

STOWARZYSZENIE POLSKICH CHEMIKÓW KOLORYSTÓW

FUNDACJA ROZWOJU POLSKIEJ KOLORYSTYKI

XXXIV SEMINARIUM

POLSKICH KOLORYSTÓW

Rewolucja przemysłowa 4.0 -
wyzwaniem dla przemysłu włókienniczego

CIECHOCINEK

19.09.-21.09.2018 r.

STOWARZYSZENIE POLSKICH CHEMIKÓW KOLORYSTÓW

FUNDACJA ROZWOJU POLSKIEJ KOLORYSTYKI

XXXIV SEMINARIUM

POLSKICH KOLORYSTÓW

Rewolucja przemysłowa 4.0 -
wyzwaniem dla przemysłu włókienniczego

CIECHOCINEK

19.09.-21.09.2018 r.

Copyright© 2018 by Fundacja Rozwoju Polskiej Kolorystyki
Wszystkie prawa zastrzeżone. Nakład 80 egzemplarzy.
Wydawca: Fundacja Rozwoju Polskiej Kolorystyki
Plac Komuny Paryskiej 5a, 90-007 Łódź

Druk i oprawa:
PIKTOR Szlaski i Sobczak Spółka Jawna
93-231, Łódź, ul. Tomaszowska 27

ISBN 978-83-944176-1-1

Komitet naukowy:

dr inż. Kazimierz Blus

prof. dr hab. inż. Stefan Brzeziński

prof. dr hab. inż. Wojciech Czajkowski

dr inż. Bogumił Gajdzicki

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

prof. dr hab. inż. Jerzy Szadowski

doc. dr inż. Włodzimierz Szczepaniak

Komitet organizacyjny XXXIV Seminarium

Teresa Basińska

Włodzimierz Dominikowski

Bogumił Gajdzicki

Alicja Kawiorska

Stanisław Pruś

Rada Stowarzyszenia Polskich Chemików Kolorystów

Bogumił Gajdzicki - prezes Stowarzyszenia Polskich Chemików Kolorystów

Jadwiga Sójka-Ledakowicz - wiceprezes SPChK

Stanisław Pruś - wiceprezes SPChK

Lucyna Bilińska - wiceprezes SPChK

Alicja Kawiorska - sekretarz SPChK

Kazimierz Blus - sekretarz SPChK

Zenon Grabarczyk - skarbnik SPChK

Aleksandra Markowska - członek Rady SPChK

Grzegorz Pogoda - członek Rady SPChK

Komisja Rewizyjna SPChK

Włodzimierz Dominikowski - przewodniczący

Lucjan Szuster - zastępca przewodniczącego

Joanna Lewartowska - sekretarz

Zarząd Fundacji Rozwoju Polskiej Kolorystyki

Włodzimierz Dominikowski - prezes

Włodzimierz Szczepaniak - wiceprezes

Jerzy Szczeciński - skarbnik

Teresa Basińska - sekretarz

Alicja Kawiorska - sekretarz

Izabela Oleksiewicz - członek

Spis treści:

Referaty plenarne:

- 1. Czwarta Rewolucja Przemysłowa – wyzwaniem dla krajowych przedsiębiorców**
dr inż. Alicja Wołukanis, Jan Filip Stanilko 7
- 2. Gospodarka cyrkularna we włókiennictwie**
dr hab. inż. Jadwiga Sójka-Ledakowicz, prof. IW, mgr inż. Joanna Lewartowska, dr inż. Edyta Sulak, prof. dr hab. Andrzej Gałęski 15
- 3. Ozonowanie ścieków i roztworów zawierających C.I. Reactive Black 5. Wstępna analiza produktów rozkładu barwnika**
dr inż. Lucyna Bilińska, dr inż. Kazimierz Blus 25
- 4. Nierównomierność wybarwień. Środki pomocnicze przeciwdziałające powstawaniu nierównomierności podczas procesu barwienia**
mgr inż. Zenon Grabarczyk 35
- 5. Badania identyfikacyjno-porównawcze barwnych fragmentów pojedynczych włókien w kryminalistyce**
dr hab. Jolanta Wąs-Gubała, prof. IES 45
- 6. Polimeryczne pochodne guanidyny – możliwości aplikacji**
dr inż. Lucjan Szuster, Lucja Wyrębska 53
- 7. Możliwości optymalizacji procesów wytwarzania trudnopalnych wyrobów tekstylnych**
dr inż. Waldemar Machnowski 65
- 8. Merceryzacja bawełny**
dr inż. Lucyna Bilińska, dr inż. Kazimierz Blus, mgr inż. Damian Osiej 79
- 9. Świat włókien luksusowych**
mgr inż. Zenon Grabarczyk 97
- 10. Wpływ grup funkcyjnych w barwniku na jego właściwości w procesie barwienia materiałów włókienniczych**
dr inż. Bogumił Gajdzicki 111

Prezentacje firmowe:

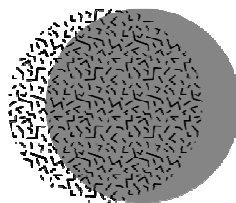
- 1. Dyebath Monitoring & Process Optimisation by MATHIS SMART-LIQUOR® SYSTEMS**
Francesco Miotti 127
- 2. TANATEX CHEMICALS - innowacyjne rozwiązania w zakresie obróbki tekstyliów, począwszy od obróbki wstępnej do wykończenia**
Dariusz Naroska, mgr inż. Edyta Grzanka 129

Informacja o II edycji 2-semestralnych Studiów Podyplomowych z Zakresu Chemicznej Obróbki Wyrobów Włókienniczych 6

Informacja Fundacji Rozwoju Polskiej Kolorystyki o materiałach do badań i oceny odporności wybarwień 44



Katedra
Włókien
Sztucznych



WTMIWT

Wydział Technologii
Materiałowych
i Wzornictwa Tekstyliów

Zapraszamy na II edycję 2-semestralnych Studiów Podyplomowych z Zakresu Chemicznej Obróbki Wyrobów Włókienniczych

Studia podyplomowe skierowane są do kandydatów na pracowników i/lub pracowników firm oraz do absolwentów różnych kierunków studiów chcących poszerzyć swoją wiedzę i kwalifikacje w zakresie chemicznej obróbki wyrobów włókienniczych.

Studia podyplomowe poprzez zaznajomienie odbiorców z technikami w dziedzinie podstaw włókiennictwa, technologii barwienia włókien naturalnych i syntetycznych, uszlachetniania, technologii prania wodnego, czyszczenia oraz zagadnień związanych z maszynami i technologiami stosowanymi w konserwacji wyrobów włókienniczych dają możliwość doksztalcania i wspierania rozwoju kadry pracowniczej.

Poprzez stosowanie praktycznych form zajęć dydaktycznych uczestnicy studiów będą mogli zaimplementować poznane techniki w warunkach laboratoryjnych.

WARUNKI UCZESTNICTWA

Warunkiem przyjęcia na studia są ukończone studia wyższe.

Dokumenty należy składać w Sekretariacie Katedry Włókien Sztucznych (pokój 423) do dnia 30.09.2018r.

Liczba osób w jednej grupie: min. 10

Liczba grup: zależnie od liczby studentów

Zasięg rekrutacji: ogólnopolski

Zasady rekrutacji: o przyjęciu na studia decyduje kolejność zgłoszeń

Opłata za studia wynosi 4 250 zł

Jednostka organizacyjna: Katedra Włókien Sztucznych

Kierownik studiów: dr hab. inż. Piotr Kulpiński, prof. nadzw. PŁ

Kontakt: tel. (42) 631-33-59, email: piotr.kulpinski@p.lodz.pl

Czwarta Rewolucja Przemysłowa

– wyzwaniem dla krajowych przedsiębiorców

Alicja Wołukanis, Jan Filip Stanilko

Ministerstwo Przedsiębiorczości i Technologii,

Departament Innowacji

Wprowadzenie

W historii wyróżnia się trzy rewolucje przemysłowe, które cechowały się przełomowymi przemianami w procesach gospodarczych. Ich wspólnym mianownikiem był skokowy wzrost produktywności. Przyczyniało się to do wzrostu gospodarczego oraz jakości życia społeczeństw. Pierwsza rewolucja przemysłowa wiąże się z wynalezieniem i wdrożeniem do praktyki przemysłowej maszyny parowej pod koniec XVIII w., następny przełom dotyczył zastosowania elektryczności pod koniec XIX w.

Kolejna rewolucja polegała na automatyzacji przemysłu przypadła na okres PRL-u, kiedy krajowa industrializacja ukierunkowana była na przemysł ciężki i bazowała na technologiach o niskim poziomie automatyzacji. Po 1989 roku ze względu na brak innych źródeł kapitału, zmiana technologiczna była skutkiem m.in. bezpośrednich inwestycji zagranicznych. Transfer nowoczesnych technologii umożliwił wykreowanie miejsc pracy wymagających zaawansowanego poziomu technicznego i organizacyjnego. Jednakże, poziom automatyzacji i robotyzacji krajowego przemysłu jest nadal znacznie poniżej średniej europejskiej. Wynika to z unikalnej skali zasobów pracy, które jednak obecnie gwałtownie się kurczą. Dlatego bez wejścia na ścieżkę transformacji cyfrowej i kooperacyjnej polski przemysł czeka stagnacja produktywności a nawet atrofia.

Koncepcja „Przemysłu 4.0”, na której opiera się czwarta rewolucja przemysłowa, zakłada nowy, odmienny od obecnego, sposób funkcjonowania zakładów wytwórczych i usług powiązanych z przemysłem. U jej podstaw leży wykorzystanie najnowszych technologii cyfrowych, w celu transformacji obecnych zakładów wytwórczych w inteligentne fabryki (*Smart Factories*).

Rozwój technologii w ramach 4. rewolucji przemysłowej będzie w szczególności dotyczył:

- dedykowanych tzw. systemów wbudowanych (*embedded systems*), które dotychczas jedynie wspierały produkcję, zostaną zastąpione przez komunikujące się ze sobą Systemy Cyber-Fizyczne (*Cyber-Physical Systems, CPS*). Ich zadaniem jest zarówno analiza parametrów pochodzących ze świata rzeczywistego, jak i wirtualnego oraz zdolność do bieżącego przetwarzania i wnioskowania w oparciu o dane;
- wymiany danych między dowolnie zlokalizowanymi urządzeniami nazywana jest Internetem Rzeczy (*Internet of Things, IoT*). W wyniku lawinowego przyrostu danych, wzrasta zapotrzebowanie na ich analizę (*Big Data*). Pozwala ono wyłaniać z długich ciągów liczb wcześniej niezauważone zależności, które umożliwiają optymalizację procesów;
- rozwoju sztucznej inteligencji (*Artificial Intelligence, AI*), która umożliwi wykonywanie przez maszyny coraz to większej liczby prac. Docelowo, człowiek będzie odpowiedzialny za zadania skomplikowane lub wymagające myślenia abstrakcyjnego.
- komunikacji między maszynami a człowiekiem będzie możliwa dzięki wdrożeniu technologii HMI (*Human-Machine Interface*). Natomiast technologia M2M (*machine to machine*) umożliwi autonomiczną komunikację między maszynami. W konsekwencji pozwoli to na sprawną komunikację świata wirtualnego z realnym.

Wdrożenie wszystkich powyższych rozwiązań przełoży się na wzrost konkurencyjności gospodarki. Wzrost produktywności, możliwość elastycznego zarządzania procesem produkcji, szybsze podejmowanie decyzji opartych na danych - to podstawowe przewagi wynikające z wdrożenia koncepcji Przemysłu 4.0.

Aktywne włączenie się w nurt przemian czwartej rewolucji przemysłowej jest więc szansą na zwiększenie konkurencyjności polskiej gospodarki, zaś zignorowanie jej nadejścia grozi poważnymi konsekwencjami. Inteligentne fabryki wymuszą zmianę paradygmatu produkcji: coraz więcej obowiązków przejmować będą roboty (wyposażone w systemy sztucznej inteligencji), pozostawiając człowiekowi współpracę z nimi bądź nadzór nad nimi. Technologie łatwego transferu danych umożliwią także zmianę alokacji poszczególnych ogniw globalnego łańcucha wartości dodanej. Dla gospodarek, które do tej pory miały perspektywę wzrostu, możliwe to oznaczać przede wszystkim transfer produkcji przemysłowej do krajów wdrażających rozwiązania Przemysłu 4.0, nawet jeśli koszty pracy są tam wyższe.

Aby uniknąć marginalizacji na arenie światowej, dla polskiej gospodarki bazującej na względnie taniej sile roboczej, oznacza to konieczność modernizacji linii produkcyjnych oraz zwiększenia wydatków na innowacje, jak również zmiany na rynku pracy, spowodowane potrzebą dopasowania kompetencji do zmieniającego się wyposażenia przedsiębiorstw.

Z perspektywy makroekonomicznej Przemysł 4.0 pozwoli uniknąć dwóch pułapek rozwojowych zdefiniowanych w *Strategii na Rzecz Odpowiedzialnego Rozwoju*: pułapki średniego dochodu oraz pułapki demograficznej. Pierwsza związana jest z barierą wzrostu dochodu krajowego na mieszkańca, który zatrzymuje się na poziomie ok. 50-70% wartości tego wskaźnika w państwach najwyżej rozwiniętych. Oznacza to de facto zatrzymanie procesu konwergencji w wyniku braku zdolności krajowej gospodarki do wytwarzania własnych rozwiązań innowacyjnych. Druga pułapka dotyczy starzejącego się społeczeństwa takie jak społeczeństwo polskie. Spadek zasobów siły roboczej bez jednoczesnej zmiany technologii wytwarzania na mniej pracochłonną będzie oznaczał faktyczny spadek produkcji, a w konsekwencji spadek lub zatrzymanie wzrostu dochodu krajowego. Szanse jakie niesie Przemysł 4.0 pozwala na uniknięcie ich obu poprzez wzrost produktywności i jednoczesne obniżenie pracochłonności.

Rodzi się więc zasadnicze pytanie jak przygotować się do tej transformacji i jak skutecznie włączyć w jej nurt jak najwięcej krajowych przedsiębiorstw wchodzących w skład sektora przemysłu¹ i powiązanych z nimi usług.

Wśród zidentyfikowanych barier, które utrudniają transformację wyróżnia się:

1. Niski poziom świadomości nadchodzących zmian wśród przedsiębiorców

Na pytanie dotyczące znajomości pojęcia „Przemysł 4.0” przeprowadzone w lutym 2016 r. przez MillwardBrown wśród kadry zarządczej największych polskich firm tylko 26% respondentów odpowiedziało twierdząco; tylko 10% przyznało, że w ramach swojej pracy zawodowej zetknęło się z technikami zarządzania powiązanymi z Przemysłem 4.0. Oznacza to, że nawet spośród przedsiębiorców świadomych zmian większość nie ma wystarczającego know-how lub zasobów, aby dostosować się do zmian modelu biznesowego jaki niesie czwarta rewolucja przemysłowa. W badaniu firmy Astor z 2016 r. na pytanie dotyczące kluczowej technologii związanej z Przemysłem 4.0 – IoT (ang. *Internet of Things*, pol. *Internet Rzeczy*) aż 86% respondentów odpowie-

¹ Zgodnie z definicją przyjętą przez GUS grupowanie „Przemysł” obejmuje sekcje: „Górnictwo i wydobywanie”, „Przetwórstwo przemysłowe”, „Wytwarzanie i zaopatrywanie w energię elektryczną, gaz, parę wodną, gorącą wodę i powietrze do układów klimatyzacyjnych” oraz „Dostawa wody; gospodarowanie ściekami i odpadami oraz działalność związana z rekultywacją”.

działo, że nie zna terminu bądź nie rozumie, na czym polega technologia. Warto zauważyć, że zrozumienie czym jest IoT wśród zachodnich firm gwałtownie wzrasta. Według LNS Research w 2015 roku 44% respondentów nie rozumiało idei stosowania IoT, podczas gdy w kolejnym roku liczba ta zmalała do 19%.

Jako pierwszy problem zidentyfikowano zatem niską świadomość zjawiska czwartej rewolucji przemysłowej i powiązanych z nią technologii oraz brak wiedzy wśród przedsiębiorców, jak te technologie wdrażać.

2. Brak zaufania we współpracy podmiotów na rynku

Niesprzyjające uwarunkowania historyczne oraz bierna postawa sprawiły, że dotychczas z opóźnieniem wykorzystywano w Polsce szanse, jakie niosły ze sobą kolejne rewolucje przemysłowe.

W latach 90-tych w Polsce powszechny był model przedsiębiorczości skupiony na wykorzystywaniu bieżących, niepowtarzalnych szans. Wymagał on podjęcia indywidualnego wysiłku oraz traktowania pozostałych uczestników rynku bardziej jako konkurentów, niż kooperantów. Model ten wynikał z szybkości przemian, na które trzeba było reagować *ad hoc* oraz niskiego kapitału społecznego znajdującego uzasadnienie w sytuacji politycznej.

Obecnie nasycony rynek sprawia, że nowe szanse biznesowe nie są łatwo dostępne i aby odnieść sukces często nie wystarczy sama przedsiębiorczość, ale konieczne jest perspektywiczne i ambitne tworzenie wartości przez budowę modeli biznesowych, integrujących różne rozwiązania techniczno-technologiczne oraz zarządcze. Zmiany od strony technologicznej wymagać będą integracji zdywersyfikowanych rozwiązań oraz elastyczności ich dostosowania. Zachodzi więc konieczność **współpracy producentów (dawców) i biorców technologii** w zakresie standaryzacji i dostosowania rozwiązań. Od strony finansowania w związku z potrzebą najnowocześniejszych technologii oraz wykształconych kadr, Przemysł 4.0 wymaga dużych nakładów kapitału. Oznacza to wydatki tak duże, że właściwa wydaje się jest **ingerencja państwa w celu zapewnienia łatwego dostępu do kapitału**.

Z raportu „W poszukiwaniu zaginionej innowacyjności” z 2016 r. wynika, że coraz intensywniejsze nakłady na B+R oraz spadająca liczba patentów powodują, że światowym trendem jest otwieranie się firm na **współpracę z ośrodkami badawczymi, uczelniami oraz innymi przedsiębiorstwami**. Zapobiega to pracom nad tym samym rozwiązaniem w kilku miejscach, umożliwia specjalizację podmiotów oraz ułatwia finansowanie dzięki dzieleniu się kosztami.

Trend aliansów strategicznych ma również miejsce na arenie międzynarodowej. Sytuacje wyjściowe panujące w różnych krajach powodują, że każdy z nich zyskuje przewagę w innych dziedzinach. Otwarcie się na **współpracę międzynarodową** pozwala na dyfuzję wiedzy oraz pogłębianie specjalizacji, a przez to zajęcie korzystniejszego miejsca w globalnych łańcuchach wartości.

Powyższe tendencje wymagają jednak traktowania odrębnych podmiotów jako koalicjantów, nie zaś rywali oraz myślenia strategicznego, w którym korzyści osiąga się w dalszej perspektywie czasowej. To zaś jest możliwe gdy przedsiębiorcy wyprzedzająco patrzą w przyszłość i tworzą świadome, długookresowe strategie, a pomiędzy podmiotami rynkowymi panuje zaufanie.

Obecnie w Polsce obserwuje się niski poziom współpracy. Według *Technology and Industry Outlook 2014*, poziom współpracy nauki z biznesem należy do najniższych w krajach rozwinię-

tych. Na podstawie badań Eurostatu dotyczących zaufania w społeczeństwie, kapitał społeczny w Polsce wypada dwa razy gorzej niż w Niemczech oraz ponad czterokrotnie gorzej niż w Danii.

Niezwykle pomocne, w procesie nawiązywania współpracy są organizacje przedsiębiorców, w ramach których obowiązują standardy zachowania i kodeksy etyki. W Polsce obserwujemy niską skłonność do współpracy pomiędzy przedsiębiorcami oraz przedsiębiorcami i administracją co z kolei utrudnia włączenie przedsiębiorców w nurt przemian czwartej rewolucji przemysłowej. Zupełnie odmienna jest sytuacja w Niemczech, gdzie współpracę pomiędzy przedsiębiorcami oraz pomiędzy przedsiębiorcami a administracją znacznie ułatwia obowiązkowa przynależność do samorządu gospodarczego.

Jako drugi problem zidentyfikowano zbyt niski poziom współpracy pomiędzy przedsiębiorstwami i instytucjami.

3. Sprzyjające otoczenie techniczne dla wdrażania rozwiązań Przemysłu 4.0

Aby cyfrowa transformacja przemysłowa przebiegała pomyślnie **powinna ona być prowadzona w sposób skoordynowany i wielopłaszczyznowy** w ścisłej współpracy z sektorem prywatnym. Powinna istnieć organizacja o szerokim spektrum oddziaływania na przemysł, która stworzy warunki umożliwiające aktywne włączenie się w proces transformacji cyfrowej i jednocześnie będzie pełnić rolę koordynatora, który ułatwi przepływ wiedzy i stworzy warunki rzeczywistej absorpcji rozwiązań pomiędzy dawcami i biorcami technologii cyfrowych w różnych branżach. Będzie również identyfikować pojawiające się bariery i aktywnie uczestniczyć w ich pokonaniu we współpracy z zainteresowanymi stronami. Dotychczasowe działania wskazują na potrzebę interwencji państwa w tym obszarze. Przykładowym obszarem może być rynek pracy, który należy dostosować, tak aby popyt na kompetencje związane z Przemysłem 4.0, zgłaszane przez przedsiębiorców, znajdowały odzwierciedlenie w programach kształcenia wszystkich szczebli i wszelkiego rodzaju kursach specjalistycznych.

Ponadto, należy zapewnić przedsiębiorcom dostęp do odpowiedniej **infrastruktury** np. instalacji demonstracyjnych, które pozwoli na praktyczne zapoznanie się z rozwiązaniami technicznymi i ewentualne testowanie ich. Stworzenie takich możliwości ułatwi przedsiębiorcom podejmowanie decyzji odnośnie do cyfrowych inwestycji i wpłynie na jakość, zakres i tempo procesu transformacji.

Trzecim problemem jest brak w Polsce organizacji, która koordynowałaby, wdrażała i monitorowała przebieg cyfrowej transformacji.

Trzy zidentyfikowane powyżej problemy utrudniają przedsiębiorcom w **Polsce w skuteczne włączenie się w proces transformacji**. W indeksie gotowości do implementacji technologii Przemysłu 4.0 sporządzonego w 2014 roku przez firmę Roland Berger Polska zajęła 23 miejsce wśród krajów Unii Europejskiej. Aby kraj był gotowy na wyzwania Przemysłu 4.0 przedsiębiorstwa muszą budować cyfrową infrastrukturę wewnętrzną, muszą rozumieć, że cykl życia produktu będzie cyfrowy i muszą dostosować swoje modele biznesowe. Zmiany zachodzące w szeroko rozumianym przemyśle, w związku ze wdrażaniem cyfrowych rozwiązań techniczno-technologiczno-organizacyjnych, spowodują ukierunkowane zmiany w sektorze usług, co pozwoli także na wykorzystanie pełnego potencjału europejskiego Jednolitego Rynku Cyfrowego (Single Digital Market).

Działania wspomagające przebieg rewolucji są niezwykle istotne ze względu na znaczenie przemysłu dla polskiej gospodarki: w 2015 roku stanowił on 26% struktury wartości dodanej. Jeżeli nie zlikwiduje się zidentyfikowanych wyżej problemów, konkurencyjność polskiej gospodarki będzie spadać i w konsekwencji w kraju pozostanie produkcja o niskiej wartości dodanej. Spad-

nie wówczas konkurencyjność na tle innych krajów i postępować będzie utrata rynku globalnego, co pociągnie za sobą spadek zatrudnienia. Odpowiednio wczesna reakcja i proaktywne dostosowywanie się do trendów może uchronić polską gospodarkę przed ryzykiem marginalizacji.

Kierując się powyższym przemysł przyszłości będzie zorientowany zarówno na organizację produkcji jak i organizację interakcji. Liniowe łańcuchy budowania wartości, w których podmioty w przypisanej kolejności tworzą sekwencyjnie wartość dodaną będą zastępowane rozwiązaniami sieciowymi. Istotą tej zmiany jest nawiązywanie i rozwijanie relacji ponad granicami organizacyjnymi przedsiębiorstw i budowanie sieci kooperacyjnych, które są dynamicznymi zbiorami kompetencji i relacji jednostek wytwórczych, dostawców materiałów i usług, dystrybutorów, dostawców infrastruktury oraz prosumentów. Istotę sieci stanowić będą silne, ale jednocześnie otwarte i elastyczne powiązania, w których następuje intensywne dzielenie się wiedzą i danymi. Realizacja zadań wytwórczych w sieci związana jest z bieżącym dostosowywaniem konfiguracji węzłów sieci i zawiązywaniem różnorodnych form współpracy dla uzyskania optymalnego wykorzystania kluczowych umiejętności uczestników.

Efektem działania sieci jest maksymalizacja wartości tworzonej przez uczestniczące w niej podmioty, przy czym wielkość efektu sieciowego jest silnie zależna od stopnia rozbudowania sieci i w większości przypadków rośnie w miarę wzrostu liczby jej uczestników. Dlatego jednym z kluczowych wyzwań dla osiągnięcia efektu sieciowego jest zapewnienie instrumentów stymulujących pozwalających na wejście w logikę sieci. Innymi słowy, chodzi o tworzenie mechanizmów szeroko rozbudowanych interakcji i oparcie na nich działalności biznesowej, która zaowocuje optymalizacją zasobów, zdolnością do podejmowania bardziej skomplikowanych projektów, a ostatecznie wyrażnie większą marżą. Trudno ukryć, że jest to zadanie na lata, ze względu na dominującą w polskim przemyśle kulturę zaufania transakcyjnego, tj. zaufania ograniczonego jedynie do płynności wymiany handlowej. Takim środkiem wspomagającym powstawanie i efektywne funkcjonowanie ekosystemów są platformy.

Obecnie Polska jest jednym z nielicznych krajów UE, w których nie podjęto jeszcze skoordynowanych działań na rzecz rozwoju koncepcji Przemysłu 4.0. Obecnie procedowany projekt ustawy o Fundacji Platforma Przemysłu Przyszłości wychodzi naprzeciw działaniom podejmowanym zarówno na poziomie UE (powołanie Platform Przemysłu 4.0. w wielu krajach UE) jak i oczekiwaniom sektora prywatnego w Polsce (przykładem może być obecnie działająca już nieformalna *Inicjatywa dla polskiego Przemysłu 4.0*). Istniejące obecnie podmioty publiczne nie są instytucjonalnie i kompetencyjnie dostosowane do sprostania wymaganiom, jakie wynikają z koncepcji Przemysłu 4.0 (m.in. koordynacja działań publicznych i prywatnych, czy też możliwość realizacji zadań związanych z Przemysłem 4.0 zarówno przez sektor publiczny jak i sektor prywatny).

