyskują dzięki niej przyjemny chwyt, puszystość, lepszą gładkość, odprężystość i układalność. Poprawiają się również właściwości antystatyczne, przeszywalność oraz poczucie pełnego chwytu wyrobu. Z drugiej strony środki zmiękczające zmniejszają wytrzymałość na ścieranie, mogą zmieniać odcień i połysk wybarwionego materiału albo powodować zażółcenie wyrobów białych. Zenon Grabarczyk obszernie opisał podział fizykochemiczny środków zmiękczających, ich budowę chemiczną oraz sposób oddziaływania na materiał włókienniczy. Przy aplikacji środków zmiękczających, zwłaszcza preparatów silikonowych, należy zachować umiar, ponieważ ich zbyt duże ilości mogą spowodować niekorzystne i nieodwracalne efekty. Oprócz wykończenia zmiękczającego, można zastosować innego rodzaju wykończenia, w zależności od przeznaczenia wyrobu i wymagań odbiorcy. Mogą to być aplikacje usztywniające, antystatyczne i przeciwpoślizgowe, hydrofobowe lub oleofobowe, przeciwpalne.

Prezes R. Tarwacki w swoim wystąpieniu nt. „Innowacyjne produkty dla kultury sportowej”, zaprezentował efekty współpracy firmy OLEA – POLSKA i belgijskiej Devan. Współ-

praca ta dotyczy czterech właściwości wyrobów sportowych, tj. sterowania wilgotnością „Passerelle”, wzmocnienia sprężystości ubioru „Liquid Stretch”, kontroli zapachu „Aegis” oraz termoregulacji odzieży „Thermic”.

Aplikacja Passerella na ubiorze poprawia odprowadzenie wilgoci ze skóry, dziesięciokrotnie zwiększa jej pochłanianie, co skraca czas suszenia, podnosząc w ten sposób komfort użytkowania. Wyroby o takich właściwościach mogą być oznakowane odpowiednią etykietą.

Wykończenie Liquid Stretch polega na zastosowaniu wykończenia nadającego sprężystości gotowemu wyrobowi z każdego rodzaju włókien. Wykończenie sprężyste ma charakter trwały, nie zmienia innych właściwości materiału i jest alternatywą dla stosowania zmiękczenia. Odzież dostosowuje się do sylwetki, dobrze się układa, łatwiej się ją prasuje. Wyrób jest hydrofilowy, utrzymuje pierwotny kształt. Efekt sprężystości ocenia się przez pomiar wydłużenia materiału w różnych kierunkach. Wyroby o takich właściwościach mogą być oznakowane stosowną etykietą.

Wykończenie Aegis zabezpiecza wyrób antybakteryjnie. Nie pozwala na rozwój mikroorganizmów we włóknach, któremu sprzyja wilgoć, (pot) i zwiększona temperatura. Aegis działa selektywnie, dezaktywując mikroorganizmy w materiale włókienniczym, nie szkodzić florze bakteryjnej korzystnej dla organizmu człowieka. Działanie wykończenia polega na wytworzeniu trwałego polimeru na włóknie, stanowiącego aktywną barierę antybakteryjną. Wyrób nabiera cech higieniczności i świeżości, dzięki czemu zwiększa się komfort jego użytkowania.

Wykończenie Thermic nadaje „inteligentny komfort termiczny” poprzez wykorzystanie fizycznej zmiany stanu skupienia substancji PCM (ang. *phase change materials*), przy zachowaniu stałej temperatury i bez wymiany energii. Naniesiona substancja PCM uwalnia lub pochłania ciepło w stałej temperaturze 28°C, przez co termostatuje wyrób włókienniczy, stwarzając komfortowy mikroklimat. Substancja PCM absorbuje ciepło z ciała, opóźnia wzrost jego temperatury do 37,5°C, zmniejsza skłonność do pocenia się. Mikrokapsułki PCM z reaktywnymi grupami funkcyjnymi mogą reagować z powierzchnią materiału celulozo-

wego, wełnianego lub syntetycznego (PES, PA) bez użycia środków wiążących. Aplikacja mikrokapsulek PCM następuje w sposób konwencjonalny, a utworzone wiązania kowalencyjne zapewniają trwałość na wielokrotne pranie. Nie zmieniają się inne właściwości materiału, takie jak: chwyt, przewodność, wygląd powierzchni.