Przygotowanie projektu ustawy o Fundacji Platforma Przemysłu Przyszłości jest wynikiem realizacji projektu strategicznego „Polska Platforma Przemysłu 4.0”, przyjętego w średnio-okresowej strategii rozwoju kraju pn.: *Strategia na rzecz Odpowiedzialnego Rozwoju*, w drodze uchwały nr 8 Rady Ministrów z dnia 14 lutego 2017 r.

Nowy podmiot – Fundacja Platforma Przemysłu Przyszłości będzie koncentrować się na zagadnieniach związanych z dostosowaniem polskiej gospodarki do wyzwań wynikających z czwartej rewolucji przemysłowej. Bardzo szybko kurczące się zasoby pracy w polskiej gospodarce powodują zagrożenie gwałtownego wzrostu płac, wyraźnie przekraczającego wzrost wydajności przedsiębiorstw. W tej sytuacji robotyzacja procesów wytwórczych jest, nie tyle szansą, co koniecznością. Jednak potrzebna zmiana technologiczna nie zajdzie w sposób dynamiczny, jeśli nie zostanie wsparta działaniami państwa mającymi na celu przełamanie fundamentalnych barier absorpcji nowych technologii po stronie przedsiębiorstw – w szczególności małych i średnich.

Proponowanym rozwiązaniem jest powołanie organizacji na styku sektora publicznego i prywatnego, zrzeszającej m.in. dostawców technologii, biorców technologii oraz ośrodki naukowe, której zadaniem będzie intensywne rozpowszechnianie wiedzy dotyczącej Przemysłu 4.0. Ze względu na wieloaspektowe działanie w mocno skonkretyzowanym obszarze, jako najwłaściwszy sposób działania uznano powołanie odrębnej instytucji pod nazwą Fundacja Platforma Przemysłu Przyszłości.

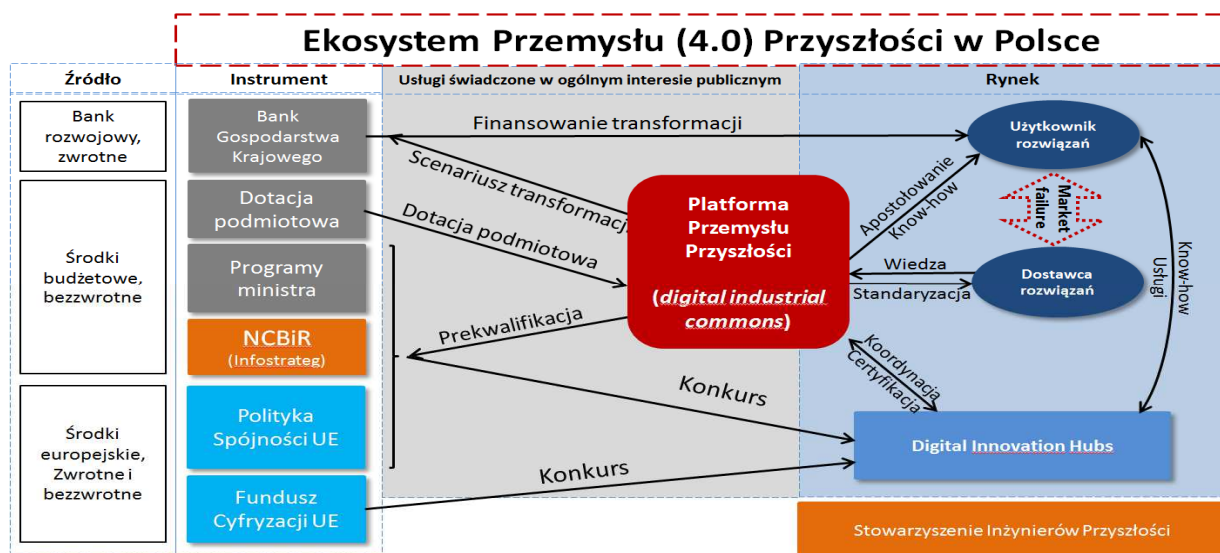
Funkcje i zadania Fundacji Platforma Przemysłu Przyszłości

Podstawowym celem Fundacji Platforma Przemysłu Przyszłości (zwana dalej Platformą) będzie doprowadzenie do transformacji krajowego przemysłu do poziomu określanego jako Przemysł 4.0. Powołanie Platformy jest przedsięwzięciem mającym na celu stymulowanie rozwoju konkurencyjności krajowego przemysłu i jego otoczenia. Powstaje ona z inicjatywy administracji publicznej przy wsparciu podmiotów sektora przemysłowego i nauki. Zadaniem Platformy jest inspirowanie, inicjowanie, wspomaganie działań budujących i rozwijających komponenty tworzące profil konkurencyjnego przemysłu przyszłości oraz ich integrowanie.

Funkcje, jakie będzie pełnić Platforma to zarówno działania koordynacyjne, jak i aktywne stymulowanie rynku i łagodzenie jego dysfunkcji – typowych dla wysokich technologii i rzadkich kompetencji.

Jednym z kluczowych działań Platformy będzie wyposażenie przedsiębiorstw w wiedzę z zakresu Przemysłu 4.0. Istotne jest zatem budowanie świadomości kadry menadżerskiej o potrzebie wprowadzania daleko idących zmian. Czwarta rewolucja przemysłowa dotyczy nie tylko inwestycji, lecz także kultury zarządzania, które powinno stać się bardziej elastyczne w obliczu dynamicznie zmieniającej się rzeczywistości. Ważne jest także dostosowanie rynku pracy, tak aby popyt na kompetencje zgłoszone przez przedsiębiorcę znajdowały odzwierciedlenie w programach studiów wyższych, szkół zawodowych i wszelkich kursów specjalistycznych. Dlatego też, jednym z podstawowych działań Platformy, zwłaszcza w pierwszym etapie funkcjonowania, będzie dyfuzja wiedzy w gospodarce. Pozostałe obszary działania to budowanie sieci kooperacyjnych, dbałość o otoczenie regulacyjno – prawne oraz ułatwianie dostępu do technologii.

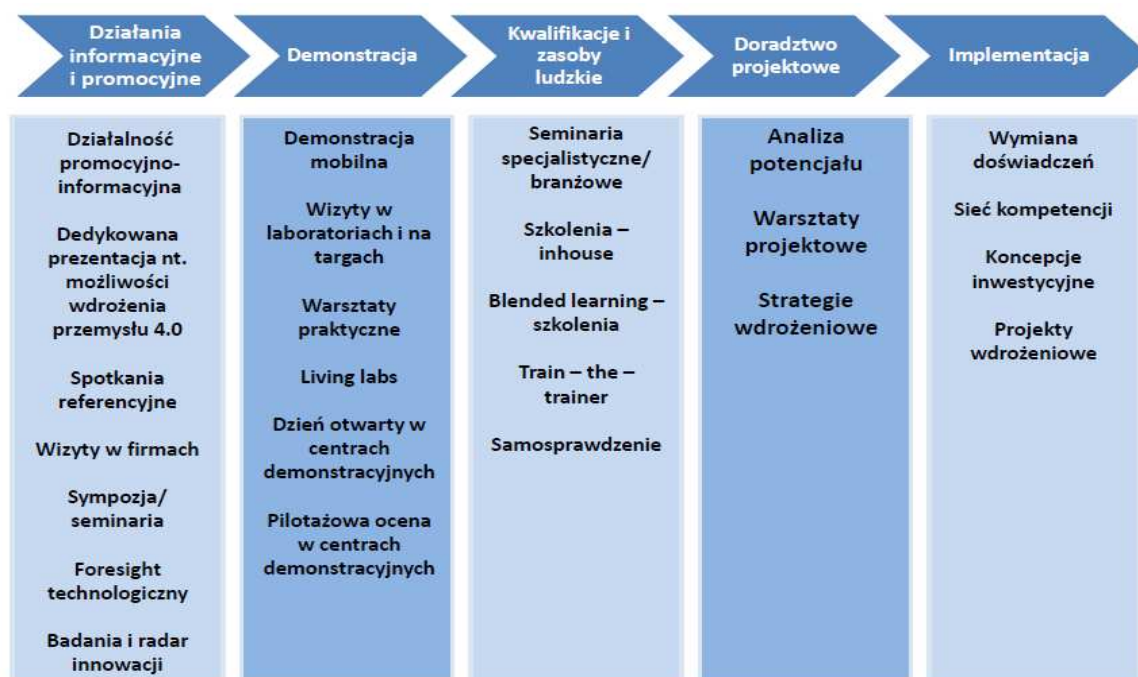
Wyżej zdefiniowane obszary zostały określone jako odpowiedź na zaobserwowana zawodność rynku, utrudniającą przedsiębiorcom wdrożenie rozwiązań Przemysłu 4.0. Planowane zadania Platformy wynikają więc ze zdefiniowanych wcześniej koniecznych obszarów działania, popartych badaniem *Smart Industry 2017*, zrealizowanym wspólnie przez firmę Siemens oraz Ministerstwo Rozwoju.



Rys. 1. Schemat powiązań usług i źródeł wsparcia w Platformie Przemysłu Przyszłości

Przewidywany ekosystem funkcjonowania Platformy Przemysłu Przyszłości został zaprezentowany na rys. 1, uwzględnia on rodzaje powiązań – usług świadczonych w ogólnym interesie publicznym z instrumentami oraz źródłami wsparcia. Platforma jest centralną jednostką koordynującą działania na rzecz cyfryzacji gospodarki. Z zasady nie udziela ona finansowej pomocy publicznej, a jedynie świadczy ją w formie usług a także dba o zapewnienie standardów jakościowych wsparcia udzielanego przez inne podmioty (w szczególności Digital Innovation Hubs, BGK) poprzez certyfikację i prekwalifikację.

Z drugiej strony, Platforma ma pozyskiwać wiedzę od dostawców innowacyjnych rozwiązań, a następnie uświadamiać przedsiębiorców, będących potencjalnymi odbiorcami, w zakresie korzyści i zagrożeń, z jakimi wiąże się stosowanie takich rozwiązań. Dzięki temu likwidacji ulec ma przyczyna istnienia tzw. dysfunkcji rynkowej, którą jest asymetria wiedzy pomiędzy dostawcami a klientami.



Rys. 2. Kategorie usług koordynowanych przez Platformę

Platforma będzie oferować przedsiębiorcom szeroki wachlarz usług (rys. 2), które ułatwią przedsiębiorcy podjęcie decyzji inwestycyjnych.

Działania podjęte przez Unię Europejską

Obecnie na poziomie Unii Europejskiej nie ma aktu prawnego regulującego aspekty związane z Przemysłem 4.0. Zgodnie z art. 173 ust. 2 Traktatu o funkcjonowaniu Unii Europejskiej. Państwa Członkowskie w porozumieniu z Komisją Europejską, konsultują się wzajemnie oraz w miarę potrzeby koordynują swoje działania. Natomiast Komisja może podjąć każdą użyteczną inicjatywę w celu wsparcia tej koordynacji, w szczególności inicjatywy mającej na celu określenie wytycznych i wskaźników, organizowanie wymiany najlepszych praktyk i przygotowanie elementów niezbędnych dla prowadzenia okresowego nadzoru i oceny.

W dniu 19 kwietnia 2016 r. Komisja Europejska opublikowała pakiet komunikatów związanych z technologiami informacyjno-komunikacyjnymi (ICT). Plan działań Komisji Europejskiej zawiera trzy elementy: planowaną inicjatywę dotyczącą normalizacji europejskiej, która zostanie przyjęta we współpracy ze wszystkimi podmiotami w celu poprawy wydajności i skuteczności europejskiego systemu normalizacji, określonego w rozporządzeniu nr 1015/2012; wskazuje na pięć priorytetowych dziedzin, w których poprawa normalizacji ICT jest najpilniejsza, propozycję procedury wysokiego szczebla politycznego, która będzie służyła zatwierdzaniu, monitorowaniu i dostosowaniu wykazu wyżej wymienionych priorytetów.

Jako najbardziej istotne z punktu widzenia potrzeb normalizacji ICT, Komisja wskazuje: przetwarzanie informacji w chmurze obliczeniowej (*cloud computing*), które jest także przedmiotem oddzielnego Komunikatu Komisji COM (2016) 178, Internet rzeczy (*Internet of Things*), który jest przedmiotem towarzyszącego Komunikatowi COM (2016) 176 dokumentu roboczego SWD, rozwój sieci łączności komórkowych 5G, bezpieczeństwo cybernetyczne, technologie przetwarzania i analizy wielkich zbiorów danych (*Big Data*).

W ramach wskazanej procedury wysokiego szczebla politycznego, Komisja Europejska wskazuje na działania w ramach europejskiej wielostronnej platformy ds. normalizacji, plan działań na rzecz normalizacji ICT oraz roczny plan działań Unii Europejskiej w zakresie normalizacji.

Instytucje UE, dostrzegając inicjatywy krajowe dotyczące tworzenia Platform Przemysłu 4.0. wyszły z inicjatywą powołania w 2017 r. „Platformy Platform”, która będzie koordynować działania Platform Przemysłu 4.0. na szczeblu krajowym.

Podsumowanie

Przemysł 4.0 wymaga zarządzania opartego o współpracę. Bieżący stan poważnie utrudnia nie tylko wdrażanie powiązanych z nim technologii, lecz także podejmowanie wspólnych inicjatyw, takich jak budowa platform współpracy i centrów kompetencji. Wzmocnienie kapitału społecznego w Polsce daje nadzieję na powstanie oddolnej inicjatywy na rzecz transformacji przemysłowej w kierunku Przemysłu 4.0. Wsparciem tych działań będzie inicjatywa rządu dotycząca powołania Fundacji Platforma Przemysłu Przyszłości.

Przemysł 4.0 może być receptą na malejące zasoby pracy. Zakładając stały popyt na pracę, roboty mogą zaspokoić rosnącą lukę popytową przejmując najbardziej uciążliwe i niebezpieczne zadania. Będzie to oznaczało nie tylko szansę na utrzymanie stabilnego zatrudnienia, lecz także coraz większy udział pracowników umysłowych wśród osób zatrudnionych ogółem.

Gospodarka cyrkularna we włókiennictwie

**Jadwiga Sójka-Ledakowicz¹, Joanna Lewartowska¹,
Edyta Sulak¹, Andrzej Gałęski²**

¹ Instytut Włókiennictwa, Łódź

² Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN, Łódź

Abstract

Needs, requirements, challenges and benefits of transformation from Linear to Circular Economy in Textile and Clothing Sector were presented.

Ideas associated with environmental protection – understood not only as nature protection but also as protection of human health and life – or conscious consumption model become an integral part of activities in various areas. The European Commission in Manifesto For a Resource-Efficient Europe made it clear that the current model of sustainable consumption of natural resources is not enough. The Circular Economy approach was introduced.

Circular Economy (CE) is a production and consumption model which involves reusing, repairing, refurbishing and recycling existing materials and products to keep materials within the economy wherever possible. A CE implies that waste will itself become a resource, consequently minimising the actual amount of waste. It is generally opposed to a traditional, linear economic model, which is based on a 'take-make-consume-throw away' pattern.

An attempt to identify the best solutions in this area undertook research centres from 5 Central Europe countries with a relevant presence of the textile industry and with a national textile platform each: Italy (Lombardy), Germany (Saxony), Poland, Czech Republic and Hungary. In these countries, in the second half of last year implementation of the international ENTeR project (Expert Network on Textile Recycling) was launched. The project aims to support textile companies in innovative textile waste management that will result in a circular economy approach in making textiles.

The ENTeR project focuses on waste reduction to prevent depletion of non-renewable resources, by collaboration between textile companies and innovation system to find new green markets for scraps/waste and alternative solutions to raw materials. This project is a step towards recycling innovation and CE taking into account the EU policies on environmental issues.

As an example of good practice in CE approach the results of material recycling studies (artificial grass) were also presented.

1. Wstęp i stan zagadnienia

Idee związane z ochroną środowiska – rozumianą nie tylko jako ochrona przyrody i zwierząt, lecz również ochrona zdrowia i życia ludzkiego, czy także model świadomej konsumpcji – stanowią stały element działalności w różnych obszarach. Komisja Europejska - w „Manifestie dla Europy Efektywnej Energetycznie” dała wyraźnie do zrozumienia, że obecny model zrównoważonego zużycia zasobów naturalnych to za mało. Wprowadzono w ten sposób nowe pojęcie – Gospodarki Obiegu Zamkniętego (GOZ), zwany również modelem gospodarki cyrkularnej. Model postuluje tworzenie produktów, których wykorzystanie nie generuje odpadów. Tam gdzie odpady muszą powstać – należy natomiast szukać rozwiązań do ich powtórnego wykorzystania nie poprzez kosztocłonną obróbkę, lecz znalezienie nowych zastosowań, często w nowych branżach tak by jak najdłużej wykorzystać surowce i produkty w obiegu produkcyjnym.

Innowacyjność i kreatywność w gospodarce nawiązuje również do włókiennictwa i wzornictwa przemysłowego w kontekście ochrony środowiska oraz jest wyzwaniem stawianym

przez model gospodarki cyrkularnej z zakresu m.in. innowacji ekologicznych w dziedzinach technologii, idee recyklingu oraz up-cyklingu.

Na najbliższe lata zostało zdefiniowanych przez *Europejską Platformę Technologiczną* (ETP) sześć tematów przewodnich (flagowych) dla włókiennictwa w Europie - *Textile Flagships for Europe* –TFE są to:

- TFE 1 **Gospodarka Obiegu Zamkniętego** – GOZ/ Gospodarka Cyrkularna (ang. *Circular Economy*) Innowacyjne podejścia do materiałów włókienniczych koncentrujące się na zrównoważonym rozwoju (recykling, biopolimery, naturalne włókna z Europy),
- TFE 2 **Efektywność wykorzystania zasobów** – Zaawansowane technologie modyfikacji powierzchniowej tekstyliów,
- TFE 3 **Przemysł włókienniczy 4.0** – Zaawansowane technologie wytwarzania materiałów na bazie włókien
- TFE 4 **Innowacyjne rozwiązania włókiennicze i kompozytowe dla budownictwa i zrównoważonej infrastruktury,**
- TFE 5 **Inteligentne rozwiązania tekstylne dla odzieży funkcjonalnej, elementów odzieży (ang. *wearables*) oraz materiałów dla innowacyjnych technologii medycznych,**
- TFE 6 **Moda Cyfrowa** (ang. *Digital Fashion*) - zorientowane na konsumenta cyfrowe, zintegrowane tworzenie i wytwarzanie tekstyliów i ubrań w pobliżu punktu sprzedaży / użytkowania [1].

Ad TFE 1

Gospodarka odpadami stanowi ważny aspekt ochrony środowiska w Unii Europejskiej. Postępowanie z odpadami reguluje szereg dyrektyw unijnych, na podstawie których państwa członkowskie wdrażają wewnętrzne regulacje prawne. Zapobieganie powstawaniu odpadów jest priorytetem w ustanowionej w prawie wspólnotowym hierarchii sposobów postępowania z odpadami, stanowiąc jednocześnie cel, dla osiągnięcia którego kraje członkowskie Unii Europejskiej mają obowiązek podejmować odpowiednie działania. W zakresie kształtowania polityki gospodarki odpadami głównymi kierunkami działań są m.in. wspieranie wdrażania efektywnych ekonomicznie i ekologicznie technologii odzysku i unieszkodliwienia odpadów, w tym technologii pozwalających na recykling oraz odzysk energii zawartej w odpadach w procesach termicznego i biochemicznego ich przekształcenia.

Przejsie na gospodarkę o obiegu zamkniętym (*circular economy*), jest koncepcją, w której produkty, materiały oraz surowce powinny pozostawać w obiegu tak długo, jak jest to możliwe, a wytwarzanie odpadów powinno być jak najbardziej zminimalizowane. Podejście to jest istotnym elementem stworzenia niskoemisyjnej, zasobooszczędnej, innowacyjnej i konkurencyjnej gospodarki w krajach UE. Wyczerpywanie się surowców, wzrost ich cen i rosnąca zależność od dostawców z krajów trzecich stanowi poważne zagrożenie dla dalszego rozwoju gospodarczego oraz wyzwanie w kontekście ochrony środowiska.

Zgodnie z definicją *European Parliamentary Research Service* (EPRS) Circular Economy jest modelem produkcji i konsumpcji, który polega na ponownym użyciu, naprawie, odnowieniu i recyklingu istniejących materiałów i produktów w celu utrzymania materiałów w obiegu gospodarczym wszędzie tam, gdzie jest to możliwe.

Gospodarka Obiegu Zamkniętego (GOZ) oznacza, że odpady same w sobie staną się zasobem/surowcem, co w konsekwencji zminimalizuje faktyczną ilość odpadów. Kontrastuje ona zasadniczo z tradycyjnym, liniowym modelem gospodarki, który opiera się na schemacie „weź – wyprodukuj – użyj – wyrzucić” (*“take-make-consume-throw away”*) (rys. 1).

Idąc w kierunku **Gospodarki Obiegu Zamkniętego** można uzyskać korzyści, w tym:

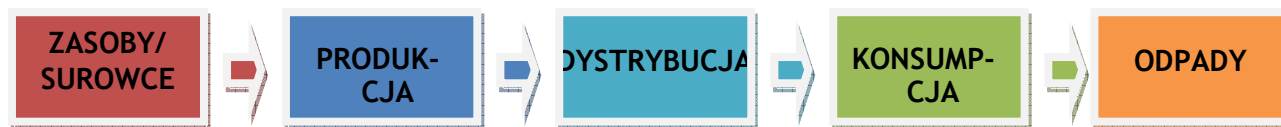
- zmniejszenie oddziaływania na środowisko (śląd środowiskowy – *environmental footprint*),
- zwiększone bezpieczeństwo dostaw surowców,

oraz

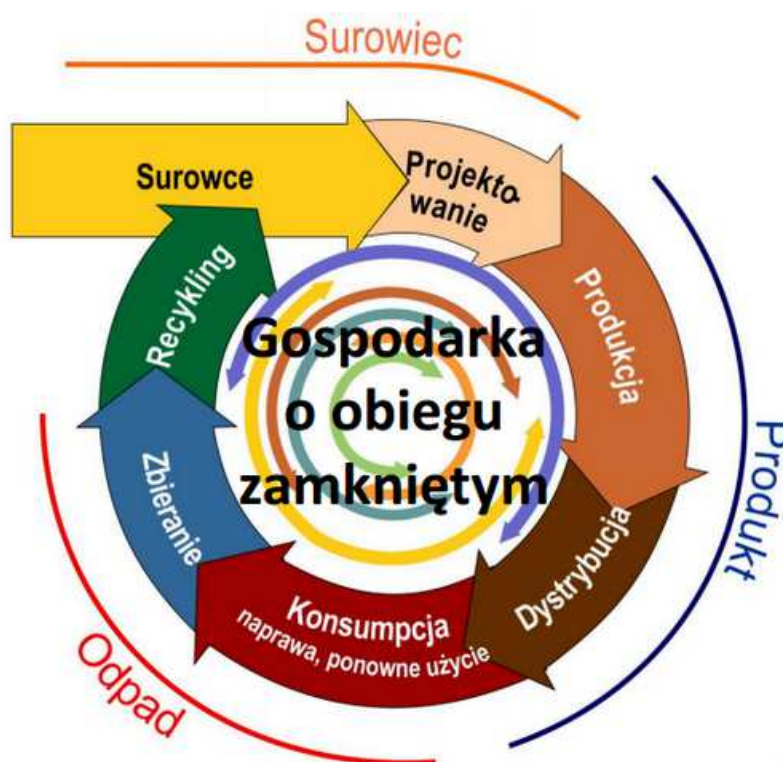
- wzrost konkurencyjności, innowacji, wzrost gospodarczy.

Istnieją jednak również wyzwania, takie jak finanse, kluczowe czynniki ekonomiczne, umiejętności, zachowania konsumentów, modele biznesowe.

Jeśli chodzi o tekstylia, cały system działa w sposób liniowy: duże ilości surowców nieodnawialnych są wydobywane/przetwarzane w celu wyprodukowania odzieży i tekstyliów technicznych, które są często używane tylko przez krótki czas, po czym materiały te są w większości wyrzucane na składowiska śmieci lub spalane.



Model gospodarki liniowej



Rys. 1. Schemat gospodarki liniowej oraz gospodarki o obiegu zamkniętym

źródło: http://waste.polsl.pl/new_www/pl,1,475,Czym_jest_GOZ.html

Wg raportu Fundacji Ellen MacArthur w 2015 r. na wysypiska śmieci trafiło lub spalaniu uległo 73% surowców wykorzystanych do produkcji 53 mln ton odzieży [2].

Pod koniec 2015 r. Komisja Europejska opublikowała komunikat dotyczący planu działania UE w zakresie gospodarki o obiegu zamkniętym. Jest on zestawem propozycji na nadchodzące lata do zrealizowania w Unii Europejskiej, które mają przyczynić się do zmiany modelu gospodarczego. Zawiera działania obejmujące wszystkie etapy cyklu życia produktu, a ponadto skupia się na kilku obszarach priorytetowych takich jak: tworzywa sztuczne, odpady żywności, surowce krytyczne, odpady rozbiórkowe i budowlane oraz biomasa i bioprodukty. Komunikat podkreśla przy tym bardzo istotną rolę wdrażania technologicznych innowacji, które przyczynią się do budowy GOZ.

W 2015 roku opracowany został polski dokument GOZ – dokument identyfikujący główne priorytety Polski, które powinny znaleźć się w – ówczesnie opracowanym przez Komisję Europejską – Planie działań GOZ.

Kluczowe elementy budowania GOZ to:

- innowacyjność, wzmocnienie współpracy pomiędzy przemysłem i sektorem nauki, a w efekcie wdrażanie innowacyjnych rozwiązań w gospodarce,
- stworzenie europejskiego rynku na surowce wtórne, na którym ułatwiony byłby ich przepływ,
- zapewnienie wysokiej jakości surowców wtórnych, wynikającej ze zrównoważonej produkcji i konsumpcji oraz
- rozwój sektora usług.

Powyższe działania zostały zaproponowane w Mapie Drogowej dotyczącej *Transformacji w kierunku gospodarki o obiegu zamkniętym*, której projekt został opracowany przez Ministerstwo Przedsiębiorczości i Technologii i przekazany do uzgodnień międzyresortowych i konsultacji społecznych w styczniu 2018 r. [3].

W dokumencie tym podjęto próbę priorytetyzacji obszarów, które powinny być przedmiotem działań zarówno w gospodarce, jak i sektorze badań.

Rozdział I „Zrównoważona produkcja przemysłowa”,

Rozdział II „Równoważona konsumpcja”,

Rozdział III „Biogospodarka,

Rozdział IV „Nowe modele biznesowe” wskazujące kierunki rozwoju przedsiębiorców do „zamykania obiegu”.

Próbę znalezienia najlepszych rozwiązań w tej dziedzinie podejmują placówki naukowo-badawcze i organizacje skupiające producentów z sektora włókienniczego pięciu krajów Europy Środkowej: Włoch (Lombardia), Węgier, Niemiec (Saksonia), Czech i Polski. Właśnie w tych krajach od połowy ubiegłego roku rozpoczęła się realizacja międzynarodowego projektu ENTeR (Expert Network on Textile Recycling), którego celem jest wsparcie firm branży włókienniczej w zarządzaniu odpadami.

Partnerami projektu są:

- **Włochy:** **CENTROCOT** - Centro Tessile Cottoniero e Abbigliamento SPA, **UNIVA** - Unione degli Industriali della Provincia di Varese,
- **Węgry:** **PBN** - Pannon Gazdasági Hálózat Egyesület, **INNOVATEX** - Textilipari Műszaki Fejlesztő és Vizsgáló Intézet Zrt.
- **Niemcy:** **STFI** - Sächsisches Textilforschungsinstitut e.V. w Chemnitz, **S!T** - SACHSEN!TEXTIL e. V.
- **Czechy:** **INOTEX** spol. s r.o, **ČTPT** - Česká Technologická Platforma pro Textil,
- **Polska:** **IW** - Instytut Włókiennictwa oraz **PIOT** – Związek Pracodawców Przemysłu Odzieżowego i Tekstylnego.

Projekt ENTeR koncentruje się na redukcji odpadów, aby zapobiec wyczerpaniu nieodnawialnych zasobów w przemyśle tekstylnym poprzez współpracę pomiędzy zakładami sektora włókienniczego a innowacyjnym systemem poszukiwania „zielonego” rynku dla ścin-ków/odpadów i alternatywnych rozwiązań dla surowców. Projekt ten jest krokiem w kierunku wdrażania innowacyjnego recyklingu w ramach gospodarki obiegu zamkniętego przy uwzględnieniu polityki Unii Europejskiej dotyczącej zagadnień ochrony środowiska.

Ramowy zakres projektu obejmuje zwiększenie wykorzystania materiałów włókienniczych poprzez redukcję powstających odpadów, a tym samym związanych z tym kosztów. Aby osiągnąć takie rezultaty zakłady powinny zastosować techniczne i technologiczne innowacje, tj.:

- nowe technologiczne procesy i operacje jednostkowe redukujące ilość powstających odpadów materiałowych oraz zużycia wody technologicznej,
- nowe zastosowania materiałów.

Jest to podejście oparte na innowacyjności i przedsiębiorczości.

Nadrzędnym celem projektu ENTeR jest wsparcie zakładów włókienniczych w zarządzaniu odpadami. Założenia projektu i współpraca pomiędzy jego Partnerami ukierunkowane są na zarządzanie odpadami i optymalizację wykorzystania odpadów biorąc pod uwagę **Life Cycle Design** – projektowanie cyklu życia produktu (lub **Ecodesign**).

Partnerzy projektu zlokalizowani są w pięciu krajach Europy Środkowej, w których znacząco reprezentowany jest sektor przemysłu włókienniczego (około 44,5% obrotów branży włókienniczej wszystkich krajów UE - źródło Euratex 2015) i istnieją krajowe platformy przemysłu włókienniczego. Projekt pomoże przyspieszyć współpracę pomiędzy zaangażowanymi regionami promując wspólną ofertę innowacyjnych usług świadczonych przez główne lokalne ośrodki badawcze i stowarzyszenia biznesowe („virtual centre”), włączając także interesariuszy publicznych (*public stakeholders*) w procesie definiowania strategicznej agendy (*Strategic Agenda*) i powiązanego z nią planu działań (*Action Plan*).

Wynikiem tych działań będzie utworzenie operacyjnego modelu współpracy (*operational collaborative model*) pomiędzy Partnerami naukowymi i biznesowymi w oparciu o narzędzie internetowe - platformę *on-line* - służącą do katalogowania, zastosowania i wykorzystania odpadów włókienniczych oraz wymianę doświadczeń.

2. Stosowanie zasad cyrkularnej gospodarki na przykładzie sztucznych traw

Sztuczne trawy są coraz częściej stosowane w wielu krajach na świecie [4]. Obszar ich zastosowań jest bardzo szeroki, m. in. jako nawierzchnie boisk sportowych, jako trawa dekoracyjna. Do produkcji sztucznej trawy stosowane są obecnie dwa polimery - polietylen i polipropylen, dawniej używano także poliamid [5, 6]. Aby zamontować sztuczną trawę na wybranej powierzchni stosowane są również inne składniki, takie jak: krzemionka z pasku, węglan wapnia, korek, łuski kokosowe, powlekany piasek kwarcowy, miąż gumowy, elementy termoplastyczne stanowiące wypełnienie sztucznej trawy. Wypełnienie symuluje glebę jaka występuje w naturalnej trawie i ma zapewnić niezbędną stabilność, jednolitość i sprężystość. Szacuje się, że sztuczne trawy posiadają żywotność średnio od 10 do 12 lat i później zostają usunięte z obiektu przy pomocy specjalistycznego sprzętu [7] i powinny być poddana recyklingowi materiałowemu.

Zgodnie z zasadą gospodarki cyrkularnej pierwszym działaniem jest znalezienie po okresie gwarancji możliwości ponownego wykorzystania sztucznych traw w różnych obiektach w przestrzeni publicznej np. na wybiegi dla psów, maty na wysypiskach śmieci lub w innych obszarach, w których wymagany jest materiał o niższej jakości.

Sztuczne trawy z boisk np. typu orlik można zebrać oraz poddać recyklingowi materiałowemu dzięki specjalnie zbudowanym do tego celu zmechanizowanym systemom. Ostatecznie w pierwszym etapie procesu recyklingu powinny zostać oddzielone:

- piasek kwarcowy,
- dwie wielkości granulatu gumowego,
- runo - żdźbła sztucznej trawy,
- wykładzina po sztucznej trawie.

Piasek kwarcowy oraz granulaty gumowy odpowiedniej wielkości mogą zostać ponownie wprowadzone w sztuczną trawę na boisku, wykładzina może zostać wykorzystana w przemyśle jako wykładzina podłogowa, a gumowy granulaty nienadający się do ponownego użytku na boisku może być wykorzystany jako domieszka do asfaltu w budowie dróg.

Runo sztucznej trawy może zostać poddane recyklingowi materiałowemu. Odpady z poliolefin, a więc z polietylenu i polipropyleny, są cennym surowcem do recyklingu materiałowego i posiadają szereg zalet, są bezwonne, nietoksyczne, mają stosunkowo dobrą odporność chemiczną. Proces regranulacji polega na stopieniu polimeru w wyciśnarce (ekstruderze), wytłoczeniu w postaci nitki, które następnie kroi się na drobne granulki - regranulaty. Regranulaty wykorzystuje się w przemyśle włókienniczym, motoryzacyjnym, podłogowym i wielu innych

[8]. Można stosować je do produkcji butelek, folii, pojemników na detergenty, oleje samochodowe, wiadra, kontenery na odpady, worki na śmieci, z wyjątkiem wyrobów stosowanych do żywności i farmaceutyków [9, 10].

W Instytucie Włókiennictwa przy współpracy z Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi wykonano badania mające na celu ocenę możliwości przeprowadzenia recyklingu materiałowego sztucznych traw (rys. 2) w formie odpadów użytkowych.



Rys 2. Widok próbki sztucznej trawy

Na rys. 3 przedstawiono elementy uzyskane po rozmontowaniu próbki sztucznej trawy. Runo tworzą trzy różniące się barwą włókna foliowe w układzie wątkowym o symbolach: „trawa 1”(kolor zielony), „trawa 2” (kolor ciemno zielony) i „trawa 3” (kolor jasno zielony). Warstwę spodnią stanowią włókna foliowe o barwie jasno beżowej oznaczone jako „trawa 4” oraz skręcone włókna foliowe o barwie beżowej oznaczone jako „trawa 5” Na podstawie oceny organoleptycznej stwierdzono, że osnowa jest pokryta cienką warstwą kleju.



Rys. 3. Widok poszczególnych elementów sztucznej trawy

W celu określenia rodzaju użytych polimerów dokonano analizy termicznej DSC przez określenie temperatury topnienia poszczególnych elementów sztucznej trawy. Wyniki badań przedstawiono w Tabeli 1.

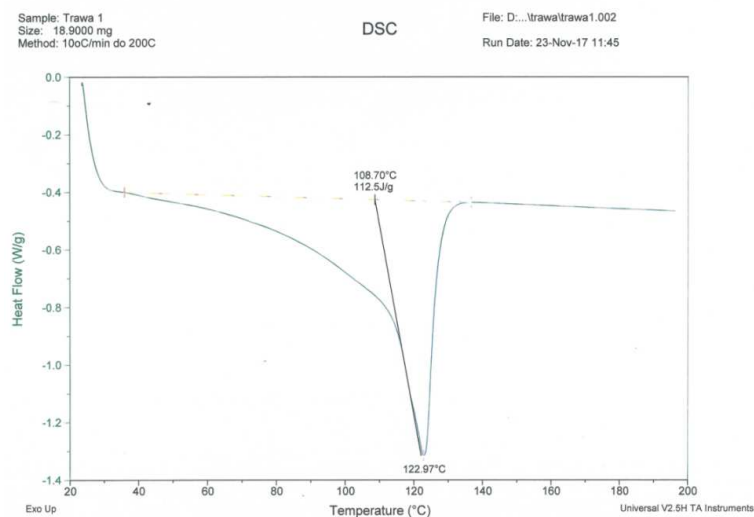
Tabela 1. Temperatura topnienia poszczególnych elementów próbki tkanej trawy

Lp.	Nazwa próbki	Temperatura topnienia Tm [°C]
1.	Trawa 1	122,97
2.	Trawa 2	124,25
3.	Trawa 3	122,47
4.	Trawa 4	Pik mały 108,6 i duży 165,2
5.	Trawa 5	Pik mały 107,7 i duży 165,6

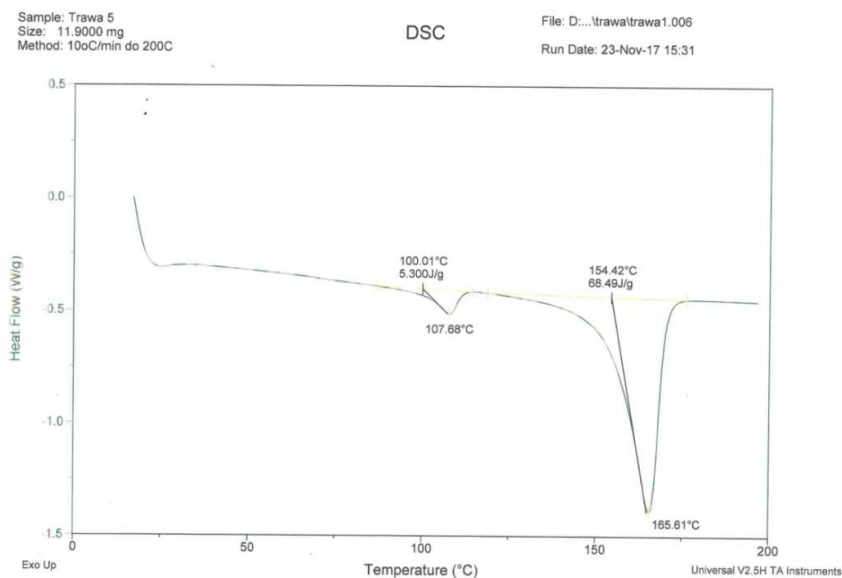
Przykładowe przebiegi DSC przedstawiono na rys. 4 i rys. 5.

Z przedstawionych danych wynika że elementy wykładziny: Trawa 1, Trawa 2 i Trawa 3 stanowią polietylen średniej gęstości (temperatura pików topnienia 123-124°C), natomiast Trawa 4 i Trawa 5 stanowi polipropylen z niewielką zawartością polietylenu niskiej gęstości, 5-8%, (lub może to być blokowy kopolimer etylenowo-propylenowy).

Zawartość polietylenu niskiej gęstości wyliczono z ciepła topnienia oraz ciepła topnienia PE i PP o 100% krystaliczności. dla PE $\Delta H_m = 293\text{J/g}$ [11, 12].



Rys. 4. Termogram DSC próbki elementu „Trawa 1”



Rys. 5. Termogram DSC próbki elementu „Trawa 5”

Opis procesu otrzymywania regranulatu polietylenu (PE) i polipropylanu (PP) z próbki tkanej sztucznej trawy

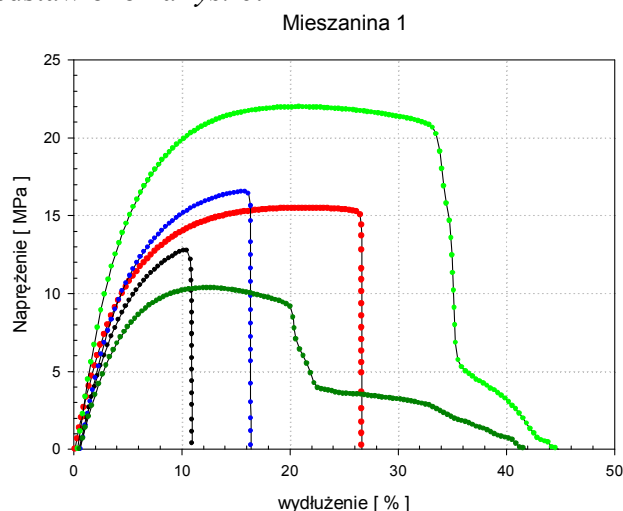
Odpowiednią ilość wykładziny rozdrobniono i stopiono w temperaturze 190°C otrzymując mieszaninę PP i PE oznaczoną jako *Mieszanina 1*. Następnie z tak otrzymanej mieszaniny wytłoczono folie o grubości 1,5 mm, z której wycięto próbki do badań mechanicznych.

Podjęto próbę modyfikacji recyklatu przez dodanie czystego polipropylenu o podobnych właściwościach, jak użyty w wykładzinie w ten sposób, aby zawartość obu typów PE w mieszaninie była około 5%. Uzyskano mieszaninę, którą oznaczono *Mieszanina 2*.

Omówienie i analiza wyników badań właściwości mechanicznych folii z regranulatu sztucznej trawy

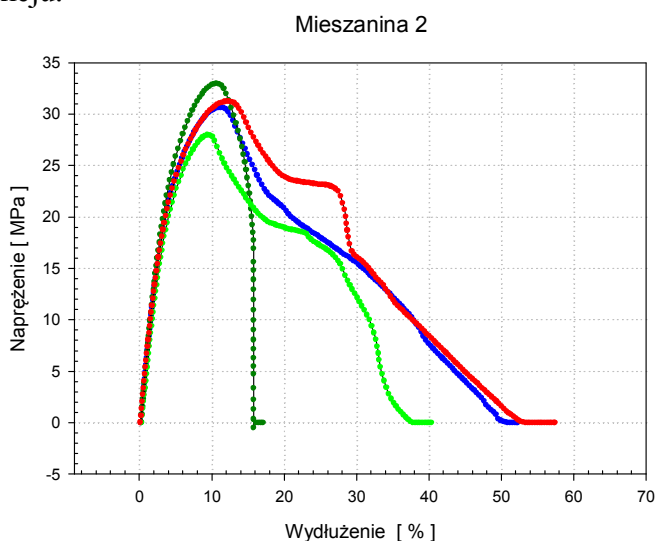
Badania właściwości mechanicznych recyklatu przeprowadzono na próbkach w postaci „wiosła” wg normy ISO 527-2 1BA długość $L_1 = 30$ mm, $L_0 = 25$ mm, szerokość $X = 5$ mm, grubość $D = 1,5$ mm, za pomocą maszyny do badań wytrzymałościowych Instron, szybkość rozciągania próbek wynosiła 5 mm/min.

Wyniki pomiarów przedstawiono na rys. 6.



Rys. 6. Krzywe rozciągania próbek Mieszaniny 1 otrzymanej z próbki tkanej trawy

Przedstawione krzywe rozciągania próbek *Mieszaniny 1* charakteryzują się dużym rozrzutem wydłużenia do zerwania jak i niskim i zróżnicowanym poziomem osiąganego naprężenia przy zerwaniu próbki. Powodem niekorzystnych właściwości mechanicznych otrzymanego tworzywa jest obecność kleju w mieszaninie pełniącego pierwotnie rolę wzmocnienia osnowy wykładziny. Podczas przetwarzania wykładziny klej nie ulega stopieniu i tworzy duże agregaty nie ulegające rozdrobnieniu. Pękanie tworzywa podczas badań mechanicznych jest inicjowane w okolicach cząstek kleju.



Rys. 7. Krzywe rozciągania próbek mieszaniny otrzymanej z próbki sztucznej trawy z polipropylenem F 401

Wyniki badań mechanicznych folii z *Mieszaniny 2* przedstawiono w formie graficznej na rys. 7. Z przebiegu krzywych rozciągania próbek widać poprawę właściwości mechanicznych.

Materiał uzyskuje napężenie na granicy plastyczności od 28 do 33 MPa, co jest wartością charakterystyczną dla handlowego PP.

Próbki wykazują tendencje do rozciągania, tworzy się charakterystyczna szyjka jednakże jej propagacja jest niewielka. Materiał oparty na recyklicie i na czystym polipropylenie nadaje się na wyroby wtryskowe i wytłaczane.

Słaba ciągliwość wynika najprawdopodobniej z obecności kleju, chociaż jego ilość jest dziesięciokrotnie mniejsza niż w recyklicie wykładziny. W celu poprawy właściwości mechanicznych recyklatu należałoby zastosować filtrację zanieczyszczeń klejowych podczas procesu przetwarzania. Wtedy taki materiał będzie wykazywał odpowiednią ciągliwość i będzie się również nadawał na wyroby orientowane wtryskowe i wytłaczane i może być wykorzystany m. in. w przemyśle włókienniczym, motoryzacyjnym, tworzyw sztucznych. Możliwość przeprowadzenia recyklingu materiałowego tkanych traw w formie odpadów użytkowych wpisuje się w koncepcję gospodarki cyklicznej Cradle to Cradle® - „od kołyski do kołyski” [13]. Zasada Cradle to Cradle®, opiera się na przekonaniu, iż ochrona środowiska może być skuteczna jedynie w przypadku, gdy w trakcie opracowywania produktu będzie odniesienie do całego cyklu życia wyrobu. Koncepcja ta wyróżnia dwa cykle: biologiczny i techniczny. W cyklu biologicznym materiały organiczne zostają całkowicie rozłożone. Typowe materiały zaliczane do cyklu biologicznego to kompostowalne włókna naturalne, produkty spożywcze oraz kosmetyczne. Z kolei do cyklu technicznego, odnoszącego się do tkanych sztucznych traw, predysponowane są nietoksyczne, nieszkodliwe materiały syntetyczne przetwarzane bez utraty jakości. Mogą być stosowane wielokrotnie zamiast być poddane „downcyklingowi” na produkty o gorszej jakości, które ostatecznie staną się odpadami i zapewnią wysypiska śmieci.

3. Podsumowanie

Głównym wyzwaniem w gospodarce odpadami na najbliższe lata jest przejście na gospodarkę o obiegu zamkniętym. W tym procesie chodzi o efektywne wykorzystanie surowców, w tym poprawę potencjału wytwarzanych odpadów w zakresie możliwości ich recyklingu i przygotowania do ponownego użycia.

Żyjemy w zmieniającym się świecie, zwiększająca się liczba ludności, ograniczenie zasobów kopalnych, zwiększa ryzyko braku zasobów naturalnych i wody.

Ekstensywny rozwój industrializacji wkracza w erę gospodarki opartej na wiedzy oraz gospodarka bazującej na podejściu „produkuj – używaj – wyrzuć do śmieci” (ang. *make – use – go to waste*) przyczyniają się do braku surowców naturalnych i skłaniają do podjęcia działań w kierunku transformacji ku gospodarce cyklicznej.

Aby zatrzymać zanieczyszczanie środowiska potrzebujemy rozszerzyć stosowanie **czystszej produkcji**, natomiast aby wspierać innowacje musimy dbać o **zrównoważenie zasobów surowcowych**.

W Ministerstwie Środowiska trwają prace nad Polityką ekologiczną państwa 2030, która wśród swoich priorytetów także odnosi się do gospodarki cyklicznej. Oczekuje się na wprowadzenie jednolitych zasad w zakresie legislacyjnym w odniesieniu do zarządzania odpadami w Polsce.

Część prac powstała w ramach realizacji projektu nr CE1136 ENTeR współfinansowanego ze środków programu Interreg Central Europe w ramach EFRR.

Literatura

1. <http://clustem.eu/regiotex-initiative-launched-by-european-textile-platform/>
2. <https://www.ellenmacarthurfoundation.org/assets/downloads/Figure-3.-Global-material-flows-for-clothing-in-2015.png>

3. <https://www.mpit.gov.pl/strony/zadania/zrownowazony-rozwoj/gospodarka-o-obiegu-zamknietym/mapa-drogowa-gospodarki-o-obiegu-zamknietym/>
4. Watterson A., Artificial Turf: Contested Terrains for Precautionary Public Health with Particular Reference to Europe?, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, **2017**, *14*, 1050, 1-16.
5. Sandkuehler P., Torres E., Polyolefins in artificial turf, *International Conference on Latest Advances In High – Tech Textiles and Textile-Based Materials*.
6. www.SyntheticTurfCuncil.org – Removal, Recovery, Reuse and Recycling of Synthetic Turf and Its System Components, 2015, 1 – 16.
7. Macko M., Flizikowski J., Mróz A. Recykling sztucznych nawierzchni sportowych, *Przetwórstwo Tworzyw*, **2013**, *5*, 507-511.
8. Berger L., Recycling and Reuse of Crumb Rubber Infill Used In Synthetic Turf Athletic Fields, 2016, 1-23.
9. Marek A., Zawadiak J., Piotrowski T., A New efficient method for the processing of post-consumer polypropylene and other polyolefin wastes into polar waxes, *Waste Management*, 2015, *46*, 62-67.
10. Stachurek I., Problemy z biodegradacją tworzyw sztucznych w środowisku, *Zeszyty Naukowe Wyższej Szkoły Zarządzania Ochroną Pracy w Katowicach*, 2012, *Nr 1* (8), 74-108.
11. Wunderlich B., Czornyj G., A study of equilibrium melting of polyethylene, *Macromolecules*, 1977, *10*, 906-913.
12. Brandrup J., Immergut E. H., Grulke, E. A., Polymer Handbook; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1999.
13. [https://epoznan.pl/Cradle to Cradle](https://epoznan.pl/Cradle%20to%20Cradle)

Ozonowanie ścieków i roztworów zawierających C.I. Reactive Black 5.

Wstępna analiza produktów rozkładu barwnika

Ozonation of C.I. Reactive Black 5 in aqueous solution and wastewater.

Preliminary analysis of ozonation side products

Lucyna Bilińska, Kazimierz Blus

Zakład Włókienniczy Biliński Sp.j.

Streszczenie

Przeprowadzono procesy degradacji barwnika C.I. Reactive Black 5 (RB5) ozonem. Badania prowadzono dla RB5 w roztworach wodnych oraz ściekach. W przypadku ozonowania roztworu RB5 bez buforowania zaobserwowano zmianę odczynu środowiska reakcji w wyniku powstawania kwasowych produktów ubocznych procesu. Zjawiska nie odnotowano dla ścieków przemysłowych. Zaobserwowano, że ścieki mają samoistną zdolność do tworzenia trwałego buforu o odczynie alkalicznym, co wpływa na mechanizm procesu utleniania zanieczyszczeń i rodzaj powstających produktów ubocznych. Podjęto próby identyfikacji produktów pośrednich przemian związków organicznych znajdujących się w rzeczywistych ściekach włókienniczych po procesie ich ozonowania za pomocą chromatografii cienkowarstwowej (TLC). Potwierdzono występowanie naftoli w mieszaninie poreakcyjnej (pK_a 2-naftol 9,51, pK_a 1-naftol 9,34, pK_a fenol 9,99). Po wykonaniu prób barwienia, barwnikami włókien celulozowych w solance odbarwionej w procesie ozonowania stwierdzono, że organiczne związki pośrednie znajdujące się w kąpeli w nieznacznym stopniu zmieniają parametry barwy w układzie CIE Lab.

Abstract

This paper was concerned to C.I. Reactive Black 5 (RB5) degradation by means of ozonation. The experiment was carried out for aqueous solution and industrial textile wastewater containing RB5. In case of the ozonation of RB5 without using a buffer the change of the reaction mixture pH was noticeable as a consequence of acidic by-products formation. But this phenomenon was not observed for the wastewater treatment. The cause was the self-buffering ability of the wastewater, what allowed to keep alkaline pH during the process. This ability determined the type of the ozonation mechanism and the occurrence of the specific by-products. The attempts of the by-products analysis by thin layer chromatography (TLC) indicated formation of naphthols within the wastewater ozonation (pK_a 2-naphthol 9.51, pK_a 1-naphthol 9.34, pK_a phenol 9.99). However, it could be concluded that the occurrence of this by-products had insignificant influence on a re-dyeing with recycled wastewater (slightly changed the color parameters in the CIE Lab system).

Wstęp

Ozon jest alotropową formą tlenu o wysokim potencjale utleniająco-redukującym (2,07 V). Dzięki tej właściwości łatwo reaguje z wieloma nieorganicznymi i organicznymi substancjami [1,2]. Jako czynnik silnie utleniający ozon znalazł zastosowanie w wielu dziedzinach życia: kosmologii, medycynie, konserwowaniu żywności, uzdatnianiu wody i oczyszczaniu ścieków [2]. To ostatnie zastosowanie może być szczególnie istotne dla przemysłu włókienniczego gdyż produkcja tekstyliów wiąże się z generowaniem ogromnych ilości ścieków silnie obciążonych zanieczyszczeniami [3].

Jednym z głównych zanieczyszczeń występującym w ściekach włókienniczych są barwniki. Te wielkocząsteczkowe związki organiczne są często mało podatne na rozkład konwencjonalnymi

metodami oczyszczania biologicznego (cehuje je niska biodegradowalność), a ich obecność w wodach powierzchniowych zakłóca warunki życia organizmów wodnych [4]. Barwniki wielokrotnie były skutecznie rozkładane za pomocą ozonowania zarówno roztworach wodnych [5–11] w jak i rzeczywistych ściekach włókienniczych [12–21], a zastosowanie tego procesu przynosiło pozytywne rezultaty. Jednakże niewiele prac naukowych poświęconych było analizie ubocznych produktów utleniania [22–26]. Zagadnienie to nie było jak dotąd rozpatrywane pod kątem wpływu tych substancji na możliwość powtórnego wykorzystania oczyszczonych ścieków do procesu barwienia, czyli ich recyklingu. Z powodu niedoboru wody na świecie zagadnienie jej recyklingu staje się coraz bardziej istotne. W krajach takich jak Indie czy Chiny, gdzie bilans wodny jest wyjątkowo niekorzystny (zapotrzebowanie na wodę przekracza jej zasoby) recykling ścieków włókienniczych staje się koniecznością.