Najnowsza innowacja dotyczy produktów firmy RBC (Normandia). Są to mikrokapsułki kosmetyczne, które podczas tarcia o włosy lub skórę wydzielają perfumy albo leki dermatologiczne zamknięte w kapsułkach. RBC produkuje również mikrokapsułki antycellulitowe i zapachowe przeznaczone do wykończenia m.in. koszul, skarpet. Mikrokapsułki spełniają szereg wymogów Dyrektywy Europejskiej. O szczegółach technicznych ostatnich innowacji firma OLEA – POLSKA poinformuje na XXVII Seminarium Stowarzyszenia Polskich Chemików Kolorystów w październiku br. w Ustroniu.

Na zakończenie seminarium prezes Richard Tarwacki przypomniał uczestnikom, że firma OLEA – POLSKA znajduje się na progu 15 - lecia działalności w Polsce.

Podczas seminarium uczestnicy mieli możliwość wymiany uwag i doświadczeń związanych z tematyką spotkania, a także ugruntować swoją wiedzę, wykorzystywaną codziennie w praktyce. Program seminarium, choć skierowany głównie do barwiarzy i wykończalników wyrobów pończosznich z włókien PA i jego mieszanek, był bardzo szeroki. Seminarium było bardzo udane zarówno pod względem merytorycznym jak i organizacyjnym.



Fot. 1 .Prelegenci i uczestnicy seminarium na sali obrad.



Fot. 2. Prezes R. Tarwacki o współpracy firm OLEA i DEVAN.



Fot. 3. B. Gajdzicki prezentuje referat o pomiarze barwy (w tle fot. 2. i 3. organizator spotkania Z. Grabarczyk)

Bal Kolorystów 2011

Izabela Oleksiewicz

Choć karnawał w tym roku był bardzo długi, jak wszystko co dobre, niestety dawno już się skończył. Jak co roku sympatycy Stowarzyszenia Polskich Chemików Kolorystów bawili się na tradycyjnym Balu Kolorystów. Organizatorzy zadbali o najdrobniejsze szczegóły, tym razem nawet oto, by nazwa miejsca, w którym odbył się bal nawiązywała do włókiennictwa. Było to stylowe wnętrze restauracji **Satyna**, w samym sercu miasta. Na pięknie zastawionych stołach żywe kwiaty zwiastowały nadchodzącą porę roku, wywołując wiosenną atmosferę i przyjemnie ciepły nastój. Śmiało można stwierdzić, że zwolenników Balu Kolorystów z roku na rok przybywa. W tegorocznej zabawie udział wzięło 130 osób. Większą część uczestników stanowili stali „Balowicze”, ale było także kilka osób, które po raz pierwszy zdecydowały się na zabawę z Kolorystami.



Fot. 1. Uroczyste otwarcie Balu Kolorystów 2011

Tradycyjnie otwarcia Balu dokonał prezes Stowarzyszenia Polskich Chemików Kolorystów, Bogumił Gajdzicki, który wznosząc toast szampanem życzył wszystkim udanej zabawy i pomyślności w 2011 roku. Po raz pierwszy organizatorzy balu zaproponowali uczestnikom dowolność stroju. Znalazło się więc kilka osób, które nieśmiało pozwoliły sobie na chwilową zmianę wizerunku. Była to jednak nieliczna grupa, ale na pewno zauważalna grupa. Należałoby życzyć więcej odwagi i bogatszej wyobraźni reszcie Kolorystów.



Fot. 2. i 3. Nieliczna grupa „odważnie” przebranych

Płeć piękna zdominowała spotkanie, ale nie bacząc na brak partnerów, panie świetnie się bawiły.