Analiza produktów rozkładu barwników powstających podczas ozonowania jest zagadnieniem istotnym ze względu na możliwość wprowadzania do środowiska substancji ubocznych bardziej toksycznych niż te wejściowe [27]. Ponadto w przypadku zamiaru recyklingu oczyszczonych ścieków niezwykle istotnym jest sprawdzenie „powinowactwa” produktów ubocznych do tworzywa włókien, z których wykonany jest wyrób tekstylny, a co za tym idzie ich wpływu na jakość wybarwień. Jednocześnie potwierdzenie obecności konkretnych pośrednich produktów utleniania jest zadaniem pracochłonnym wymagającym zastosowania odpowiednich metod badawczych i prześledzenia prawdopodobnych mechanizmów reakcji prowadzących do poszukiwanych produktów.

W następstwie ozonowania może powstawać wiele różnych produktów utleniania. Ozon w środowisku wodnym może reagować z substancjami chemicznymi na dwa sposoby: bezpośrednio (reakcje z cząsteczkami ozonu) i pośrednio (reakcje z wtórnymi produktami rozkładu ozonu – najczęściej rodnikami). Bezpośrednie reakcje ozonu wynikają głównie z jego wysokiego potencjału utleniającego i są to reakcje typu redox lub przeniesienia atomu tlenu. W przypadku bezpośrednich reakcji ozonu ze związkami organicznymi prawdopodobne są:

- reakcje cykloaddycji, w wyniku których powstają nietrwałe ozonki, a następnie związki karbonylowe (aldehydy, ketony);
- reakcje podstawienia elektrofilowego wynikające z „ataku” spolaryzowanego atomu tlenu cząsteczki ozonu na miejsca o dużej gęstości elektronowej (takie jak wiązania azowe w cząsteczkach barwników).

Pośrednie reakcje ozonu są następstwem jego rozpadu w środowisku wodnym. Wtórne produkty rozkładu ozonu to m.in. wysoko reaktywne rodniki, wśród których najwyższym potencjałem utleniająco-redukującym odznaczana się rodnik hydroksylowy (2,8 V). Jest on głównym czynnikiem utleniającym, a reakcje z jego udziałem charakteryzuje niezwykle wysoka szybkość (stałe szybkości z zakresu $10^7 - 10^{10}$ M/s) oraz brak selektywności.

Inicjatorem rozpadu ozonu w środowisku wodnym są głównie jony hydroksylowe, co za tym idzie obecność wolnych rodników silnie zależy od wartości pH mieszaniny reakcyjnej. Bezpośrednie reakcje ozonu są dominującymi w środowisku kwaśnym do pH około 4 [28], wraz ze wzrostem alkaliczności reakcje pośredniego utleniania stają się coraz bardziej częste. W środowisku zasadowym ($\text{pH} > 10$) utlenianie zachodzi niemal wyłącznie za sprawą wtórnych produktów rozkładu ozonu [1,2]. Można zatem wnioskować, iż rodzaj powstających produktów utleniania związków występujących w mieszaninie reakcyjnej (zanieczyszczeń) silnie zależy od wartości pH.

W niniejszej pracy poczyniono obserwacje dotyczące przebiegu procesu ozonowania mieszaniny reakcyjnej buforowanej i niebuforowanej oraz zmiany odczynu środowiska w trakcie procesu.

Podjęto próbę identyfikacji produktów utleniania barwnika C.I. Reactive Black 5 (RB5) poprzez ozonowanie w środowisku alkalicznym za pomocą chromatografii cienkowarstwowej (TLC). Badania te miały charakter wstępny, a zidentyfikowane związki pozwoliły na zaproponowanie uproszczonego mechanizmu utleniania RB5. Przeprowadzono próby powtórnego barwienia próbek tekstylnych z wykorzystaniem oczyszczonych ścieków w pięciu cyklach. Dokonano oceny kolorymetrycznej wykonanych wybarwień poprzez wyznaczenie wskaźnika DE_{CMC} . Zbadano próbki ścieków po każdym cyklu barwienia pod kątem akumulacji produktów pośrednich utleniania.

Eksperyment

Ozonowanie

Ozonowaniu poddano roztwór wodny zawierający barwnik reaktywny C.I. Reactive Black 5 (RB5) w postaci oczyszczonej z firmy Boruta Zachem (Polska) oraz ścieki zawierające RB5 w postaci handlowej jako Bezaktiv Schwarz S-NN z firmy CHT Group (Niemcy). Ponadto ścieki zawierały: środek pomocniczy Perigen LDR – Textilchemie Dr. Petry Co. (Niemcy), NaCl, NaOH, Na_2CO_3 – produkty techniczne.

Ozonowanie prowadzono w szklanym reaktorze o objętości 1 L, pracującym w sposób pół-okresowy. Temperaturę i pH mierzono miernikiem zewnętrznym Elmetron CP-411 (czujnik i elektroda zanurzone wewnątrz reaktora). Ozon wytwarzano z tlenu przy użyciu ozonatora firmy Ozonex. Tlen o czystości 99,5% stosowany do wytwarzania ozonu dostarczany był z butli gazowej. Stężenie ozonu w mieszaninie gazowej mierzono na wlocie i wylocie z reaktora przy pomocy miernika ozonu firmy BMT typ 963 Vent.

Barwienie

Do barwienia zastosowano Synozol Yellow KHL (YKHL), Synozol Red K-3BS 150% (RK3BS), zakupione od firmy Kisco Co. (Turcja) oraz Bezaktiv Schwarz S-NN z firmy CHT Group (Niemcy). Ponadto skład kąpieli barwiących obejmował Perigen LDR, NaCl, NaOH, Na_2CO_3 opisane powyżej.

Barwiono próbki dzianin bawełnianych (100% CO) o masie 10 g i przy krotności 1:12. Barwienie wykonywano standardową metodą gradientową w 60°C za pomocą urządzenia laboratoryjnego LABOMAT typ BFA-12 zakupionego od firmy Mathis AG (Austria).

Oznaczenia

Barwę roztworów i ścieków mierzono spektrofotometrycznie w kuwetach kwarcowych ($d = 10$ mm) przy długościach fali odpowiadających maksimum absorbancji badanych barwników. Pomiaru tego dokonywano za pomocą spektrofotometru Helios firmy Thermo.

Analizy produktów utleniania dokonywano za pomocą chromatografii cienkowarstwowej (TLC). Zastosowano płytki TLC Silica gel 60 F₂₅₄ oraz eluenty: octan etylu: n- butanol: woda (1:1:8) i octan etylu: n- propanol: woda (6:1:3).

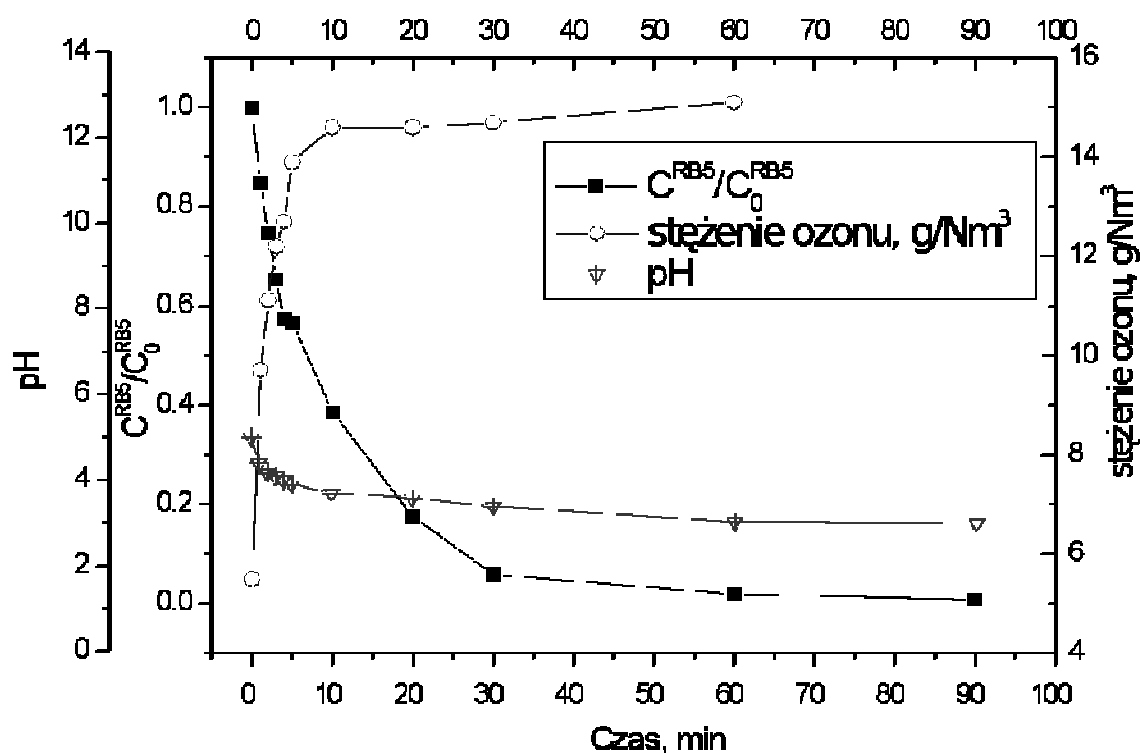
Pomiary barwy próbek tekstyliów wykonywano za pomocą spektrofotometru odbiciowego DataColor zgodnie z normą ISO 105-J03.

Dyskusja wyników

Odczyn środowiska reakcji – wpływ na mechanizm utleniania

Ozonowanie przeprowadzono w dwóch wariantach: dla roztworu RB5 o stężeniu 125 mg/L bez zastosowania buforu oraz dla ścieków rzeczywistych po procesie barwienia reaktywnego włókien celulozowych zawierających RB5.

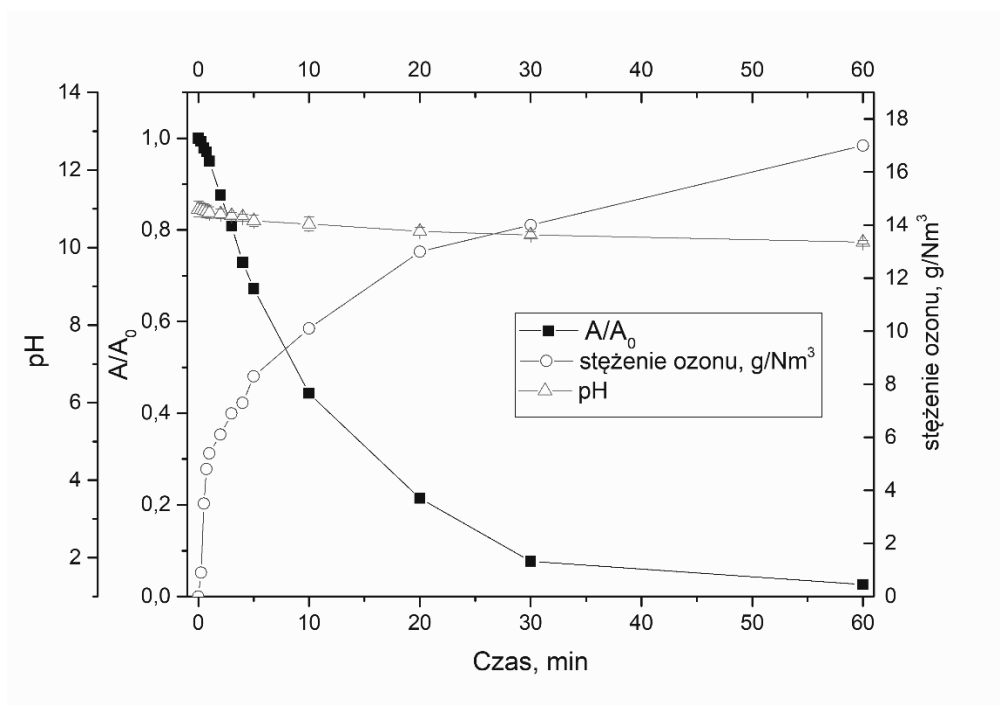
W wyniku prowadzenia procesu ozonowania w niebuforowanym roztworze wodnym obserwowano znaczny spadek wartości pH (rys. 1.), który był zapewne spowodowany powstawaniem kwasowych produktów utleniania podobnie jak w przypadku badań De Souza [29]. W takiej sytuacji może dochodzić do zmiany mechanizmu utleniania podczas ozonowania. W środowisku kwaśnym dominuje bezpośrednia reakcja ozonu ze związkami organicznymi, w przypadku ozonowania w pH alkalicznym reakcje utleniania zachodzą przy udziale rodników – głównie hydroksylowych.



Rys. 1. Zmiana stężenia RB5, pH w roztworze reakcyjnym oraz ozonu w gazie wylotowym w czasie ozonowania RB5 w roztworze niebuforowanym wodnym, $C_{0RB5}=125\text{mg/L}$, $C^G_{O_3}=20\text{gO}_3/\text{Nm}^3$, $Q=20\text{ L/h}$

W warunkach przemysłowych buforowanie ścieków może być trudne do stosowania. Jednak w przypadku prowadzonych badań ścieki przemysłowe charakteryzowały się specyficznym składem. W kąpielach barwiących (z użyciem barwników reaktywnych) będących obiektem badań, poprzez dodanie zasady sodowej i/lub węglanu sodu wytwarza się układ buforowy zapewniający prowadzenie procesu barwienia w środowisku alkalicznym (pH 10,5 - 12). Ten układ buforowy jest na tyle trwały, iż pozostaje w ściekach. W trakcie prowadzenia procesu ozonowania ścieków rzeczywistych nie zmieniano składu ścieków. Zaobserwowano nieznaczny spadek wartości pH w trakcie prowadzenia procesu ozonowania (rys. 2.), będący wynikiem powstawania pośrednich produktów utleniania. Nie odnotowano natomiast spadku pH, który mógłby spowodować znaczącą zmianę mechanizmu utleniania. Można zatem wnioskować, że w trakcie ozonowania ście-

ków rzeczywistych mechanizm utleniania RB5 polega głównie na zachodzeniu reakcji rodnikowych.



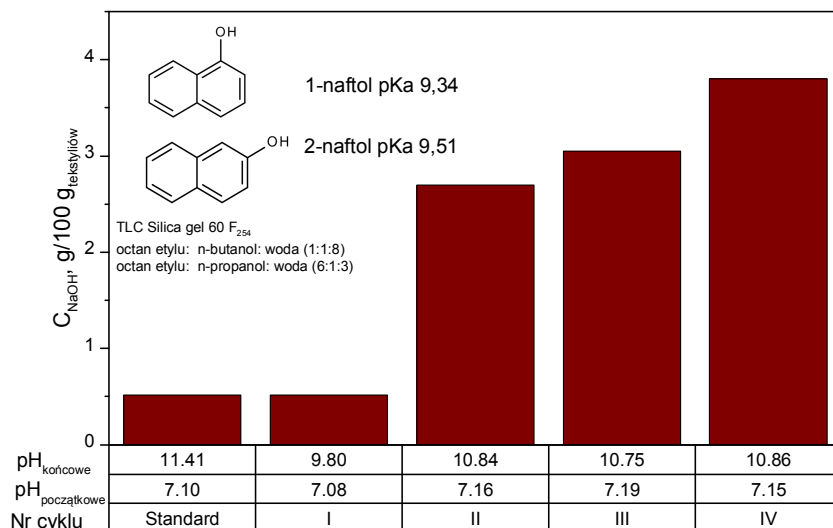
Rys. 2. Odbarwianie ścieków rzeczywistych. Zmiana absorbancji, oraz pH w ściekach stężenia ozonu w gazie wylotowym w czasie ozonowania, C_{0RB5} ok. 500 mg/L, $C_{O_3}^G=20\text{gO}_3/\text{Nm}^3$, $Q=20\text{ L/h}$

Analiza produktów procesu utleniania

Podjęto próby identyfikacji produktów pośrednich przemian związków organicznych znajdujących się w rzeczywistych ściekach włókienniczych po procesie ich ozonowania za pomocą chromatografii cienkowarstwowej (TLC). Stwierdzono:

- fluorescencję w świetle lampy UV charakterystyczną dla pochodnych hydroksylowych naftalenu,
- brak charakterystycznego zabarwienia po wywołaniu chromatogramów odczynnikiem Ehrlicha świadczącego o obecności amin,
- po wywołaniu chromatogramów diazozwiązkiem 4-nitroaniliny zaobserwowano pojawienie się barwnych plamek (czerwonych) świadczące (zaszły reakcje sprzęgania) o obecności hydroksylowych związków aromatycznych prawdopodobnie pochodnych naftoli i fenoli.

Ponadto zaobserwowano, że po procesie ozonowania pH ścieków obniża się. Wytwarza się roztwór buforowy o pH w granicach 9,5 – 10, co może potwierdzać tezę o występowaniu naftoli (pK_a 2-naftol 9,51, pK_a 1-naftol 9,34, pK_a fenol 9,99). Na rys. 4 zaprezentowano stężenia NaOH stosowane w kolejnych cyklach barwienia (za każdym razem wykorzystywaną tą samą uprzednio oczyszczoną kąpiel barwiarą). Można zaobserwować, że z każdym kolejnym cyklem barwienia ilość podawanego NaOH musiała ulegać zwiększeniu aby osiągnąć odpowiedni odczyn kąpeli barwiącej. Ta obserwacja daje podstawy do wnioskowania o akumulacji ubocznych produktów ozonowania (tworzenie co raz bardziej trwałego układu buforującego).



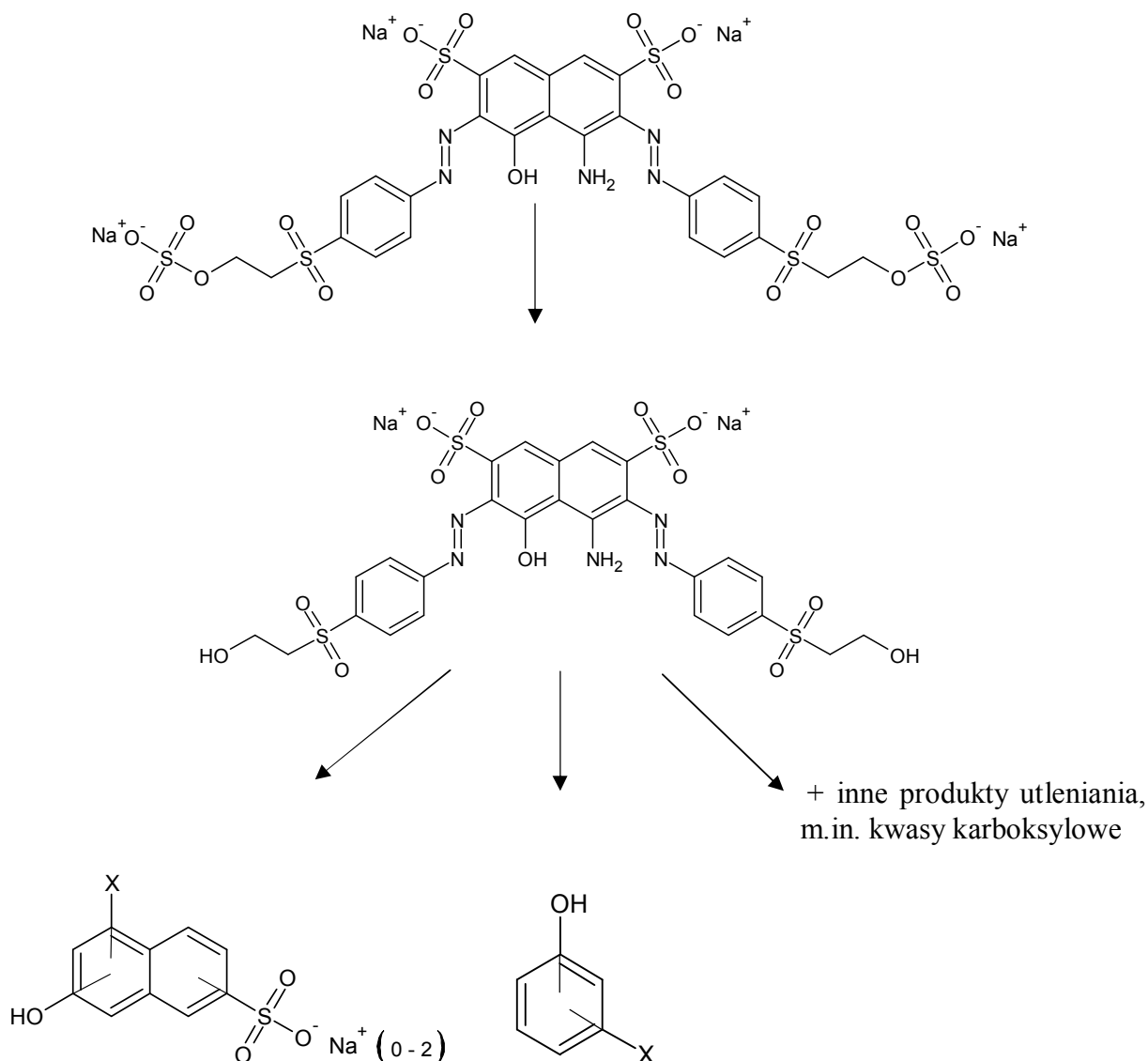
Rys. 3. Ilości NaOH (g) zastosowane w kolejnych cyklach barwienia w recykulowanych ściekach oraz wartości pH przed i po procesie barwienia. Masa próbki tekstylnej 10 g, krotność kąpieli 1:1

W trakcie badań podjęto równocześnie próbę identyfikacji powstających w trakcie ozonowania pośrednich produktów utleniania barwnika RB5 za pomocą chromatografii cieczowej ze spektrometrem mas (UHPLC/MS). Niestety podjęte próby analizy okazały się bardzo trudne. Ze względu na nieselektywność procesu utleniania powodującą powstawanie szeregu związków oraz znaczące zanieczyszczenie próby barwnika nie było możliwe zidentyfikowanie charakterystycznych pików widm masowych. Taki wynik analiz, chociaż niezadowolający, daje podstawę do stwierdzenia, że tworzący się w ściekach farbiarskich układ buforujący o odczynie alkalicznym jest promotorem utleniania za pośrednictwem mechanizmu pośredniego – rodnikowego. W wyniku szeregu nieselektywnych reakcji o wysokich stałych szybkości rodnika hydroksylowego z cząsteczkami barwnika i produktami jego rozkładu powstaje wiele związków o niskich masach cząsteczkowych.

Biorąc pod uwagę powyższe spostrzeżenia oraz założenia, że:

1. Współczesne barwniki reaktywne spełniają wymogi dotyczące toksyczności, alergenicności i kancerogenności m.in. nie zawierają oraz nie odbudowują amin z grypy MAK IIIA1, MAK III A2.
2. Procesy aplikacji barwników reaktywnych na włókna celulozowe prowadzi się dwuetapowo. W pierwszym etapie, w środowisku zbliżonym do obojętnego, w obecności elektrolitów i środków powierzchniowo-czynnych, w drugim natomiast podwyższa się pH kąpieli barwiącej do wartości 10,5-12,00 w celu związania kowalencyjnie barwnika z włóknem celulozowym. Podczas barwienia na kolor czarny stosuje się 6 – 8% barwnika w stosunku do masy włókna, zaś na pozostałe kolory ok. 1% w stosunku do masy włókna. W ściekach po operacji barwienia na kolor czarny znajduje się zatem 1 – 1,5 g/L barwnika w postaci hydrolizatu. Wybarwione włókno poddaje się następnie procesowi prania i płukania, w ściekach po tych procesach znajduje się 0,001 – 0,10 g barwnika.

Zaproponowano następujący schemat reakcji zachodzących podczas barwienia i ozonowania (rys. 4):

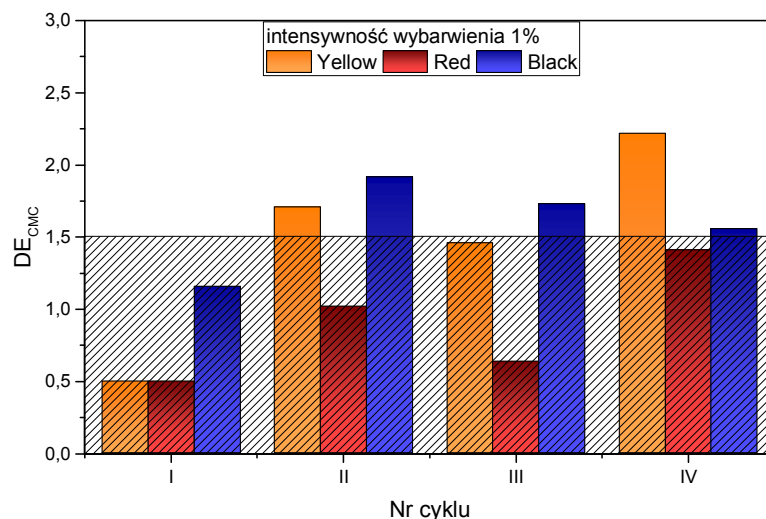


Rys. 4. Prawdopodobny schemat degradacji RB5

W pH alkalicznym szereg reakcji ma charakter rodnikowy, są one wtedy nieselektywne, co dodatkowo komplikuje śledzenie procesu degradacji. Wnioskiem płynącym z niniejszej pracy jest potwierdzenie, że w pierwszym etapie utleniania następuje dekoloryzacja ścieków, a następnie stopniowy rozkład produktów pośrednich.

Można wnioskować, że produkty pośrednie o niewielkich masach cząsteczkowych powstające po procesie ozonowania charakteryzują się niskim powinowactwem do włókien celulozowych i pozostają w kąpielach barwarskich. Spostrzeżenie to potwierdzają badania dotyczące ponownego wykorzystania solanki po jej odbarwieniu w procesie ozonowania w 5 kolejnych cyklach barwienia. Zaobserwowano, że stężenia pośrednich związków organicznych po każdym cyklu ozonowania wzrastały. Potwierdza to także fakt, że należało stosować coraz większe stężenia kwasów w celu neutralizacji ścieków po ozonowaniu. Zaobserwowano także zwiększenie ilości i intensywności plamek po wywoływaniu chromatogramów di-azozwiązkiem 4-aniliny po każdym kolejnym cyklu barwienia.

Po wykonaniu prób barwienia, barwnikami włókien celulozowych w solance odbarwionej w procesie ozonowania stwierdzono, że organiczne związki pośrednie znajdujące się w kąpeli w nieznacznym stopniu zmieniają parametry barwy w układzie CIE Lab (rys. 5).



Rys. 5. Różnica barwy wyrażona jako wskaźnik DE_{CMC} pomiędzy wybarwieniem wzorcowym (wybarwienie standardowe z wykorzystaniem wody świeżej) a wybarwieniem wykonanym przy użyciu oczyszczonych ścieków

Podsumowanie

W wyniku przeprowadzonych badań potwierdzono, że mechanizm utleniania w trakcie procesu ozonowania silnie zależy od odczynu środowiska reakcji. W mieszaninie reakcyjnej o odczynie zbliżonym do obojętnego zaobserwowano stopniowy spadek wartości pH. Zjawisko było następstwem selektywnych reakcji cząsteczek ozonu ze związkami organicznymi (cząsteczkami barwnika i jego produktami rozkładu) a w konsekwencji powstawaniem kwasów karboksylowych. W przypadku ozonowania ścieków rzeczywistych po procesie barwienia barwnikami reaktywnymi zaobserwowano tworzenie się trwałego układu buforowego utrzymującego zasadowy odczyn środowiska. W tym przypadku stwierdzono utlenianie głównie pośrednie za sprawą rodników, co potwierdzono poprzez wykrycie za pomocą TLC naftoli i fenoli – związków o stosunkowo niskich masach cząsteczkowych.

Na podstawie poczynionych spostrzeżeń zaproponowano uproszczony schemat prawdopodobnego rozkładu RB5 w ściekach włókienniczych na drodze ozonowania.

Zaobserwowano akumulację pośrednich produktów utleniania w przypadku cyklicznego wykorzystywania tej samej kąpieli farbiarskiej (5 cykli). Nie zauważono natomiast znaczącego wpływu obecności produktów pośrednich utleniania na jakość wybarwień, co może świadczyć o ograniczonym powinowactwie tych substancji do włókien celulozowych.

Literatura

- [1] F.J. Beltran, *Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems*, Lewis Publishers, 2004.
- [2] R. Zarzycki, *Zaawansowane techniki utleniania w ochronie środowiska*, Polska Akademia Nauk, Oddział w Łodzi, 2002.
- [3] E. Kalliala, P. Talvenmaa, *Environmental profile of textile wet processing in Finland*, J. Clean. Prod. 8 (2000) 143–154. doi:10.1016/S0959-6526(99)00313-3.
- [4] K. Paździor, J. Wrębiak, A. Klepacz-Smółka, M. Gmurek, L. Bilińska, L. Kos, J. Sójka-Ledakowicz, S. Ledakowicz, *Influence of ozonation and biodegradation on toxicity of industrial textile wastewater*, J. Environ. Manage. 195 (2017) 166–173. doi:10.1016/j.jenvman.2016.06.055.

- [5] P. Colindres, H. Yee-Madeira, E. Reguera, Removal of Reactive Black 5 from aqueous solution by ozone for water reuse in textile dyeing processes, *Desalination*. 258 (2010) 154–158. doi:10.1016/j.desal.2010.03.021.
- [6] M.T.F. Tabrizi, D. Glasser, D. Hildebrandt, Wastewater treatment of reactive dyestuffs by ozonation in a semi-batch reactor, *Chem. Eng. J.* 166 (2011) 662–668. doi:10.1016/j.cej.2010.11.043.
- [7] J. Chung, J.-O. Kim, Application of advanced oxidation processes to remove refractory compounds from dye wastewater, *Desalin. Water Treat.* 25 (2012) 233–240. doi:10.5004/dwt.2011.1935.
- [8] I. Arslan, I. Akmehtmet Balcioglu, T. Tuhkanen, Advanced oxidation of synthetic dyehouse effluent by O₃, H₂O₂/O₃ and H₂O₂/UV processes, *Environ. Technol.* 20 (1999) 921–931. doi:10.1080/09593332008616887.
- [9] I.A. Alaton, I.A. Balcioglu, D.W. Bahnemann, Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: Comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes, *Water Res.* 36 (2002) 1143–1154. doi:10.1016/S0043-1354(01)00335-9.
- [10] S. Ledakowicz, M. Solecka, R. Zylla, Biodegradation, decolourisation and detoxification of textile wastewater enhanced by advanced oxidation processes, *J. Biotechnol.* 89 (2001) 175–184. doi:10.1016/S0168-1656(01)00296-6.
- [11] K. Sarayu, K. Swaminathan, S. Sandhya, Assessment of degradation of eight commercial reactive azo dyes individually and in mixture in aqueous solution by ozonation, *Dye. Pigment.* 75 (2007) 362–368. doi:10.1016/j.dyepig.2006.06.011.
- [12] I. Arslan, I.A. Balcioglu, Advanced oxidation of raw and biotreated textile industry wastewater with O₃, H₂O₂/UV-C and their sequential application, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 60 (2001) 53–60.
- [13] J.C. Cardoso, G.G. Bessegato, M.V. Boldrin Zanoni, Efficiency comparison of ozonation, photolysis, photocatalysis and photoelectrocatalysis methods in real textile wastewater decolorization, *Water Res.* 98 (2016) 39–46. doi:10.1016/j.watres.2016.04.004.
- [14] I.A. Shaikh, F. Ahmed, A.R. Sahito, A.A. Pathan, In-situ Decolorization of Residual Dye Effluent in Textile Jet Dyeing Machine by Ozone, *Pak. J. Anal. Environ. Chem.* 15 (2014) 72–76.
- [15] E. Hu, S. Shang, X. Tao, S. Jiang, K. Chiu, Regeneration and reuse of highly polluting textile dyeing effluents through catalytic ozonation with carbon aerogel catalysts, *J. Clean. Prod.* 137 (2016) 1055–1065. doi:10.1016/j.jclepro.2016.07.194.
- [16] L. Qi, X. Wang, Q. Xu, Coupling of biological methods with membrane filtration using ozone as pre-treatment for water reuse, *Desalination*. 270 (2011) 264–268. doi:10.1016/j.desal.2010.11.054.
- [17] N. Azbar, T. Yonar, K. Kestioglu, 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 doi:10.1016/j.chemosphere.2003.10.046.
- [18] A. Dulov, N. Dulova, M. Trapido, Combined physicochemical treatment of textile and mixed industrial wastewater, *Ozone Sci. Eng.* 33 (2011) 285–293. doi:10.1080/01919512.2011.583136.
- [19] C.A. Somensi, E.L. Simionatto, S.L. Bertoli, A. Wisniewski, C.M. Radetski, 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, *J. Hazard. Mater.* 175 (2010) 235–240. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.09.154.
- [20] A. Baban, A. Yediler, D. Lienert, N. Kemerdere, A. Kettrup, Ozonation of high strength segregated effluents from a woollen textile dyeing and finishing plant, *Dye. Pigment.* 58 (2003) 93–98. doi:10.1016/S0143-7208(03)00047-0.
- [21] G. Ciardelli, N. Ranieri, The treatment and reuse of wastewater in the textile industry by means of ozonation and electroflocculation, *Water Res.* 35 (2001) 567–572. doi:10.1016/S0043-1354(00)00286-4.

- [22] M.A. Meetani, S.M. Hisaindee, F. Abdullah, S.S. Ashraf, M.A. Rauf, Liquid chromatography tandem mass spectrometry analysis of photodegradation of a diazo compound: A mechanistic study, *Chemosphere*. 80 (2010) 422–427. doi:10.1016/j.chemosphere.2010.04.065.
- [23] S. Venkatesh, A.R. Quaff, N.D. Pandey, K. Venkatesh, Impact of Ozonation on Decolorization and Mineralization of Azo Dyes: Biodegradability Enhancement, By-Products Formation, Required Energy and Cost, *Ozone Sci. Eng.* 37 (2015) 420–430. doi:10.1080/01919512.2015.1027810.
- [24] A. Pérez, T. Poznyak, I. Chairez, Effect of additives on ozone-based decomposition of Reactive Black 5 and Direct Red 28 dyes, *Water Environ. Res.* 85 (2013) 291–300. doi:10.2175/106143013X13596524515988.
- [25] M. Constapel, M. Schellenträger, J.M. Marzinkowski, S. Gäb, Degradation of reactive dyes in wastewater from the textile industry by ozone: Analysis of the products by accurate masses, *Water Res.* 43 (2009) 733–743. doi:10.1016/j.watres.2008.11.006.
- [26] X. Wang, X. Cheng, D. Sun, Y. Ren, G. Xu, Fate and transformation of naphthylaminesulfonic azo dye Reactive Black 5 during wastewater treatment process, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21 (2014) 5713–5723. doi:10.1007/s11356-014-2502-y.
- [27] L. Bilińska, M. Gmurek, S. Ledakowicz, Comparison between industrial and simulated textile wastewater treatment by AOPs – Biodegradability, toxicity and cost assessment, *Chem. Eng. J.* 306 (2016). doi:10.1016/j.cej.2016.07.100.
- [28] L. Bilińska, R. Żyła, K. Smółka, M. Gmurek, S. Ledakowicz, Modeling of ozonation of C.I. reactive black 5 through a kinetic approach, *Fibres Text. East. Eur.* 25 (2017). doi:10.5604/01.3001.0010.4628.
- [29] S.M. de A.G.U. de Souza, K.A.S. Bonilla, A.A.U. de Souza, Removal of COD and color from hydrolyzed textile azo dye by combined ozonation and biological treatment, *J. Hazard. Mater.* 179 (2010) 35–42. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.02.053.

Nierównomierność wybarwień. Środki pomocnicze przeciwdziałające powstawaniu nierównomierności podczas procesu barwienia.

Zenon Grabarczyk
Clarchem Polska Sp. z o. o.

Streszczenie

Z uwagi na brak możliwości stwierdzenia, przed barwieniem, w jakim stopniu dostarczony do barwienia surowiec jest niejednorodny musimy założyć, że jest nierównomierny i odpowiednio do tego założenia prowadzić proces. W procesie barwienia nie jest możliwa poprawa nierównomierności surowca, możemy tylko nie ekspozować tych wad i w mniejszym lub większym stopniu je maskować, ale przede wszystkim nie pogłębić przez nieodpowiednie prowadzenie procesu. Pożądany efekt uzyskamy używając odpowiednich barwników i środków pomocniczych, wśród których najważniejszą rolę odgrywają środki „wyrównujące”, właściwe dla danego procesu barwienia, a które właściwie powinny się nazywać „środkami zapobiegającymi nierównomiernościom”. Istotna jest też rola środków decydujących o pH kąpieli barwiącej i dodatek elektrolitów.

Abstract

Due to the lack of possibility to determine, before dyeing process, to what extent the raw material delivered for dyeing is heterogeneous, we must assume that it is unlevel and run dyeing process accordingly to it. In the dyeing process it is not possible to improve the irregularity of the raw material, we can only not expose these defects and to a greater or lesser extent mask them, but above all do not deepen by inadequate process. The desired effect will be obtained by using appropriate dyes and auxiliaries, among which the most important role is played by "leveling" agents appropriate for a given dyeing process, which should actually be called "anti-irregularity agents". The role of agents that determine the pH of the dyeing bath and the addition of electrolytes is also important.

Zmniejszająca się paleta barwników, będąca do dyspozycji kolorysty-technologa stwarza trudności z uzyskaniem na materiałach włókienniczych równomiernych wybarwień o założonej barwie i żądanych trwałościach. Trwałości i barwa to dobór odpowiednich barwników. Równomierność wybarwień jest zaś związana z właściwościami barwionego substratu czyli budową chemiczną, strukturą molekularną i nadmolekularną, oraz całą historią przerobu włókien. Ponieważ nie ma możliwości stwierdzenia przed barwieniem w jakim stopniu dostarczony do barwienia surowiec jest niejednorodny musimy założyć, że jest nierównomierny i odpowiednio do tego założenia prowadzić proces barwienia.

Barwienie i drukowanie możemy uznać za zjawisko przenoszenia masy, występujące na powierzchni rozdziału faz; materiał włóknisty – otaczające środowisko, zachodzące w złożonych hydrodynamicznych i cieplnych warunkach. Teoretyczny opis tego zjawiska mieści się w ramach stosowanej chemii fizycznej, termodynamiki i hydrodynamiki.

W procesie barwienia kąpielowego wyrobów włókienniczych wyróżnić można następujące kolejno po sobie etapy:

- rozpuszczanie się barwnika w kąpieli,
- transport (dyfuzja) rozpuszczonego w kąpieli barwnika do powierzchni włókna (w rzeczywistych układach barwiarskich następuje to w wyniku kombinacji procesu dyfuzji oraz konwekcyjnego transportu masy),

- dyfuzja przez nieruchomą adhezyjną warstwę kąpieli, przylegającą do powierzchni włókna. (Adhezyjną warstwę kąpieli stanowią dość silnie związane z powierzchnią włókna jony. Różni się ona dość istotnie właściwościami od wnętrza kąpieli barwiarskiej, jest też wzbogacona w barwnik. Twierdzi się, że jest to warstwa utrudniająca transport barwnika do powierzchni włókna. Grubość tej warstwy w realnych układach określona jest przez takie cechy charakterystyczne układu barwiarskiego jak; skład kąpieli barwiarskiej, rodzaj aparatury, postać barwionego surowca, szybkość przepływu kąpieli),
- adsorpcja na zewnętrznej powierzchni włókna jonów lub cząsteczek barwnika rozproszonych w roztworze. Istotna dla tego etapu jest wielkość powierzchni włókna, która, w włóknach naturalnych zależy od budowy morfologicznej, a w włóknach chemicznych od regularności przekroju poprzecznego,
- dyfuzja do wnętrza włókna. Wyjaśniają ją dwa mechanizmy; dyfuzja w „swobodnej objętości” lub dyfuzja w porach włókna wypełnionych roztworem barwnika. Który mechanizm przeważa zależy to od zachowania się włókien pod wpływem ciepła, porowatości tworzywa i zdolności do pęcznienia w kąpieli barwiącej. Przyjmuje się, że w przypadku włókien hydrofobowych (prawie wszystkie włókna syntetyczne) przeważa mechanizm dyfuzji w swobodnej objętości, a dla włókien naturalnych dyfuzja w porach włókna,
- wiązanie się cząsteczek lub jonów barwnika z makrocząsteczkami polimeru w dostępnych dla barwnika obszarach włókna. Jaki rodzaj wiązania lub wiązań występuje zależy to od układu włókno-barwnik. Na tym etapie występuje też agregacja cząsteczek barwnika.

Zakończenie barwienia ustalamy arbitralnie, nie zważając na fakt, że być może koniec barwienia, czyli osiągnięcie równowagi pomiędzy stężeniem barwnika na włóknie a stężeniem w kąpieli, jeszcze nie nastąpiło.

Wybarwienie uznaje się za równomierne, jeśli w wyniku barwienia substrat w całej masie będzie wykazywał taką samą głębokość i odcień barwy. Ponieważ procesy zachodzące w omówionych etapach są odwracalne, równolegle zachodzi zrywanie wiązań, dyfuzja z wnętrza włókna do powierzchni, desorpcja z powierzchni włókna do roztworu, przemieszczanie się w kąpieli i dalej adsorpcja w innym miejscu włókna, ponowna dyfuzja i wiązanie się z aktywnymi centrami włókna. Wynikiem tego jest wyrównywanie rozmieszczenia barwnika w całej masie włókna, i dlatego nawet po wyczerpaniu barwnika należy prowadzić proces aby barwnik mógł swobodnie migrować. W fazie barwienia należy zwrócić uwagę na szybkość sorpcji, ponieważ zbyt gwałtowna prowadzi do nierównomierności. Regulujemy ją poprzez ograniczenie dyfuzji barwnika do powierzchni i wnętrza włókna, czyli stopniowe dostarczanie energii kinetycznej cząsteczkom barwnika. Energię kinetyczną cząsteczki uzyskują w trakcie ogrzewania kąpieli i jej przepływu przez barwiony materiał. Nierównomierny rozkład temperatury kąpieli i zbyt szybkie jej podnoszenie może doprowadzić do nierównego wybarwienia, które może nie poprawić swobodna migracja barwnika, będąca ostatnim stadium barwienia.

W związku z tym przyjmuje się dwie strategie barwienia. Pierwsza to powolne podnoszenie temperatury i krótki etap migracji po osiągnięciu maksymalnej temperatury barwienia. Druga to szybkie podnoszenie temperatury i wydłużony etap migracji. Obie strategie jeszcze nie zapewniają nam równomiernych wybarwień potrzebne jest współdziałanie z barwnikami i środka pomocniczymi.

Proces barwienia możemy regulować poprzez:

- sterowanie temperaturą,
- sterowanie hydrodynamiczne - prędkość przepływu, rodzaj aparatu barwiarskiego,
- sterowanie chemiczne - środki wyrównujące – sterowanie ilością uwalnianego kwasu lub alkaliów, dodatkiem elektrolitów,

- oraz doboru właściwych barwników.

Dwie pierwsze możliwości sterowania procesem są oczywiście związane z właściwościami aparatury do użycia do barwienia i dlatego mamy ograniczony wpływ na przebieg procesu. Pozostaje nam wykorzystać w pełni sterowanie chemiczne i dobór barwników do możliwości barwiarki i strategii barwienia.

W procesie barwienia nie jest możliwa poprawa nierównomierności surowca, możemy tylko nie eksponować tych wad i w mniejszym lub większym stopniu je maskować, ale przede wszystkim nie pogłębić przez nieodpowiednie prowadzenie procesu. Uzyskamy pożądany efekt używając odpowiednich barwników i środków pomocniczych, wśród których najważniejszą rolę odgrywają, środki „wyrównujące”, właściwe dla danego procesu barwienia, a które właściwie powinny się nazywać środkami zapobiegającymi nierównomiernościom. Niezależnie od rodzaju barwionych włókien i użytych barwników i środków wyrównujących ich rola sprowadza się do zapewnienia stopniowego wyczerpywania barwnika przez włókno.

Zanim jednak przejdziemy do omówienia działania środków wyrównujących warto przyrzeć się jak elektrolity i pH kąpiel barwiącej ma wpływ na nierównomierność barwionych włókien. Najprostszymi środkami pomocniczymi ze wszystkich są obojętne elektrolity, takie jak chlorek sodu i siarczan sodu. Są one stosowane w dużych ilościach do barwienia włókien celulozowych barwnikami bezpośrednimi lub reaktywnymi oraz wełny barwnikami anionowymi. Główny wpływ elektrolitów na barwniki tego typu to zwiększenie stopnia agregacji anionów barwników w kąpiel barwiącej. Stopień agregacji jest uzależniony od struktury barwnika. Elektrolit tłumi skutecznie jonizację barwnika w roztworze, zmniejszając jego rozpuszczalność w kąpiel barwiącej i modyfikując równowagę na korzyść ruchu anionów barwników od roztworu do włókna. Celowe jest oczywiście użycie optymalnej ilości soli, aby uzyskać wymaganą szybkość i stopień wyczerpania kąpiel barwiącej. Zbyt mało elektrolitu jest nieefektywne, podczas gdy za dużo może agregować barwnik w takim stopniu, że może zahamować jego dyfuzję do włókna. Otrzymamy wtedy jedynie zabarwioną powierzchnię zewnętrzną włókien lub w skrajnym przypadku może nastąpić wysolenie barwnika. Agregujący wpływ elektrolitów jest różny, chlorek sodowy daje silniejszy efekt niż siarczan sodowy, a generalnie zmniejsza się w miarę wzrostu temperatury.

Elektrolity stosowane w celu zwiększenia wyczerpania bezpośrednich lub reaktywnych barwników na celulozie włókna, można stosować podobnie w barwieniu barwnikami kadziowymi lub siarkowymi w postaci leuko.

Może również występować interakcja między elektrolitem i włóknem, dająca pozytywne działanie wyrównujące, ponieważ aniony elektrolitu konkurują z anionami barwnika do kationowych miejsc we włóknie. Taka jest ich rola w przypadku barwników anionowych na wełnie lub poliamidzie; ułatwić wyrównywanie, a nie zwiększyć wyczerpanie.

Procesy barwienia wymagają aby kąpiel barwiąca miała odpowiednie pH, zmieniające się od silnie zasadowego w przypadku barwników kadziowych, siarkowych czy reaktywnych, do silnie kwaśnego dla barwników kwasowych. Stwierdzono, że utrzymanie i kontrola pH jest najtrudniejszą operacją kontrolną w procesach barwienia.

Utrzymanie i kontrola pH podczas barwienia materiałów włókienniczych jest prowadzona w oparciu o trzy różne techniki:

- (a) utrzymanie względnie wysokiego stopnia kwasowości lub zasadowości,
- (b) kontrola pH w dość wąskich zakresach tolerancji, głównie w obszarze około neutralnym,
- (c) stopniowe przesuwanie się pH podczas barwienia.

Podejście (a) jest zwykle najłatwiejsze do kontrolowania i jest stosowane w celu otrzymania równych wybarwień barwnikami metalokompleksowymi typu 1:1 na wełnie, siarkowymi, kadziowymi i reaktywnymi na włóknach celulozowych. Tradycyjnie stosowane środki to silne kwasy i zasady, takie jak kwas siarkowy i mrówkowy, węglan sodowy i wodorotlenek sodowy.

W niektórych operacjach, w szczególności utrwalania w parze kwaśnej (w druku), lotne kwasy zastępuje się nielotnymi produktami, takimi jak kwas cytrynowy.

Wełna i poliamidy absorbują kwas z kąpeli barwiącej wywołując w ten sposób zmianę pH kąpeli barwiącej. Wełna jest w stanie pochłoniąć znacznie więcej kwasu niż poliamidy (czynnik, który należy wziąć pod uwagę przy porównywaniu efektów barwienia na tych dwóch włóknach), szczególnie podczas barwienia barwnikami kwasowymi trwałymi gdy pH jest regulowane słabszym kwasem jakim jest kwas octowy. Takie podejście stanowi kompromis pomiędzy podejściami (a) i (b) i jest umiarkowanie wrażliwe na zmiany pH. W tym obszarze interesujące są organiczne kwasy mrówkowy i octowy.

Kwas mrówkowy jest silniejszym kwasem niż octowy. W związku z tym kwas octowy jest tradycyjnie preferowany do uzyskania lekko kwaśnych mediów, aż do około pH 4, podczas gdy mrówkowy był wybierany jest poniżej tego poziomu. Wykazano jednak, że do celów ogólnych kwas mrówkowy jest korzystniejszy niż kwas octowy, w szczególności w aspekcie ekonomicznym i ekologicznym. Kwas mrówkowy ma bardzo niskie BZT, ulega biodegradacji do dwutlenku węgla i wody, a będąc znacznie silniejszym kwasem, potrzebne są jego mniejsze ilości. W konsekwencji otrzymujemy mniejszy zrzut substancji do utylizacji.

Na przykład, w celu uzyskania wartości pH 4,5, 4,0 i 3,3, ilość potrzebnego 85% kwasu mrówkowego wynosi odpowiednio około 62%, 50% i 12% kwasu octowego 80%. Inne zalety kwasu mrówkowego to to, że ma on większą moc neutralizującą niż kwas octowy, a dodatkowo jest mniej korozyjny niż kwasy mineralne.

Większość układów barwnik-włókno wymagających podejścia (b) działa w pobliżu neutralnego obszaru (pH 4-9) i są znacznie bardziej wrażliwe na niewielkie zmiany pH. Ponadto, pH stosowanej wody może się zmieniać podczas ogrzewania. Nawet pH czystej wody zmienia się przy ogrzewaniu, od 7,47 w 0° C do 7,00 w 24° C i 6,13 w temperaturze 100° C, a woda technologiczna wykorzystywana w farbiarniach i drukarniach może się zmienić bardziej drastycznie, najczęściej wykazując wzrost pH. Zmiany pH podczas ogrzewania mogą przeciwdziałać zamierzonej reakcji roztworów technologicznych, zwłaszcza w centralnym zakresie pH związanym z podejściem (b); jeszcze bardziej krytyczny może być efekt jakichkolwiek kwasów lub zasad przeniesionych z poprzednich procesów.

Systemy włókno - barwnik wymagające podejścia (b) to barwniki kwasowe folanowe, metalokompleksowe typu 1:2 na wełnie lub poliamidzie, kationowe barwniki na włóknach akrylowych i barwniki zawieszinowe do różnych włókien (dla wełny i poliamidu często podejście (b) nakłada się na podejście (c)).

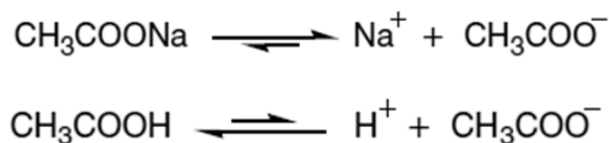
Gdzie nie ma potrzeby bardzo precyzyjnej regulacji pH wystarczy używać soli słabych zasad z mocnymi kwasami (siarczan amonowy) lub mocnych zasad z słabymi kwasami (octan sodu) aby wytworzyć lekko kwaśne lub lekko alkaliczne środowisko. Również powszechnie stosowany jest octan amonowy, dający efekt wyższego pH niż siarczan amonowy.

Bardziej precyzyjną kontrolę osiąga się wykorzystując systemy buforowe. Dzięki zastosowaniu par elektrolitów, ustawione początkowe pH jest odporne na zmiany wynikające z zanieczyszczenia noszonych przez substrat lub stosowaną wodę.

Systemy buforowania są generalnie oparte na kombinacjach:

- słaby kwas wraz z solą tego kwasu utworzoną z mocnej zasady, lub
- słaba zasada wraz z solą tej zasady utworzoną z mocnego kwasu.

Najpowszechniej stosowanym przykładem systemu buforującego pierwszego typu jest kwas octowy / octan sodu, układ który działa dobrze w zakresie pH 3,8-5,8 (1).

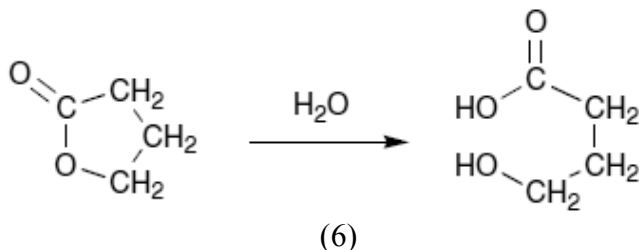
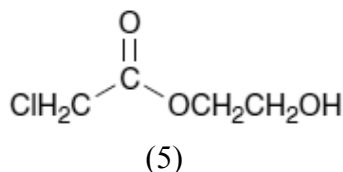
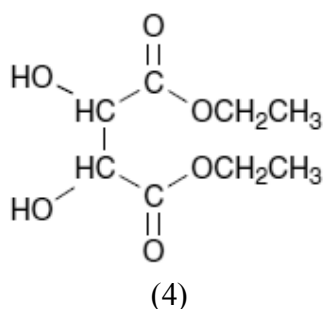


Najprostszy i najszerszej stosowany z tych systemów, składa się z soli silnych kwasów i słabych zasad lub silnych zasad i słabych kwasów, np. siarczan amonowy (1) i odpowiednio octan sodu (2). Siarczan amonowy dysocjując w środowisku wodnym odtwarza kwas siarkowy i obniża pH, które maleje wraz ze wzrostem temperatury, zwłaszcza w wysokich temperaturach, kiedy amoniak uwalnia się z otwartej kąpieli barwiącej. Octan amonowy działa w taki sam sposób, ale nie daje tak dużych zmian pH. Podobnie, roztwór octanu sodowego dysocjując wytwarza silnie alkaliczne środowisko od wodorotlenku sodu, czyli wywołuje wzrost pH



Mleczan etylu(3) winian dietylu (4) są zalecane do stosowania w barwieniu wełny szczególnie barwnikami kwasowo- chromowymi. Chlorooctan 2-hydroksyetylu (5) i γ -butyrolakton (6), który hydrolizuje podczas przetwarzania dając kwas 4-hydroksymasłowy, również znalazły podobne zastosowanie.