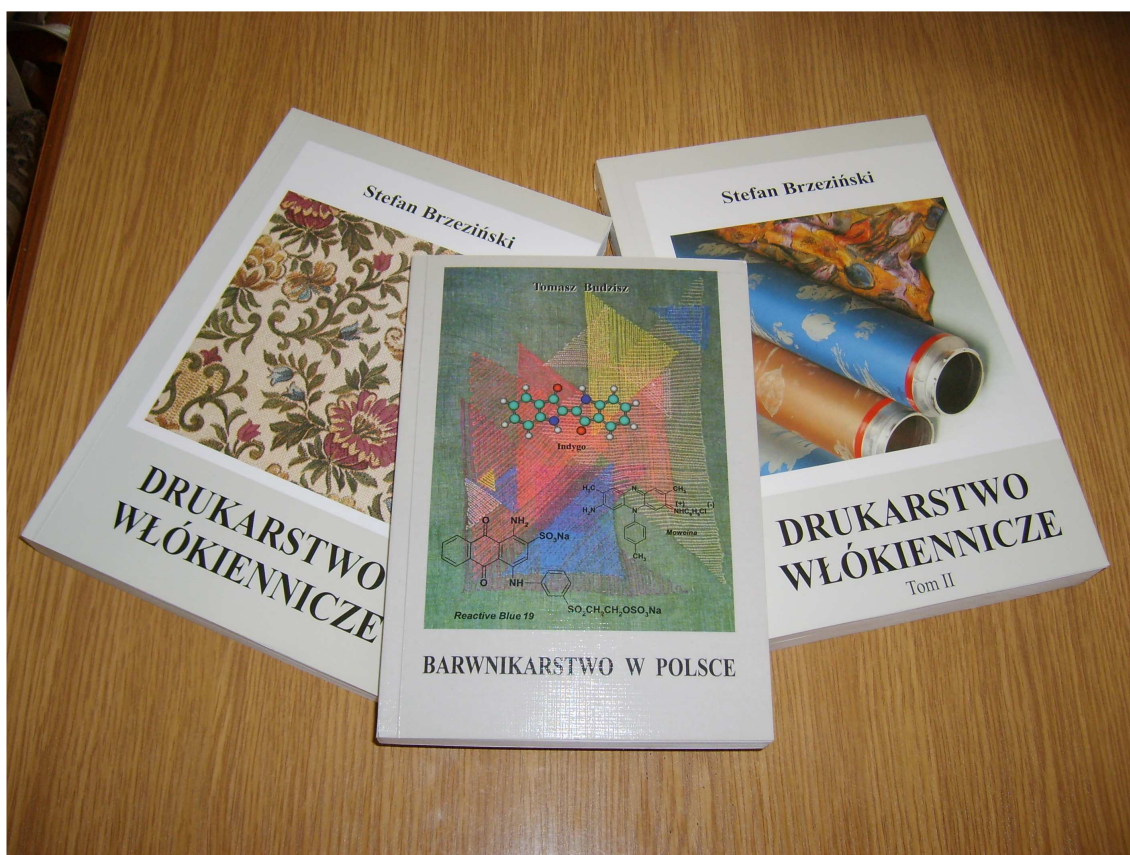
Fot. 4. „Gdzie ci mężczyźni...”

Zabawa trwała do białego rana. Do końca wytrwali tylko najbardziej zahartowani. Ostatni uczestnicy opuścili restaurację o godzinie 4. nad ranem.

Niecierpliwie czekamy na kolejny bal.

Stowarzyszenie Polskich Chemików Kolorystów Fundacja Rozwoju Polskiej Kolorystyki

Głównym celem statutowym obu organizacji jest upowszechnianie wiedzy o wytwarzaniu barwników i środków pomocniczych oraz ich stosowaniu we włókiennictwie i innych gałęziach przemysłu. Istotną formą tego celu jest działalność wydawnicza. Oprócz wydawania w formie drukowanej materiałów seminaryjnych i Informatora Chemika Kolorysty oferujemy do nabycia prezentowane niżej wydawnictwa książkowe:



Zwracamy uwagę, że zebrana w nich wiedza jest niepowtarzalna. Warto posiadać te książki, nie tylko ze względu na zasób zawartej w nich wiedzy, ale również dla tworzenia własnej biblioteki technologa kolorysty. Dobrze jest czasem w wolnej chwili zajrzeć do dobrej książki.

Zapraszamy do ich nabycia.
Prosimy o kontakt z nami : w środy - godz. 9.00 - 12,00
oraz w piątki – godz. 12.00 – 15.00
tel. 42-632 89 67
e-mail: kolorysci@kolorysci.org.pl