Takie hydrolizowalne estry można stosować same, zaczynając od prawie neutralnego pH, ale bardziej efektywne jest ich połączenie z alkali, aby uzyskać wyższe początkowe pH. Mieszanka γ -butyrolakton i tetraboranu sodowego (boraks), która powoduje przesunięcie pH od około 8 do 5,6, została polecona do barwienia wełny, a chlorooctan 2-hydroksyetylu z dodatkiem wodorotlenku sodowego do barwienia poliamidu. Najczęściej estry ulegające hydrolizie są sprzedawane pod zastrzeżonymi nazwami handlowymi. Wadą estrów ulegających hydrolizie są wyższe koszty i ograniczony zakres pH, jakie dzięki nim można uzyskać.

Zainteresowanie tymi systemami spadło z powodu presji na ochronę środowiska z jednej strony oraz zwiększonej dostępności wyrafinowanych automatycznych systemów dozowania chemikaliów, monitorowania i regulacji pH z drugiej. Dzięki takiemu systemowi, można ustalić pH z całego zakresu za pomocą tylko dwóch chemikaliów, monitorować je i regulować w trakcie procesu barwienia.

Chociaż zarówno kontrola i regulacja pH, jak i temperatury kąpieli barwiącej będzie promować równomierne barwienie, jednak środki te mogą być nie wystarczające do uzyskania równomiernie wybarwionego materiału. Pozostaje jeszcze jeden sposób, zastosowanie w procesie barwienia tzw. „środków wyrównujących” czyli środków które zapobiegają powstawaniu nierówności w trakcie barwienia.

Środki tego typu wpływają na zmniejszenie prędkości dyfuzji barwnika z kąpieli do powierzchni włókna i dalej do jego wnętrza. Jest to ich główne zadanie, a jak jest realizowane zależy to od budowy chemicznej środka, współdziałających barwników i włókien.

Środki wyrównujące to środki powierzchniowe i tak jak wszystkie środki mogą być niejonowe i jonowe – anionowe i kationowe lub amfoteryczne. Używa się ich w postaci czystej lub ich kombinacji. Strukturę chemiczną produktów komercyjnych rzadko się ujawnia, dlatego można tylko przedstawić ogólne zasady ich działania.

Działanie środków wyrównujących dotyczy włókien posiadających aktywne centra zdolne do jonizacji i barwników o charakterze jonowym. Mechanizm wyrównywania w przypadku barwników zawieszinowych i włókien poliestrowych jest nieco inny.

Mechanizm działania anionowych środków wyrównujących polega na tym, że wykazują substancywność w stosunku do włókna, konkurując z barwnikiem anionowym do miejsc obdarzonych ładunkiem dodatnim zarówno na powierzchni jak i w głębi włókna. Ponieważ ich ruchliwość jest znacznie większa (zdecydowanie mniejsza masa cząsteczkowa) dyfundują do powierzchni i do wnętrza włókna szybciej i w niższej temperaturze niż barwnik. Połączenie środka wyrównującego z włóknem jest nietrwałe, stopniowo, w miarę wzrostu temperatury barwnik wypiera środek wyrównujący z włókna. Zablokowanie aktywnych centrów włókna przez środek wyrównujący w początkowej fazie barwienia skutecznie zmniejsza prędkość dyfuzji barwnika i tym samym zwiększa się szansa na otrzymanie równomiernego wybarwienia. Jeszcze większą

szansę sprawia wstępna obróbka środkiem wyrównującym przed dodaniem barwnika. Jeżeli połączenie anionu środka z aktywnymi centrami jest trwałe, to środek nie działa wyrównująco lecz blokuje dostęp barwników. Prowadzi to do otrzymania niezamierzonych efektów kolorystycznych.

W kąpeli barwiącej cząsteczki środków kationowych posiadając ładunek dodatni, bardzo łatwo tworzą nietrwały kompleks z anionami barwnika. Energia dostarczana przez ogrzewanie powoduje, że kompleks stopniowo dysocjuje i uwolnione aniony barwnika dyfundują do powierzchni i wnętrza włókna. Skuteczność środka wyrównującego, który działa według tego mechanizmu zależy od stabilności kompleksu środek-barwnik i ma kluczowe znaczenie. Jeśli siły przyciągania w kompleksie są tak słabe, że powstaje stosunkowo niestabilny układ, to działanie hamujące lub wyrównujące może być niewystarczające. Z drugiej strony, silne siły przyciągania mogą spowodować powstanie zbyt stabilnego kompleksu aby mógł się rozpaść w miarę wzrostu temperatury. Wtedy barwnik zostaje skutecznie uwięziony w fazie roztworu i nie jest dostępny do sorpcji przez włókno. Trwałe kompleksy mogą spowodować wytrącanie się ich z kąpeli.

Do wyrównywania wybarwień można stosować też niejonowe środki powierzchniowo czynne. Ustalono, że takie niejonowe środki działają poprzez efektywne zmniejszenie stężenia barwnika w kąpeli barwiącej. Powstający kompleks barwnika i środka niejonowego działa jak zbiornik, z którego barwnik jest stopniowo uwalniany podczas ogrzewania, w wyniku rozkładu kompleksu. Środki niejonowe działają podobnie jak kationowe, ale siły spajające kompleks są zupełnie inne. W pewnym stopniu w grę wchodzi solubilizacja.

Komercyjne środki wyrównujące zwykle są mieszaninami dwóch a niekiedy nawet trzech środków. Dobranie odpowiednich środków jest niezwykle ważne szczególnie gdy są to mieszaniny kationowych i anionowych środków, ponieważ może wystąpić efekt strącania. W przypadku układu kationowo - niejonowy środek, kationowy składnik będzie wiązał barwnik, a niejonowy stabilizował powstały kompleks, który będzie się rozkładał w miarę wzrostu temperatur. W układzie anionowo- niejonowy środek, niejonowy tworzy kompleks z barwnikiem, a anionowy łączy się z włóknem.

Chociaż środki dyspergujące poprawiają migrację i wyrównanie wybarwień barwnikami zawieszinowymi na włóknach poliestrowych w warunkach barwienia HT, podczas barwienia wyciągowego celowe jest dodanie do kąpeli barwiącej środków wyrównujących. Mogą to być niejonowe lub anionowe oraz anionowo/niejonowe mieszanki środków powierzchniowo czynnych. Związki niejonowe zwiększają rozpuszczalność barwnika, przez co obniżają sorpcję na początku barwienia, a także całkowitą szybkość barwienia. Anionowe środki wyrównujące, zwykle dyspergujące polikondensaty, wykazują niewielki, jeśli tylko jakiś wpływ hamujący na sorpcję barwnika, ale mogą wywoływać jego migrację. Środki wyrównujące powinny być tak dobrane aby nie powodowały niszczenia dyspersji barwnika w kąpeli.

Barwniki kationowe odznaczają się bardzo niską zdolnością do migracji na włóknach PAN. Jest to wynik ich wysokiej substatywności i gwałtownej sorpcji w małym (10-15°C) zakresie temperatur powyżej T_g włókna. Regulacja wyrównania za pomocą kontroli temperatury i dodatku elektrolitu jest niewystarczająca. W związku z tym należy używać środków opóźniających (retarderów). Stosowane są dwa typy opóźniaczy, mianowicie kationowe i anionowe. Przeważnie stosowane są opóźniacze kationowe, dwóch typów, mianowicie konwencjonalne i polimerowe.

Konwencjonalne opóźniacze są to zazwyczaj rozpuszczalne w wodzie, bezbarwne czwartorzędowe związki amoniowe o względnej masie cząsteczkowej (M_f) 300-500, które działają przez konkutowanie z kationami barwników do miejsc anionowych na powierzchni i we wnętrzu włókna. Zmniejszają szybkość sorpcji poprzez obniżenie gradientu stężenia barwnika w całym włóknie i zwiększają migrację barwników poprzez zwiększenie całkowitej liczby kationów w układzie włókno - barwnik.

Ilość zastosowanego retardera musi być starannie dobrana, aby zapobiec blokowaniu barwnika i zależy, w zasadzie od charakterystyki barwionego surowca oraz zastosowanych barwników. Wymagana ilość opóźniacza obliczana jest z informacji dostarczonych przez produ-

centa. Kationowe opóźniacze mają przypisane wartości K najczęściej w zakresie 2 do 3.5. Retardery o wartości K nieco niższej niż wartość barwników, z którymi jest stosowany, zapewniają optymalne wyrównanie i największą efektywność kosztową.

Polimerowe opóźniacze kationowe zawierają przeważnie kilkaset grup kationowych w cząsteczce czwartorzędowej poliaminy o Mf 1000-20000. W przeciwieństwie do konwencjonalnych kationowych odpowiedników, opóźniacze polimerowe nie dyfundują wewnątrz włókna, ale są adsorbowane wyłącznie na powierzchni włókien i w konsekwencji nie zwiększają migracji barwników.

Anionowe opóźniacze to mieszaniny niejonowych środków powierzchniowo czynnych z tensydami aminowymi. Związki te oddziałują z barwnikiem kationowym tworząc termicznie niestabilny kompleks barwnik-opóźniacz, który nie dyfunduje do wnętrza włókna i ma niską substantsywność dla substratu. Przy niskich temperaturach barwienia kompleks jest luźno związany z włóknem, ułatwiając barwnikom migrację, podczas gdy w wysokich temperaturach kompleks rozkłada się, uwalniając barwnik, który można następnie adsorbować na podłożu.

Produkty komercyjne jakie używa się w przemyśle są dostosowane do konkretnej palety barwników. Wymiana jednego środka na inny może czasem skutkować zmianą odcienia barwionego materiału w porównaniu do poprzednich partii, szczególnie gdy szuka się tanich zamienników.

W wyborze jaki środek wyrównujący zastosować w konkretnym przypadku, pomocna będzie poniższa tabela.

Tabela 1. Rodzaje środków wyrównujących i ich zastosowanie do układu barwnik - włókno

Rodzaj środka wyrównującego	Włókno	Rodzaj barwnika
Niejonowy	Bawełna, wełna, PA, PET	bezpośrednie, lodowe, kadziowe, kwasowe trwałe, metalokompleksowe, zawiesinowe
Niejonowy/Anionowy	Wełna, PA, PET	kwasowe trwałe, metalokompleksowe, zawiesinowe
Niejonowy/Kationowy	Wełna,	kwasowe, kwasowo-chromowe, metalokompleksowe, reaktywne
Anionowy	Bawełna, Wełna, PA, PET	bezpośrednie, kwasowe, zawiesinowe
Słabo anionowy	PET	zawiesinowe
Anionowy/Kationowy	Wełna, PA	kwasowe, metalokompleksowe
Kationowy	Akrylowe Wełna, PA	kationowe, kwasowe, metalokompleksowe, reaktywne
Słabo kationowy	Wełna, PA	kwasowe, kwasowo-chromowe, metalokompleksowe
Kationowy/Polimerowy	Bawełna	kadziowe, siarkowe
amfoteryczny	Wełna	kwasowe, kwasowo-chromowe, metalokompleksowe, reaktywne

Równomierność oceniamy poprzez obserwację dużych płaszczyzn barwionego materiału, nasze zmysły nie zawsze reagują na nierównomierności. Pewne barwy pomimo nierównomierności wydają się nam równe, a w innych precyzyjnie dostrzegamy nierównomierności. Podobnie jest z barwami ciemnymi, nasyconymi i jasnymi w których niewielkie różnice dostrzegamy z łatwością.

Przedstawione wyżej uwagi na temat stosowanych środków wyrównujących i możliwości wyrównywania wybarwień nie wyczerpują tego tematu, a jedynie zarysowują omawiany problem. Polecam omówienie tego zagadnienia zawarte w książce prof. Stefana Brzezińskiego „Wybrane zagadnienia z chemicznej obróbki włókna” tom II.

Literatura

1. Mielicki Józef – Zarys chemicznej obróbki wyrobów włókienniczych. WNT 1991
2. Brzeziński Stefan – Wybrane zagadnienia z chemicznej obróbki włókna WPL (F. w Bielsku-Białej) 1999
3. David M Lewis – Wool Dyeing, SDC (Society of Dyers and Colourists) 1992
4. W. S. Simpson and G. H. Crawshaw - Wool Science and Technology, Woodhead Publishing in Textiles 2002.

5. David M. Lewis and John A. Rippon - Coloration of Wool and other Keratin Fibres, SDC (Society of Dyers and Colourists) 2013
6. John Shore - Colorants and Auxiliaries Vol 2 - SDC (Society of Dyers & Colourists) 2002,
7. Stephen M. Burkinshaw - Chemical Principles of Synthetic Fibres Dyeing - Springer Science+Business Media Dordrecht 1995
8. Stephen M. Burkinshaw - Physico-chemical Aspects of Textile Coloration SDC (Society of Dyers and Colorists) 2016
9. Roger H. Wardman -An Introduction to Textile Coloration - Principles and Practice –Wiley (SDC-Society of Dyers and Colourists) (2017)
10. S.K. Laga, Rashmi Joshi M., Vignesh Dhanabalan - Leveling agents: chemistry and performance – Textile Today – 1 february 2015
11. Hans-Karl Rouette - Encyclopedia of Textile Finishing – Springer 2002

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 PN EN 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;
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 akrylowa (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 B;
Tkanina towarzysząca bawełniana (w metrach) PN EN ISO 105 F02;
Tkanina towarzysząca bawełniana (w metrach) PN EN ISO 105 F09;
Tkanina towarzysząca wełniana (w metrach) PN EN ISO 105 F01.



Certificate of Conformity	
SDC ECE Non-Phosphate Detergent A	
Product Code: 2408, 2420	
Unit Size	2kg Tub, 15Kg Box
Batch:	B16
Year of Manufacture:	2009
	
Statement of Conformity	
This is to certify that the SDC ECE Non-Phosphate Detergent A has been produced and independently tested to conform to the specifications of ISO 105 C08:2001 and ISO 6330:2000	
Independent Testing	
Where applicable, to ensure that all results are accurate, unbiased and impartial, testing is carried out in Independent 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 28 Pildiffe Way, Bradford BD5 7SG. Registration number 4309966. Registered in England

SDC Certificate Reference: 0784

Przykładowy wzór certyfikatu

Artykuły te są do nabycia w siedzibie Fundacji Rozwoju Polskiej Kolorystyki Pl. Komuny Paryskiej 5a, pok. 403
tel.: 42 - 632 89 67 w każdą środę
w godzinach 9.00 - 12.00 i każdy piątek
w godzinach 12.00 – 15.00.

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

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

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

Badania identyfikacyjno-porównawcze barwnych fragmentów pojedynczych włókien w kryminalistyce

Jolanta Wąs-Gubała

Instytut Ekspertyz Sądowych im. Prof. dra Jana Sehna w Krakowie

Streszczenie

Mikroślady kryminalistyczne w postaci fragmentów pojedynczych włókien są zabezpieczane w trakcie badań różnego typu zdarzeń przestępczych, takich jak zabójstwa, napady, rozboje, wypadki komunikacyjne, czy też przestępstwa na tle seksualnym. W celu ustalania związku pomiędzy osobami biorącymi udział w takich zdarzeniach poszukuje się najczęściej włókien przeniesionych pomiędzy elementami odzieży. Jedną z najważniejszych fizykochemicznych cech ujawnionych w ten sposób włókien, poddawanych następnie weryfikacji w badaniach identyfikacyjnych i porównawczych, jest barwa. Ewentualne różnice w jej zakresie pomiędzy np. włóknami odnalezionymi na odzieży ofiary, a włóknami wchodzącymi w skład odzieży podejrzanego sugerują, iż nie mogą one pochodzić z tego samego źródła.

Niniejszy artykuł ma na celu przybliżenie zagadnień związanych z badaniami odzieży oraz barwnych fragmentów włókien, stanowiących mikroślady a następnie dowody rzeczowe w sprawie, prowadzonymi rutynowo w laboratoriach kryminalistycznych.

Tekstylia jako ślad kryminalistyczny

Stosunkowo niska cena i ogromna różnorodność wyrobów odzieżowych dostępnych na rynku są czynnikami, które sprzyjają ubieraniu się w sposób podkreślający własną odrębność i oryginalność. Równocześnie tekstylia, znajdując się w bezpośrednim otoczeniu człowieka, mogą stanowić ślad kryminalistyczny (późniejszy dowód rzeczowy) w zdarzeniu o charakterze przestępczym, a wyniki badania takiego śladu (dowodu) będą miały istotne znaczenie zarówno dla uczestników zdarzenia, dla ich rodzin i bliskich, a także dla szeroko rozumianego wymiaru sprawiedliwości.

Odzież uczestników zdarzenia przestępczego ma zdolność zatrzymywania na swojej powierzchni lub wchłaniania różnorodnych śladów (np. krwi, naskórka, obcych włókien i włosów, fragmentów powłoki lakierowej pojazdu, pozostałości powystrzałowych, substancji łatwopalnych), może ulec specyficznej deformacji w warunkach zdarzenia (np. rozerwaniu, nadtopieniu, nadpaleniu), a także sama może być źródłem tzw. mikrośladów kontaktowych w formie odłączonych fragmentów pojedynczych włókien [1]. Aby odtworzyć przebieg zdarzenia przestępczego celowym jest zatem prowadzenie specjalistycznych badań odzieży (pokrzywdzonego, podejrzanego) w kierunku ujawnienia obecności śladów (w tym mikrośladów) kryminalistycznych, a także niejednokrotnie przeprowadzenie badań samych wyrobów tekstylnych, z których odzież ta została wykonana, w warunkach zbliżonych do występujących w trakcie zdarzenia (np. podwyższonej temperatury). To samo dotyczy elementów wyposażenia mieszkań i środków transportu, w których zdarzenie miało miejsce, zwłaszcza tych wykonanych w wyrobów tekstylnych. Biegły sądowy z zakresu badań włókien i tekstyliów analizuje również fragmenty włókien ujawnione np. na ostrzu noża lub pod paznokciami dłoni ofiary, fakturę wyrobu włókienniczego odcisniętą na zewnętrznych elementach pojazdu, który potrafił pieszego lub np. nadpaloną bluzę osoby podejrzewanej o wzniesienie pożaru [2].

Współcześnie, coraz większe znaczenie ma również możliwość identyfikacji sprawców zdarzeń na podstawie nagrań z monitoringu, w tym dodatkowo z coraz powszechniej używanych kamer samochodowych. Dokonują tego biegli reprezentujący różne dyscypliny naukowe, głównie antropolodzy sądowi, przy współudziale specjalistów z zakresu komputerowej obróbki obra-

zu. Identyfikacja odzieży osoby widocznej na nagraniu może mieć bardzo istotne znaczenie we wnioskowaniu zawartym w opinii biegłych. Dzieje się tak dlatego, że coraz trudniej spotkać się z sytuacją, gdy dwie różne osoby mają na sobie te same elementy odzieży (z tej samej marki i linii produkcyjnej), w analogicznym kolorze i rozmiarze oraz że dotyczy to zarówno górnej (np. marynarka, koszula, bluzka, sweter), jak i dolnej części ubrania (np. spodnie, spódnica). Oczywiście wyjątkiem są w tym przypadku ubrania służbowe i regulaminowe. Zatem duża podaż tekstyliów na rynku konsumenckim może mieć również pozytywne skutki dla kryminalistyki.

Fragment pojedynczego włókna jako dowód w sprawie

Jednym z najbardziej rozpowszechnionych rodzajów mikrośladów, jakie zabezpiecza się na miejscu zdarzenia są fragmenty pojedynczych włókien. Ich badania w naukach sądowych są prowadzone od lat 70-tych ubiegłego stulecia, a jednymi z pierwszych krajów, w których je podjęto były Wielka Brytania, Niemcy i USA [3].

Zgodnie z teorią Edmonda Locarda każdemu kontaktowi fizycznemu pomiędzy osobami, mającymi na sobie wyroby włókiennicze, towarzyszy odłączenie, defragmentacja i wzajemne przeniesienie włókien wchodzących w skład tych wyrobów. Podobnie, w wyniku kontaktu osoby z przedmiotem, np. z powierzchnią samochodu, fragmenty włókien z odzieży uczestnika zdarzenia ulegają przeniesieniu na powierzchnię takiego przedmiotu. Mikroślady w formie wzajemnie przeniesionych włókien są najczęściej ujawniane na odzieży wierzchniej uczestników zdarzeń, głównie w przypadkach zabójstw i zgwałceń, ale również na bieliźnie oraz na ciele, zwłaszcza pod paznokciami dłoni. Są one również znajdowane na krawędziach przeszkód, które pokonuje sprawca dostając się na miejsce zdarzenia lub z niego uciekając, a także na narzędziach czynu (noże, siekiery, maczety itp.). W trakcie rekonstrukcji przebiegu wypadku drogowego, ujawnienie na poduszkach powietrznych, pasach bezpieczeństwa lub tapicerce samochodu włókien pochodzących z odzieży jego uczestników pomaga w ustaleniu miejsca zajmowanego przez poszczególne osoby w pojeździe w chwili zdarzenia, w tym w ustaleniu osoby nim kierującej. Natomiast stwierdzenie na podwoziu lub karoserii samochodu obecności włókien, zgodnych barwą, rodzajem i budową fizykochemiczną z włóknami wchodzącymi w skład odzieży ofiary potrącenia, przemawia za jej kontaktem z tym właśnie pojazdem [4].

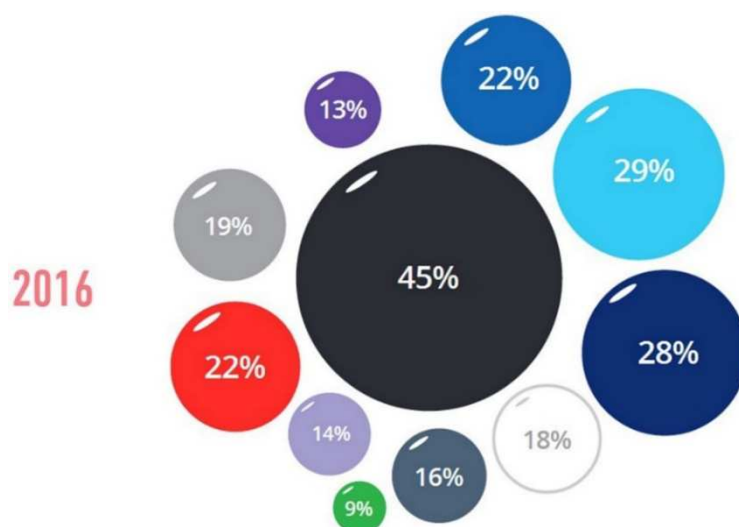
Badania fragmentów włókien, które prowadzi się w laboratoriach kryminalistycznych, pozwalają na ustalenie charakterystycznych cech ich budowy, takich jak barwa, kształt, charakterystyka powierzchni, grubość, krystaliczność, właściwości fluorescencyjne, skład chemiczny, a na tej podstawie na identyfikację/klasyfikację włókna, a następnie porównanie go z innym, wchodzącym w skład określonego materiału (np. elementu odzieży ofiary czy podejrzanego) [2].

Współcześnie, z uwagi na masową produkcję włókien i tekstyliów, nie jest możliwe przeprowadzenie tzw. identyfikacji indywidualnej tego typu mikrośladu, gdyż pojedyncze włókno z reguły nie nabywa w procesie produkcji cech pozwalających na jego indywidualizację. We wnioskach z badań ekspert wskazuje najczęściej, czy mikroślad może pochodzić z określonego wyrobu zabezpieczonego do badań porównawczych. Wnioskowanie to może jednak zostać wzmocnione, biorąc pod uwagę popularność włókien określonego rodzaju i barwy na rynku konsumenckim, a także stopień rozpowszechnienia fragmentów określonych włókien w środowisku, oceniany na podstawie wyników tzw. badań populacyjnych włókien [5].

Barwa kupowanej odzieży

Barwa wyrobu włókienniczego jest czynnikiem, który ulega częstym zmianom, dostrzegalnym w trakcie analizy rynku konsumenckiego. Projektanci mody wskazują tzw. topowe kolory kilku nadchodzących miesięcy (sezonu), a marki odzieżowe próbują zadowolić klientów podając odzież w tych właśnie najmodniejszych kolorach i ich odcieniach. Aby przestudiować preferencje konsumentów w zakresie tekstyliów w naszym kraju przeanalizowano dane zawarte

w Raporcie „Polska Strojna 2016. Trendy w zachowaniach zakupowych Polaków”, zrealizowanym po raz drugi w historii (pierwsze tego typu badanie miały miejsce w roku 2015) na zlecenie Allegro [6]. Omawiany raport został przygotowany na podstawie badania grupy 1752 konsumentów, przeprowadzonego przez Mobile Institute w formie ankiet CAWI, na przełomie października i listopada 2016 r. Wynika z niego przede wszystkim, że przy wyborze ubrań Polacy cenili wygodę, jakość materiału i schludność, a zgodność z trendami została wskazana dopiero na dziesiątym miejscu. Szafy Polaków były w analizowanym okresie czasu dobrze wyposażone, a mieściło się w nich kilkadziesiąt sztuk odzieży i obuwia. Przy wyborze ubrań i dodatków Polacy zwracali dużą uwagę na markę, zwłaszcza tę przez siebie ulubioną, a wówczas cena miała zdecydowanie mniejsze znaczenie. Czarny kolor ubrań był najczęściej wybieranym przez konsumentów (45 proc.) (rys. 1). Zestawienie 10 najpopularniejszych kolorów ubrań pozostało w zasadzie bez zmian pomiędzy wynikami badań z roku 2015 i 2016. W drugim roku badań największy wzrost zanotowano dla błękitnych ubrań, a spoza pierwszej dziesiątki, także różowych. W 2015 roku, spośród 10 najpopularniejszych kolorów wskazywanych przez obie płci, 8 okazało się identycznych zarówno dla kobiet jak i dla mężczyzn, a sympatie wobec kolorów najbardziej różniły się w przypadku bieli - lubianej bardziej przez panów i czerwieni - docenianej bardziej przez panie. W 2016 roku wyglądało to podobnie, natomiast w przypadku kobiet zyskał kolor błękitny i liliowy, a w przypadku mężczyzn oliwkowy i bordo.



Rys. 1. Dziesięć najczęściej wybieranych kolorów przez respondentów raportu „Polska Strojna 2016. Trendy w zachowaniach zakupowych Polaków”. Kolory: czarny (45%), błękitny (29%), granatowy (28%), indygo/kobaltowy (22%), czerwony (22%), szary (19%), biały (18%), grafitowy (16%), liliowy (14%), fioletowy (13%), zielony (9%)
Źródło: Allegro

Wyniki przedstawionych badań mogą oczywiście znaleźć wykorzystanie w kryminalistyce, prowadząc do wstępnej oceny popularności ubrań określonej barwy, a co za tym idzie włókien wchodzących w ich skład. Niemniej jednak, z uwagi na fakt, iż bardzo wiele różnego rodzaju czynników, zwłaszcza fizycznych, ma wpływ na proces uwalniania się fragmentów pojedynczych włókien z wyrobu tekstylnego, w celu oceny częstości występowania włókna określonego rodzaju i barwy w środowisku, prowadzi się badania populacyjne włókien w tym środowisku rozproszonych [7]. Ich wyniki są w wielu aspektach zbieżne z przedstawionymi powyżej wynikami badań preferencji konsumentów w zakresie tekstyliów.

Przykładowe wyniki badań prowadzonych przez autorkę i jej współpracowników, a dotyczących częstości występowania włókien określonej barwy oraz rodzaju na fotelach środków komunikacji miejskiej trzech dużych aglomeracji miejskich Polski (Kraków), Republiki Czeskiej (Praga) oraz Niemiec (Stuttgart), potwierdziły bardzo wysoką i porównywalną częstość występowania na tych powierzchniach włókien bawełnianych barwy popielatoczarnej (tj. mogących

pochodzić z tekstyliów barwy czarnej, grafitowej, szarej i zbliżonej) i niebieskiej (tekstylia granatowe, niebieskie, błękitne i o zbliżonej barwie) we wszystkich trzech miastach.

Mikroskopowa ocena barwy włókien

Badania porównawcze mikrośladów w formie fragmentów pojedynczych włókien polegają na zestawieniu cech fizykochemicznych charakteryzujących włókna dowodowe i porównawcze i prowadzą do ustalenia, czy włókna są podobne (zgodne) oraz czy włókna dowodowe mogą pochodzić ze znanego źródła, jakim jest materiał porównawczy. Jeżeli przedmiotem badań są dowody jest mikroślad w formie fragmentu włókna określonej barwy wówczas pierwszą, najważniejszą cechą, poza rodzajem, którą w laboratorium poddaje się weryfikacji, jest właśnie barwa. Wrażenie barwy jest zjawiskiem fizjologiczno-psychicznym i można go zatem zaliczyć do wrażeń subiektywnych, zależnych od szeregu właściwości wewnętrznych organów percepcji. Oko ludzkie jest niezwykle czułe, jednak w badaniach porównawczych obiektów barwnych, takich jak fragmenty pojedynczych włókien, należy pamiętać, że gdy narząd wzroku stwierdza istnienie kontrastu jasności lub barwy oznacza to najczęściej, iż są one różne, ale gdy oko nie stwierdza istnienia kontrastu, nie oznacza to jeszcze, iż są one jednakowe. Cecha ta jest szczególnie istotna w badaniach porównawczych włókien, wykonywanych z wykorzystaniem technik mikroskopii optycznej tj. ze światłem przechodzącym białym i spolaryzowanym, a także fluorescencyjnej [8].

W badaniach porównawczych włókien bardzo użytecznym przyrządem jest mikroskop porównawczy ze światłem przechodzącym, zaopatrzony w dwa stoliki mikroskopowe oraz system optyczny, dzięki któremu w polu widzenia pojawia się równocześnie obraz włókna dowodowego i porównawczego. Tego typu mikroskopy porównawcze wyposażone są nie tylko w zwykłe światło ale również spolaryzowane, a także przystawkę fluorescencyjną z odpowiednimi filtrami wzbudzenia, między innymi w zakresie światła UVA. W chwili obecnej zbliżony efekt można również uzyskać wykorzystując klasyczne mikroskopy oraz nowoczesne systemy do zapamiętywania, przetwarzania i porównywania obrazów mikroskopowych.

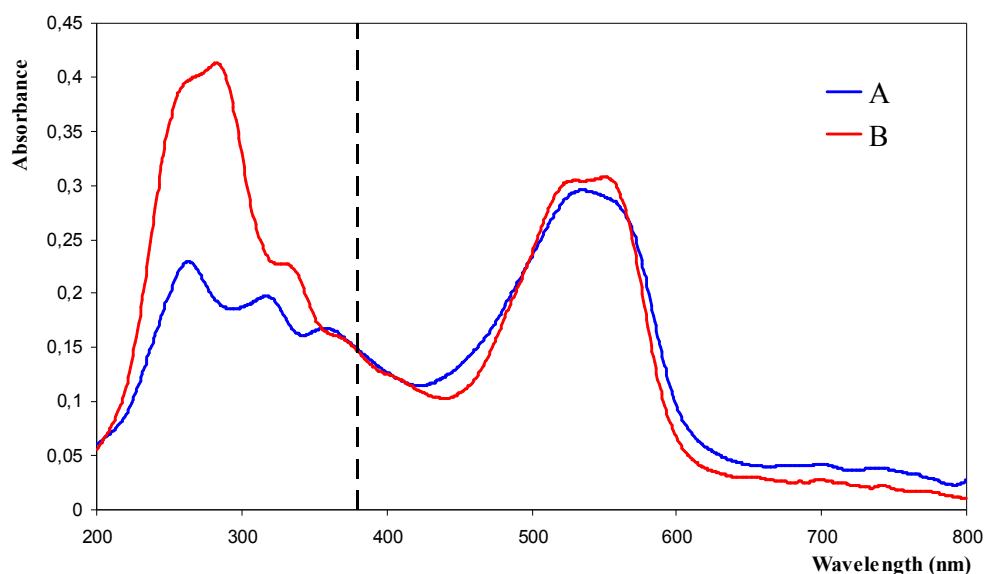
Fluorescencja włókna może być wynikiem fluorescencji jego barwnika, dodatków wykończających, detergentów lub np. rozjaśniaczy optycznych. Użytkowanie wyrobu włókienniczego wpływa na zmianę pierwotnej fluorescencji włókien z uwagi na efekt ogrzewania, naświetlania promieniami słonecznymi, prania, czyszczenia itp. W mikroskopie fluorescencyjnym włókna można porównywać ze sobą w wąskich zakresach światła widzialnego (np. zielonym, niebieskim, fioletowym) i w świetle UVA. Pozytywny rezultat takiego badania, czyli zbliżona barwa porównywanych próbek włókien musi być jednak interpretowany z dużą ostrożnością [9].

Mikrospektrofotometryczne badania włókien

Mikrospektrofotometria w zakresie widzialnym i UV (UV-Vis MSP) jest obecnie podstawową metodą stosowaną w laboratoriach kryminalistycznych do różnicowania fragmentów pojedynczych włókien naturalnych i chemicznych. Daje ona możliwość obiektywnego określania barwy takich obiektów, niezależniąc biegłego od subiektywnego czynnika, jakim jest aparat wzrokowy. Jest to metoda analityczna powstała z połączenia mikroskopii optycznej oraz spektrofotometrii UV-Vis. Funkcją tej pierwszej jest umożliwienie obserwacji obiektu w świetle przechodzącym i odbitym. Natomiast spektrofotometria, jako metoda pomiarowa, odpowiada za pomiar natężenia promieniowania transmitowanego i/lub odbitego od badanej próbki w funkcji długości fali lub liczb falowych. Technika MSP znalazła zastosowanie w badaniach kryminalistycznych już od połowy lat 70. ubiegłego stulecia. Pozwala ona na pomiar i porównanie barwy nawet bardzo małych próbek, takich jak fragmenty pojedynczych włókien o długości nie przekraczającej jednego milimetra i średnicy nawet kilku mikrometrów. Obecnie Instytut Ekspertyz

Sądowych w Krakowie (IES) jest w posiadaniu jednego z najnowocześniejszych spektrofotometrów dedykowanych analizie mikrośladów firmy CRAIC Technologies.

Jak zapisano we własnej procedurze badawczej IES w przypadku włókien pomiary mikrospektrofotometryczne prowadzi się w świetle przechodzącym, w pierwszej kolejności w zakresie widzialnym (długość fali 380-780 nm). Sposób przygotowania próbek do tego typu badań jest taki sam jak w przypadku klasycznych badań mikroskopowych (szkiełka mikroskopowe i ciecz immersyjna). Jednak ze względu na to, że na barwę danego ciała oprócz pasm absorpcji w obszarze widzialnym mogą też wpływać układy pasm w obszarach pozawidzialnych, w przypadku zgodności widm w zakresie widzialnym poszerza się zakres pomiarowy o obszar nadfioletu, przenosząc badane obiekty na szkiełka kwarcowe. Zastosowanie pełnego zakresu UV-Vis choć pociąga za sobą większe koszty badania oraz może wywołać efekt blaknięcia koloru włókien pod wpływem światła UV. Jednakże w wielu przypadkach znajduje zastosowanie przy rozróżnianiu włókien o podobnej barwie i podobnym przebiegu widma w zakresie widzialnym (rys. 2).



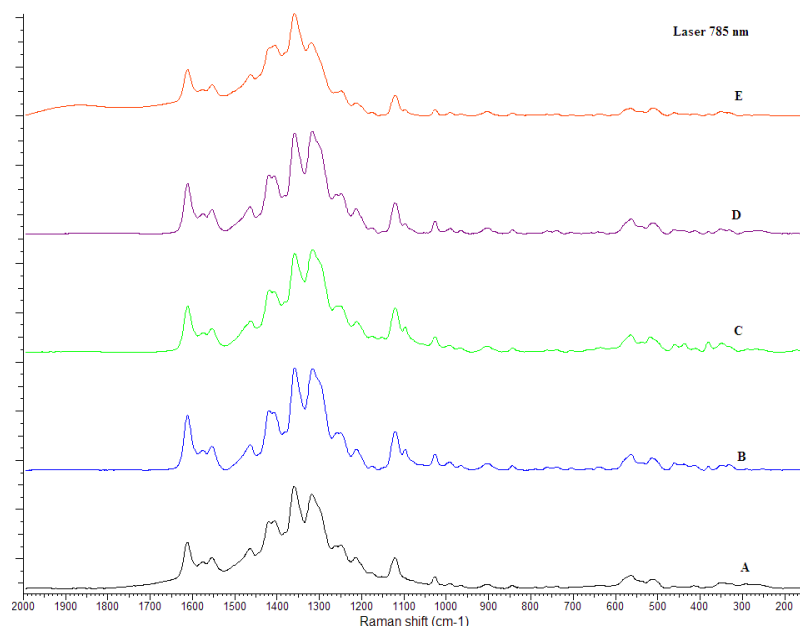
Rys. 2. Zestawienie widm mikrospektrofotometrycznych w zakresie UV (200-380 nm) i widzialnym (380-780 nm) dwóch włókien bawełnianych barwy czerwonej porównywanych ze sobą w trakcie opracowywania ekspertyzy. Włókno A – zabezpieczone z powierzchni odzieży podejrzanego, B – wchodzące w skład dzianiny spodnicy pokrzywdzonej. Źródło: Starczak R., Wąs-Gubała J 2015: Barwa jako podstawowa cecha w badaniach porównawczych mikrośladów w formie włókien, *Problemy Kryminalistyki*, 290, 46-50

Przeprowadzone dotychczas przez autorkę i jej współpracowników badania w tym zakresie potwierdziły przydatność omawianej techniki analitycznej w porównaniu fragmentów barwnych włókien zarówno naturalnych (bawełna) [10] jak i syntetycznych (poliesterowe) [11], wybarwionych pojedynczym barwnikiem lub też mieszaniną barwników. Nawet w przypadku słabo wybarwionych włókien (tzw. włókien jasnych i bardzo jasnych), których obraz mikroskopowy jest niemal nierozróżnialny, zastosowanie MSP niejednokrotnie pozwoliło na potwierdzenie bądź odrzucenie hipotezy, że włókna mogą pochodzić z tego samego źródła.

Badania włókien z wykorzystaniem mikrospektroskopii ramanowskiej

W naukach sądowych, w celu porównania składu chemicznego barwników lub ich mieszanek obecnych w materiale włókienniczym wykorzystuje się w pierwszej kolejności metodę mikrospektrometrii ramanowskiej. Jest ona stosowana również w analizie innych rozpowszechnionych śladów kryminalistycznych, takich jak np. fragmenty powłok lakierowych czy materiałów kryjące obecne w elemencie graficznym dokumentu [12]. Celem badań podjętych przez au-

torkę i jej współpracowników była ocena możliwości identyfikowania i różnicowania barwnych składników włókien metodą mikrospektrometrii ramanowskiej. Opracowano odpowiednie procedury badawcze i dokonano oceny wpływu zastosowanych parametrów pomiarowych na wynik badania, tworząc równocześnie własną bibliotekę widm ramanowskich rozpowszechnionych rodzajów włókien oraz ich środków barwiących. Analiza uzyskanych widm wykazała, iż najlepsze wyniki otrzymuje się poprzez umieszczenie włókna na płytce aluminiowej (rys. 3B, 3C) oraz na folii aluminiowej zamocowanej na szkiełku podstawowym (rys. 3D). Jakość widm otrzymanych dla włókien umieszczonych na szkiełku podstawowym (rys. 3A) i na szkiełku podstawowym przykrytym szkiełkiem nakrywkowym (sposób rutynowy w mikroskopowych badaniach włókien) (rys. 3E) jest gorsza, bowiem nie wszystkie pasma ulegają rozdzielaniu, jak również intensywność niektórych z nich jest mniejsza.



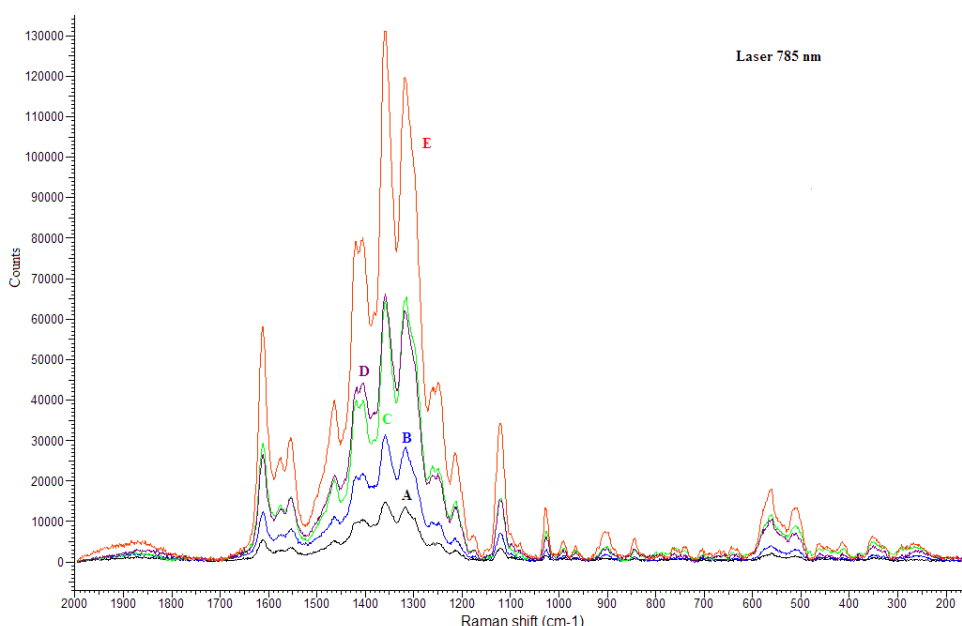
Rys. 3. Zestawienie widm ramanowskich otrzymanych dla włókien bawełnianych wybarwionych barwnikiem Granat E-RF umieszczonych na różnych podłożach; mikroskopowe szkiełko podstawowe (A), płytka aluminiowa pozycja 1 (B), płytka aluminiowa pozycja 2 (C), folia aluminiowa na szkiełku podstawowym (D), mikroskopowe szkiełko podstawowe przykryte szkiełkiem nakrywkowym (E). Źródło: Badania własne

W trakcie przeprowadzanych badań zaobserwowano, iż parametry takie jak długość fali lasera, moc lasera oraz czas oddziaływania lasera z próbką muszą być ustalane indywidualnie dla każdej analizowanej próbki włókien osobno. W przypadku niektórych z nich, ze względu na występującą fluorescencję nie otrzymano widm nadających się do analizy lub ich analiza była znacznie utrudniona. W takich przypadkach testowano inną długość fali lasera.

Wykonano serie pomiarów mających na celu określenie optymalnej liczby akumulacji (liczby dodanych do siebie widm), przy której będą prowadzone dalsze pomiary. W tym celu wykonano pięć serii pomiarów (w każdej po minimum 3 pomiary), dla włókna bawełnianego, wybarwionego barwnikiem Granat E-RF, zwiększając w każdej kolejnej serii o jeden liczbę akumulacji (zastosowano laser o długości fali 785 nm, czas oddziaływania lasera z próbką wynosił 10s). Zauważono, iż wraz ze wzrostem liczby akumulacji rosła intensywność pasm, jak również zwiększał się stosunek sygnału do szumu (rys. 4).

Wykonano również pomiary mające na celu sprawdzenie powtarzalności metody (badania dla trzech losowo wybranych włókien z próbki tkaniny bawełnianej wybarwionej barwnikiem Granat E-RF oraz dla trzech losowo wybranych włókien z próbki tkaniny bawełny standardowej). Pomiary prowadzono przy użyciu lasera o długości fali 633 nm, w identycznych warunkach pomiarowych (ustalanych osobno dla włókien bawełny standardowej i dla włókien wybarwionych) umożliwiającymi otrzymanie widm o najlepszej jakości, wykonując minimum 3 pomiary

dla każdego włókna. Wyniki wskazały, że wszystkie widma uzyskane dla wybarwionych włókien były zgodne, tę samą prawidłowość zaobserwowano także w przypadku niebarwionych włókien bawełnianych (standardowych).



Rys. 4. Zestawienie widm ramanowskich dla bawełnianego włókna wybarwionego barwnikiem Granat E-RF; 1 akumulacja (A), 2 akumulacje (B), 3 akumulacje (C), 4 akumulacje (D), 5 akumulacji (E). Źródło: Badania własne

Po przeprowadzeniu badań mających na celu opracowanie metodyki odpowiedniego przygotowania pojedynczych włókien do analizy techniką mikrospektrometrii ramanowskiej oraz ustalenie optymalnych warunków pomiarowych przeanalizowano wzorcowe próbki włókien wchodzących w skład tekstyliów wybarwionych w określony sposób. Z wykorzystaniem laserów o długości fali 514 nm, 633 nm oraz 785 nm zbadano łącznie ponad 100 takich próbek włókien tj. naturalnych – bawełnianych i wełnianych, sztucznych – wiskozowych, syntetycznych – poliakrylonitrylowych, poliamidowych i poliestrowych, wybarwionych różnymi rodzajami barwników włókienniczych. Były to między innymi barwniki reaktywne (Novacron, Intracron, Bezactive, Synozol), bezpośrednie (Solophenyl), metalokompleksowe (gryfalanowe), zawieszinowe (Serilene) [11, 13].

Przeanalizowano również trudne do rozróżnienia z wykorzystaniem metod optycznych surowe włókna naturalne pochodzenia roślinnego (len, konopie, ramia, sizal, kokosowe), a interpretacja uzyskanych widm ramanowskich połączona z analizą danych literaturowych dotyczących udziału celulozy i nie-celulozowych składników w poszczególnych rodzajach włókien naturalnych wskazała na duże możliwości dyskryminacyjne spektrometrii Ramana w zakresie tego materiału badawczego.

Podsumowanie

Zakres badań kryminalistycznych prowadzonych w laboratoriach sądowych obejmuje m.in. badania fizykochemiczne fragmentów pojedynczych włókien. Bardzo istotną cechą tego rodzaju mikrośladu jest jego barwa. W badaniach porównawczych mikrośladów w formie barwnych włókien z włóknami pochodzącymi ze znanego źródła wykorzystuje się przede wszystkim techniki mikroskopii optycznej tj. mikroskopię ze światłem przechodzącym białym i spolaryzowanym, a także mikroskopię fluorescencyjną. W celu obiektywnego określania barwy takich obiektów stosuje się mikrospektrofotometrię w zakresie widzialnym i UV, natomiast aby porów-

nać skład chemiczny barwników lub ich mieszanek obecnych w materiale włókienniczym wykorzystuje się nieniszczącą metodę mikrospektrometrii ramanowskiej.

Dokonując interpretacji uzyskanego wyniku badań analitycznych wskazuje się najczęściej, czy mikroślad może pochodzić z określonego wyrobu zabezpieczonego do badań porównawczych. Wnioskowanie to może jednak zostać wzmocnione, biorąc pod uwagę popularność włókien określonego rodzaju i barwy na rynku konsumenckim, a także stopień rozpowszechnienia fragmentów określonych włókien w środowisku, oceniany na podstawie wyników tzw. badań populacyjnych włókien.

Literatura

1. Robertson J., Roux C. 1999: Transfer, persistence and recovery of fibres, [in:] *Forensic Examination of Fibres*, [eds.] Robertson J., Grieve M., Taylor and Francis Forensic Science Series, Londyn.
2. Wąs-Gubała J. 2015: Badania włókien i wyrobów włókienniczych w kryminalistyce, [in:] *Mikroślady i ich znaczenie w postępowaniu przygotowawczym i sądowym*, Zięba-Palus J. [ed.], Wydawnictwo Instytutu Ekspertyz Sądowych, Kraków.
3. Grieve M. 1990: *Fibres and their examination in forensic science*, [in:] *Forensic Science Progress*, Vol 4, Springer-Verlag, Berlin.
4. Zięba-Palus J., Trzcińska B., Wąs-Gubała J. 2017: *Ekspertyza fizykochemiczna*, [w:] *Ekspertyza sądowa*, Kała M., Wilk D., Wójcikiewicz J. [eds.], Wolters Kluwer, Warszawa.
5. Wąs-Gubała J. 2004: *Comparative population studies of fibres secured in Poland, Czech Republic and Germany*, *Problems of Forensic Sciences*, LX, 58–77.
6. *Polska Strojna 2016. Trendy w zachowaniach zakupowych Polaków*. https://prowly-uploads.s3.amazonaws.com/uploads/landing_page_image/image/43256/Polska_Strojna_Trendy_w_zachowaniach_zakupowych_Polak_w_Listopad_2016.pdf (dostęp: 27.06.2018)
7. Wąs-Gubała J. 2009: *Wpływ wybranych czynników na destrukcję włókien i wyrobów włókienniczych w aspekcie ich znaczenia w procesie sądowym*, Wydawnictwo Instytutu Ekspertyz Sądowych, Kraków.
8. Starczak R., Wąs-Gubała J. 2015: *Barwa jako podstawowa cecha w badaniach porównawczych mikrośladów w formie włókien*, *Problemy Kryminalistyki*, 290, 46-50.
9. Wąs-Gubała J. 2009: *The kinetics of colour change in textiles and fibres treated with detergent solutions. Part I – Colour perception and fluorescence microscopy analysis*, *Science and Justice*, 49(3), 165-9.
10. Wąs-Gubała J., Starczak R. 2015: *UV-Vis microspectrophotometry as a method of differentiation between cotton fibre evidence coloured with reactive dyes*, *Spectrochimica Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 142, 118.
11. Wąs-Gubała J., Starczak R. 2015: *Nondestructive Identification of Dye Mixtures in Polyester and Cotton Fibers Using Raman Spectroscopy and Ultraviolet-Visible (UV-Vis) Microspectrophotometry*, *Applied Spectroscopy*, 69, 296.
12. Zięba-Palus J., Wąs-Gubała J. 2011: *An investigation into the use of micro-Raman spectroscopy for the analysis of car paints and single textile fibres*, *Journal of Molecular Structure*, 993, 127–133.
13. Wąs-Gubała J., Machnowski W. 2014: *Application of Raman spectroscopy for differentiation among cotton and viscose fibers dyed with several dye classes*, *Spectroscopy Letters*, 47(7), 527-535.

Kontakt z autorką publikacji:
e-mail: jwas@ies.gov.pl

Polimeryczne pochodne guanidyny – możliwości aplikacji

Polymeric guanidine derivatives - application possibilities

Lucjan Szuster, Łucja Wyrębska

Zakład Biotechnologii i Polimerów Bioaktywnych

Instytut Przemysłu Skórzanego

Streszczenie

W artykule przedstawiono trzy polimeryczne pochodne guanidyny istniejące w chwili obecnej na rynku światowym. Omówiono ich syntezę i możliwości aplikacji w tworzywa polimeryczne i tekstylia. Przedstawiono ich działanie biocydowe w stosunku do wybranych szczepów bakterii. Omówiono również stan prawny dotyczący zakresu stosowania tych pochodnych.

Summary

The article presents three polymorphic guanidine derivatives existing at the present time on the world market. Their synthesis and the possibility of application in polymeric materials and textiles were discussed. Their biocidal divisions were presented in relation to selected bacterial strains. The legal status regarding the scope of these polymorphic guanidine derivatives is also discussed.

1. Wstęp

Zgodnie ze współczesnymi wymaganiami dotyczącymi produktów biobójczych, aktywne środki dezynfekujące powinny mieć szeroki zakres aktywności biobójczej, a jednocześnie być bezpieczne dla ludzi i środowiska. Kolejnym ważnym wymaganiem jest kompatybilność z różnymi materiałami, zapobieganie biodegradacji i brak właściwości korozyjnych. Opracowanie takich materiałów i technologii ich stosowania było i jest jednym z najpilniejszych wyzwań dla chemików, mikrobiologów i technologów.

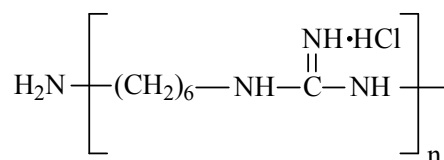
Jednym z najbardziej perspektywicznych kierunku rozwoju biocydów spełniających wszystkie te wymagania jest seria wysokocząsteczkowych polimerycznych związków chemicznych pochodnych guanidyny. Pochodne te mają szeroki zakres aktywności bakteriobójczej. Są skuteczne przeciwko bakteriom i wirusom (w tym niebezpiecznym patogenom), a także grzybom i glonom. Jednocześnie charakteryzują się niską toksycznością dla ludzi. Mogą być stosowane do bezpiecznej dezynfekcji powierzchni, do oczyszczania i odkażania wody w technologiach bezchlorowych, do zapobiegania biodegradacji materiałów budowlanych, produktów naftowych, gumy, tekstyliów, papieru i polimerów.

Głównymi przedstawicielami polimerycznych pochodnych guanidyny są:

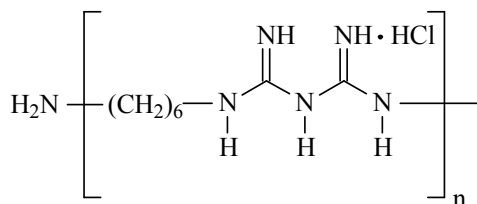
- Poliheksametylenoguanidyna (PHMG),
- Poliheksametylenobiguanidyna (PHMB),
- Poli[2-(2-Etoksy)-Etylo] guanidyna (PEEG).

Obszerne opracowanie dotyczące wymienionych polimerów zawarte jest w artykule z 2007 r. autorstwa G.J.Gabriel i współautorów [1].

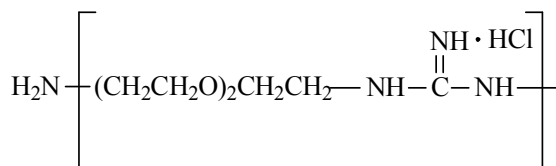
W opracowaniu tym, pośród wielu antybakteryjnych makrocząsteczek AMMs (antimicrobial macromolecules) wyodrębniono grupę określaną jako "oligoguanidines" czyli grupę pochodnych powstałych przez kondensację soli guanidyny z diaminami. Związki te w literaturze patentowej i materiałach źródłowych określa się skrótowo jako PHMG, PHMB, PEEG dodając ewentualnie, że są to ich określone sole np. chlorowodorki, cytryniany, fosforany itd. Związki te w postaci chlorowodorków posiadają struktury przedstawione na rys. 1,2,3.



Rys. 1. Struktura chlorowodorku PHMG, CAS 57028-96-3



Rys. 2. Struktura chlorowodorku PHMB, CAS 28757-47-3, 91403-50-8, 32289-58-0, 27083-27-8

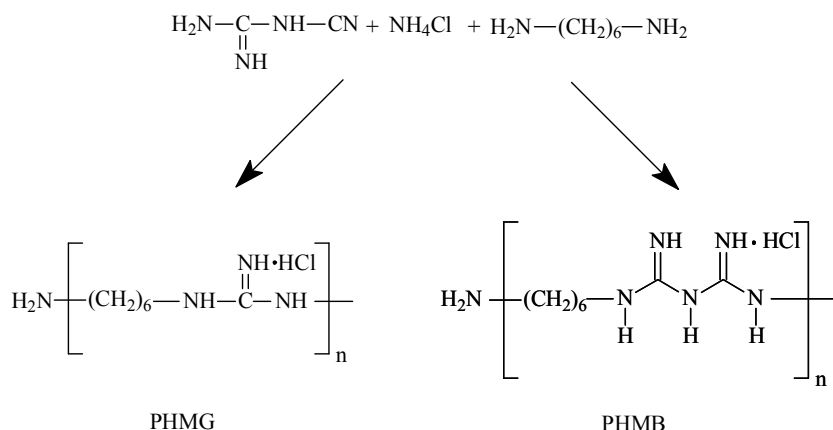


Rys. 3. Struktura chlorowodorku PEEG, CAS: 374572-91-5

2. Pochodne PHMG

Z badań literaturowych wynika, że syntezę PHMG opisał po raz pierwszy patent Du Ponta w 1943 r.[2], nie podając jednak jego ewentualnych zastosowań. Artykuł japoński z 1968 r. stwierdza, że jest pierwszym opracowaniem omawiającym właściwości PHMG, ale również i tu nie wspomina o właściwościach biobójczych tego związku traktując go jako ewentualny wymiennicz jonowy [3]. Dopiero lata późniejsze przynoszą doniesienia patentowe określające zarówno metody syntezy jak i zastosowanie. Wydaje się, że tym pierwszym jest patent i jego odpowiedniki francuski, szwajcarski i szwedzki z 1984 r. złożony przez Związek Radziecki [4]. Patent ten stwierdza, że PHMG w postaci soli fosforanowej wykazuje wybitne działanie przeciwnowotworowe. Późniejszy patent Związku Radzieckiego [5] z roku 1990 nie wspomina już o działaniu przeciwnowotworowym a jedynie biobójczym. Następne patenty z których wymienimy tylko niektóre [6, 7, 8]. też omawiają jedynie bakteriobójczy charakter związku. Otrzymywanie PHMG i PHMB polega na reakcji polikondensacji guanidyny z heksametylenodiaminą (Rys. 4). W zależności od stechiometrii substratów, warunków prowadzenia procesu, tzn.: od temperatury, ciśnienia, środowiska i czasu reakcji uzyskuje się jeden lub drugi produkt o strukturze liniowej lub rozgałęzionej. Te same czynniki wpływają na masę cząsteczkową produktu, czyli na stopień polimeryzacji [6, 7].

Literatura patentowa opisuje wiele rozwiązań dotyczących syntezy PHMG o różnej strukturze i stopniu polimeryzacji, a w związku z tym o nieco różnych właściwościach fizykochemicznych. Reakcje polikondensacji są trudne do przeprowadzenia, wymagają wysokiej temperatury - powyżej 150°C, oraz sprawnego mieszania gęstej, zastygającej masy. Trudności sprawia też wydzielający się w trakcie procesu amoniak.



Rys. 4. Schemat otrzymywania PHMG i PHMB

Aktywność biobójczą rozmaitych polimerów na bazie soli guanidyny przedstawiono w pracy M. Alberta i P. Feiertaga [9]. Badano struktury i aktywności biobójcze szeregu oligomerów guanidyny otrzymanych w wyniku polikondensacji różnych soli guanidyny z diaminami w zróżnicowanych warunkach. Okazało się, że średnia masa cząsteczkowa około 800 Da jest niezbędna do skutecznego działania przeciwbakteryjnego.

Badano również aktywność biobójczą poliguanidyn uzyskanych w oparciu o rozmaite diamiany (butylo-, heksylo-, oktylo- i m-ksylenodiaminę). Wyniki badań przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Biocidal activities of synthesized Polymer C₄, C₆, C₈, and C₈(benzene) [10]

Organism group and species	Strain isolate no.	Antibiotic resistance	MIC (μg/ml)				
			C ₄	C ₆	C ₈	C ₈ (benzene)	CHG
Reference strains for disinfectant							
Gram-negative species							
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 15442			171.0	8.0	4.0	32.0	8.0
<i>Escherichia coli</i> 8099			64.0	8.0	2.7	16.0	8.0
Gram-positive species							
<i>Candida albicans</i> ATCC 10231			32.0	2.0	1.0	4.0	8.0
<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 6538			8.0	2.0	1.0	4.0	8.0
Clinical strains							
Gram-negative species							
<i>P. aeruginosa</i>	08–1636	MDR ^a	128.0	16.0	8.0	64.0	16.0
<i>P. aeruginosa</i>	09–107	MDR	128.0	16.0	8.0	64.0	16.0
<i>P. aeruginosa</i>	09–362	MDR	128.0	12.0	8.0	64.0	16.0
Gram-positive species							
<i>Staphylococcus aureus</i>	09–425	MR ^b	64.0	4.0	2.0	16.0	8.0
<i>S. aureus</i>	09–485	MR	64.0	8.0	4.0	16.0	16.0
<i>S. aureus</i>	09–421	MR	48.0	8.0	8.0	24.0	16.0

Chlorhexidine digluconate (CHG, 20%) was used as the reference substance. The minimal inhibition concentration (MIC) was the mean value from three independent experiments.

^aMultidrug resistant.

^bMultidrug resistant.

Pochodna PHMG w postaci roztworów wodnych chlorowodoru lub fosforanu stosowana jest od początku lat dziewięćdziesiątych jako związek bakteriobójczy pod nazwami Desisoft (Finlandia), Teflex (Kanada), Akwaton (Ukraina) czy Dezavid (Rosja). Wydaje się, że związek ten pojawił się po raz pierwszy w szerokim zastosowaniu jako środek dezynfekcyjny na Ukrainie gdzie został dopuszczony do odkażania wody pitnej pod nazwą Akwaton. W następnych latach po stwierdzeniu jego doskonałych właściwości bakterio- i grzybobójczych przy jednoczesnym braku toksyczności dla człowieka znalazł szerokie zastosowanie przede wszystkim w szpitalnictwie, rolnictwie i przemyśle spożywczym.

Nierozpuszczalne w wodzie pochodne PHMG również posiadają właściwości antymikrobowe i wysoką odporność termiczną, dzięki czemu znalazły szerokie zastosowanie przy produkcji biobójczych materiałów polimerowych.

Z patentów [11,12] znane są pochodne PHMG kwasów benzeno- i naftalenosulfonowych, będące środkami antymikrobowymi dodawanymi do materiałów polimerycznych. Dzięki swoim właściwościom nie są wypłukiwane z polimeru, nie „wypacają” się z niego i nie powodują niekorzystnych zmian właściwości gotowego produktu.

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

Z patentu [13] znany jest sposób otrzymywania p-toluenosulfonianu PHMG w wyniku reakcji kondensacji chlorku guanidyny z heksametylenodiaminą w ciągu 14-16 godzin w temperaturze 140-190 °C. Powstały produkt po rozpuszczeniu w wodzie w lekko kwaśnym środowisku od kwasu solnego, wydzielano p-toluenosulfonianem sodu. Powstały biały produkt o konsystencji pasty oddzielano od warstwy wodnej a następnie suszono pod zmniejszonym ciśnieniem 10-15mm Hg w temperaturze 70-80 °C.

W scharakteryzowanych w literaturze metodach proces wytwarzania nierozpuszczalnych pochodnych PHMG chroniony jest patentowo na terenie RP a ponadto jest uciążliwy, pracochłonny i trudny do realizacji w warunkach przemysłowych z racji prowadzenia procesów syntezy w wysokich temperaturach i wydzielania tych pochodnych w postaci pasty o konsystencji żywicy (woskowatej).

3. Pochodna PEEG

Sposób otrzymywania Poli[2-(2-Etoksy)-Etylo] guanidyny (PEEG) jest przedmiotem amerykańskiego opisu patentowego [14]. Polimer otrzymywano w wyniku reakcji kondensacji chlorku guanidyny i 2,2'-(etylenodioksy) dietyloaminy przy stosunku molowym reagentów 1:1 w temperaturze 150-170°C, początkowo w temperaturze 150°C w ciągu 5 godzin, a następnie w temperaturze 170°C w ciągu 13 godzin, albo w temperaturze 150°C w ciągu 25 godzin. W zależności od temperatury i czasu prowadzenia reakcji uzyskiwano polimer o szerokim zakresie lepkości istotnej $\eta = 0,04-0,07-0,085$ dL/g i odpowiednio wartościach mas cząsteczkowych $M_w = 2500 - 5800 - 9100$. Twórcy podkreślają, iż zastosowana diamina jest cieczą o wysokim stopniu hydrofilowości, a dzięki niskiej lotności i relatywnie niskiej prężności par nie prowadzi do zmiany stosunku molowego reagentów. Ponadto dzięki temu w czasie reakcji żadne pary diaminy nie są obecne ani w aparacie reakcyjnym, ani w otoczeniu.

Szczególnie interesującą kompozycję do zwalczania drobnoustrojów stanowi mieszanina dwóch preparatów, kompatybilnych i wzajemnie uzupełniających się w działaniu: soli PHMG i soli PEEG.

Przygotowanie mieszanek PHMG i PEEG w proporcjach uzależnionych od potrzeb aplikacyjnych ujawnia publikacja zgłoszenia międzynarodowego [15].

Postacią handlową takiej mieszanki jest Akacid Plus®, w którym biocydy PHMG i PEEG są mieszane w stosunku 3:1. Taka postać jest produkowana i sprzedawana przez P.O.C. Oil Industry Technology.

Oba powyżej omówione związki tzn. PHMG i PEEG zostały jednak wycofane z obrotu handlowego po stwierdzeniu, że zastosowanie ich jako substancji biocydowej w latach 2006-2011 w nawilżaczach powietrza firmy Benckiser w Korei Południowej powoduje poważne schorzenia płucne [16].

4. Pochodne PHMB

Synteza Polihexametylenobiguanidyny (PHMB) znana jest od wielu lat tak jak i syntezy poprzednich polimerycznych pochodnych guanidyny. Jak widać z porównania rys. 1-2 różnica w syntezie, a w konsekwencji i strukturze polega na innym stosunku stechiometrycznym wyjściowych reagentów.

Wydaje się, że pierwszym patentem omawiającym otrzymywanie biguanidyn był patent firmy ICI z 1953 roku [17]. Patent ten którego twórcami byli Rose S., Swaing G. omawia otrzymywanie nowych substancji polimerycznych nie mówiąc jednak nic o ich właściwościach biocydowych. Następnym patentem dotyczącym PHMB był również patent firmy ICI z 1954 r. [18]. Zarówno jeden jak i drugi patent omawiają otrzymywanie PHMB stosując jako surowiec wyjściowy bis dicyjanodiamid wydzielany pośrednio.

Uproszczoną metodę bez wydzielania produktu pośredniego ujawnia patent ICI z 1969 r. [19]. Sposób wytwarzania PHMB opublikowany został również w Polsce przez ICI w 1975 r. [20]. Późniejsze dane dotyczące syntezy to publikacja zgłoszenia międzynarodowego omawiająca jednocześnie pełną literaturę tego przedmiotu [21].

W ostatnich latach ukazało się zgłoszenie międzynarodowe omawiające syntezę i zastosowanie PHMB [22]. W najpóźniejszym patencie opublikowanym w październiku 2012 r. szeroko omówione zostały zastosowania polimerycznych biguanidyn [23]. Polimer ten w postaci wodnych roztworów wprowadzony jest do obrotu pod nazwami Vantocil IB, Reputex 20, Lonzabac BG.

5. Stan prawny dotyczący polimerycznych guanidyn

Polimery PHMG, PHMB i PEEG pierwotnie wymienione były w wykazie Europejskiej Dyrektywy 98/8/EC (BPD – Biocidal Products Directive) substancji dopuszczonych do stosowania jako składnik preparatów biocydowych i były zarejestrowane w Unii Europejskiej. Jednak Decyzją Komisji Europejskiej 2011/391/UE z dnia 1 lipca 2011 r. i 2012/78/UE z dnia 1 lipca 2012r. dotyczącą niewłączenia niektórych substancji do załącznika I, IA ani IB do dyrektywy 98/8/WE dotyczącej wprowadzania do obrotu produktów biobójczych zostały wykluczone z możliwości wprowadzania do obrotu.

Tak więc polimery PHMG i PEEG nie mogą już być wprowadzane do obrotu w krajach UE począwszy od dnia 1 lipca 2012 r. w obszarze zastosowań wymienionych w tych decyzjach.

Jedynie PHMB nie figuruje na liście substancji biocydowych całkowicie niedopuszczonych do stosowania w krajach Unii Europejskiej. Został on dopuszczony do stosowania decyzjami 2016/124, 2016/125 i 2018/613 w tzw. grupach produktowych 2,3,4,11. Oczywiście wszystkie wyżej wymienione polimery są w różnym stopniu stosowane poza obszarem Unii Europejskiej zgodnie z obowiązującym na tych obszarach prawem.

6. Prace własne w obszarze biobójczych pochodnych guanidyny

W latach 2006-2011 w Instytucie Barwników w Zgierzu opracowano i wdrożono produkcję PHMG, której know-how sprzedano kontrahentowi kanadyjskiemu.

Jednak rozpuszczalne pochodne poliguanidyn takie jak chlorowodorek lub fosforan PHMG lub PHMB wykazują migrację z materiału polimerycznego.

Prace w obszarze rozpuszczalnych biobójczych pochodnych guanidyny skłoniły do poszukiwania rozwiązań mających na celu uzyskanie postaci proszku soli nieorganicznej pochodnych guanidyny, którą można by aplikować w materiały polimeryczne.

Nowym, nie opisanym w literaturze, opatentowanym w ramach realizowanych badań rozwiązaniem okazała się metoda tworzenia postaci proszkowej PHMG polegająca na wprowadzeniu chlorowodoru pochodnych guanidyny do wosku polietylenowego. Polimery utrzymywano w stanie stopionym (temp. ok. 140⁰ C) do całkowitego usunięcia wody, po czym studzono, wstępnie rozdrabniano i mielono. Uzyskany produkt wykazywał bardzo dobre właściwości biobójcze [24]. Jednak uzyskana proszkowa postać PHMG wprowadzona do materiału polimerowego wykazywała w dalszym ciągu migrację z polimeru powodując zmniejszanie się w czasie efektywności działania bakteriobójczego. Dlatego też w Instytucie Przemysłu Skórzanego podjęto prace mające na celu otrzymanie nierozpuszczalnych pochodnych na bazie PHMG i PHMB i ich zastosowania w przetwórstwie polimerów.

Przeprowadzone wstępne prace syntetyczne i aplikacyjne potwierdziły, że istnieje możliwość wytworzenia nierozpuszczalnego w wodzie preparatu będącego pochodną kwasu aminobenzenosulfonowego, którego wprowadzenie do polimeru jest możliwe.

W opublikowanych w literaturze metodach, proces wytwarzania nierozpuszczalnych pochodnych PHMG jest uciążliwy, pracochłonny i trudny do realizacji w warunkach przemysłowych z racji prowadzenia procesów syntezy w wysokich temperaturach i wydzielania tych pochodnych w postaci pasty o konsystencji żywicy (woskowej).

Nasze badania wykazały, że pochodną PHMG kwasu aminobenzenosulfonowego w sposób prosty i powtarzalny można otrzymać na drodze wkrapiania wodnego roztworu chlorowodoru poliheksametylenoguanidyny do wodnego roztworu kwasu p-aminobenzenosulfonowego w temperaturze 20-30 °C.

Nierozpuszczalna w wodzie pochodna PHMG (aminobenzenosulfanilan PHMG) posiada właściwości antymikrobowe i wysoką odporność termiczną, dzięki czemu może znaleźć zastosowanie przy produkcji biobójczych materiałów polimerowych. Nie jest ona wypłukiwana z nich przez wodę i zapewnia trwałe zabezpieczenie antybakteryjne.

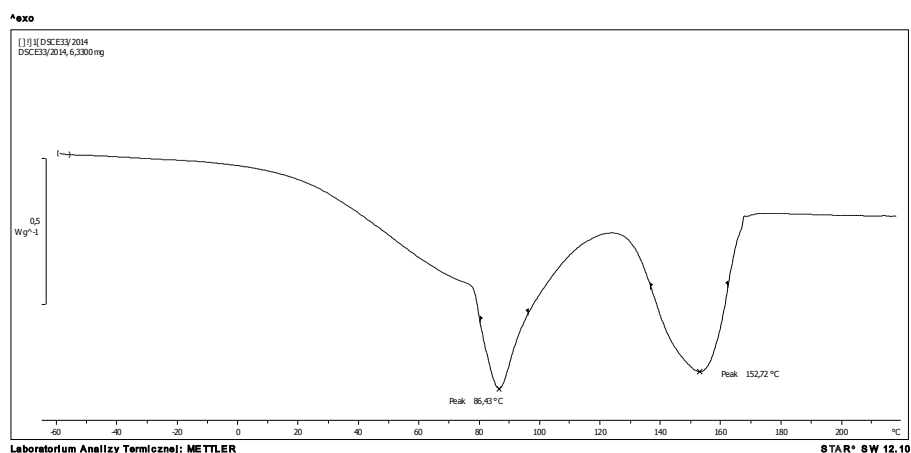
Badania wykazały, że aminobenzenosulfanilan PHMG w postaci proszku dodawany bezpośrednio do tworzyw polimerowych w procesie ich przetwarzania zapewnia pełną jego homogenizację w polimerze, przez co wytwarzane wyroby zawierające sulfanilan PHMG wykazują działanie bakteriobójcze w środowisku ich stosowania oraz posiadają właściwą odporność i stabilność termiczną. Opracowany sposób wytwarzania pochodnej aminobenzenosulfonowej poliheksametylenoguanidyny zastrzeżono w Urzędzie Patentowym [25].

Pochodną tą w postaci 20% masterbacza wprowadzono w procesie wytłaczania do polimeru poliolefinowego w temperaturze 170-210 °C. Sposób modyfikacji folii polimerowej przy zastosowaniu sulfanilanu PHMG został zgłoszony do Urzędu Patentowego [26].

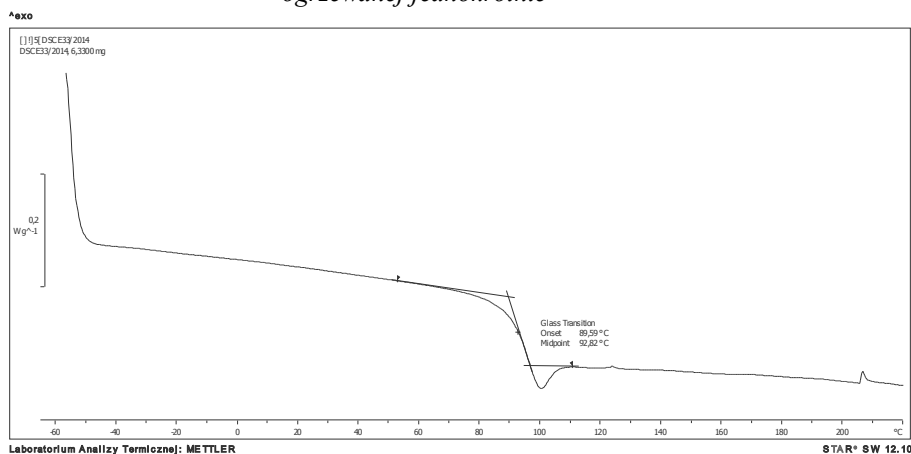
Ponadto badania wykazały, że pochodna aminobenzenosulfonowa PHMG poddana działaniu temperatury przekształca się w wyniku reakcji kondensacji w pochodną iminową PHMG, która jest właściwym czynnikiem biobójczym w folii bioaktywnej.

Reakcja ta powoduje sieciowanie łańcucha polimerowego PHMG z cząsteczką kwasu aminobenzenosulfonowego. W konsekwencji uzyskuje się związek iminobenzenosulfonowy, niewymywany w wodzie. Proces takiego sieciowania może odbywać się poprzez ogrzewanie do temperatury 180 °C samej pochodnej aminobenzenosulfonowej PHMG bądź też jej zawiesiny w roztworze inertnego medium. Medium tym może być zarówno odporny na wysoką temperaturę olej silikonowy czy parafinowy, jak również polimer olefinowy do którego domieszkowano pochodną aminobenzenosulfonową PHMG. W tym ostatnim przypadku iminobenzenosulfonowa pochodna PHMG jest wytwarzana w trakcie procesu formowania folii.

Proces kondensacji obrazują różnice w wykresach różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) pochodnej aminobenzenosulfonowej PHMG ogrzewanej jednokrotnie (rys. 5) i ogrzewanej powtórnie (rys. 6). Z wykresów DSC widać wyraźnie brak na rys. 6 pików przy temperaturze 150 °C obrazującego zachodzącą w biegu 1 reakcję kondensacji.



Rys. 5. Wykres różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) pochodnej aminobenzenosulfonowej PHMG ogrzewanej jednokrotnie



Rys. 6. Wykres różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) pochodnej aminobenzenosulfonowej PHMG ogrzewanej powtórnie

Zaobserwowany proces powstawania iminopochodnej sulfanilanu PHMG w określonej temperaturze zastrzeżono w Urzędzie Patentowym [27].

Biorąc pod uwagę aspekty prawne dotyczące wykluczenia PHMG z obrotu biocydami przy jednoczesnym dopuszczeniu przez Unię Europejską do obrotu PHMB, dalsze prace syntetyczne i aplikacyjne skoncentrowały się na tym drugim związku a przede wszystkim na jego solach nierozpuszczalnych w wodzie.

Wymienione powyżej zalety polimeru PHMB czynią go jako jednego z najciekawszych i najbardziej perspektywicznych środków biostabilizujących.

Dlatego też pomimo braku doniesień o nierozpuszczalnych solach PHMB podjęto prace nad ich otrzymaniem, celem wprowadzenia w wytypowany materiał polimeryczny- polietylen.

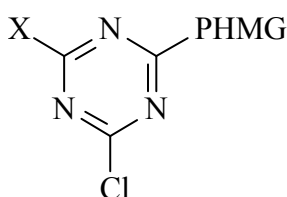
W wyniku podjętych badań i wcześniejszych doświadczeń nad syntezą nierozpuszczalnych pochodnych PHMG, okazało się, że pochodną PHMB kwasu aminobenzenosulfonowego w sposób prosty i powtarzalny można otrzymać w sposób analogiczny jak pochodną PHMG.

Sposób wytwarzania sulfanilanu poliheksametylenobiguanidyny i jego zastosowanie został zastrzeżony w Urzędzie Patentowym [28].

Badania wykazały, że aminobenzenosulfanilan PHMB w postaci proszku dodawany bezpośrednio do tworzyw polimerowych w procesie ich przetwarzania zapewnia pełną jego homogenizację w polimerze, przez co wytwarzane wyroby zawierające sulfanilan PHMB wykazują działanie bakteriobójcze i grzybobójcze w środowisku ich stosowania oraz posiadają właściwą odporność i stabilność termiczną.

Sposób modyfikacji folii polimerowej przy zastosowaniu sulfanilanu PHMB został zgłoszony do Urzędu Patentowego [29].

Na bazie PHMG opatentowano również reaktywne pochodne- mono- i dichlorotriazynowe wykazujące działanie bakteriobójcze wobec bakterii gram dodatnich jak i ujemnych. Strukturę tych pochodnych obrazuje rys. 7.



gdzie: X = -Cl, -OCH₃, -NHCH₂CH₂OH, -NHCH₂CH₂SH, -NH(CH₂CH₂OH)₂, -NHC₆H₅.

Rys. 7. Struktura reaktywnych pochodnych PHMG [30]

Zmodyfikowana taką pochodną tkanina bawełniana wykazuje działanie bakteriobójcze i może znaleźć zastosowanie do wytwarzania materiałów i odzieży przeznaczonych do użytkowania w szpitalach, szkołach, przedszkolach i w służbie mundurowej.

Tabela 2. Wyniki badań biobójczych tkanin bawełnianych białych modyfikowanych DC - PHMG

Stężenie preparatów w stosunku do masy tkaniny [%]	BAKTERYJNE SZCZEPY WZORCOWE				
	Escherichia coli	Klebsiella pneumoniae	Enterococcus faecalis	Staphylococcus aureus	Pseudomonas aeruginosa
0,5	Y	X	Z	Y	Y
1,0	Y	X	Z	Y	Y
1,5	Y	X	Y	X	Y
2,0	Y	X	Y	X	Y

Tabela 3. Wyniki badań biobójczych tkanin bawełnianych białych modyfikowanych MC - PHMG

Stężenie preparatów w stosunku do masy tkaniny [%]	BAKTERYJNE SZCZEPY WZORCOWE				
	Escherichia coli	Klebsiella pneumoniae	Enterococcus faecalis	Staphylococcus aureus	Pseudomonas aeruginosa
0,5	Y	X	Z	Y	Y
1,0	Y	X	Z	Y	Y
1,5	X	X	Y	X	Y
2,0	X	X	Y	X	Y

X – działanie bakteriobójcze na stosowane szczepy bakteryjne,

Y – działanie bakteriostatyczne na stosowane szczepy bakteryjne,

Z – brak działania bakteriobójczego i bakteriostatycznego na stosowane szczepy bakteryjne.

Oprócz właściwości biobójczych, PHMG i PHMB mają właściwości surfaktantów i kationowych polielektrolitów. Dlatego oprócz dezynfekcji znajdują one również zastosowanie jako dodatki biobójcze do różnych materiałów i substancji pomocniczych w szerokim zakresie procesów technologicznych, w tym technologii galwanicznej, polerowania szkła optycznego, produkcji papieru itp.

Ten efekt technologiczny może być spowodowany właściwościami powierzchniowo czynnymi poliguanidyn i ich aktywności kationowej.

Właściwości polimeru PHMG jako kationowego polielektrolitu wykorzystano wprowadzając go do nowego zestawu inhibitorów celem polepszenia czystości miedzi katodowej procesie jej elektrorafinacji. Sposób ten został zastrzeżony w Urzędzie Patentowym [31].

7. Wyniki działania bioaktywnego

Otrzymane pochodne PHMB i PHMG w ilości 0,4% wprowadzono w procesie wyłaczania w folię polietylenową jedno-, trój- bądź pięciowarstwową. Badania takie przeprowadzono również dla płytek z PCV.

Badania właściwości bakteriobójczych wykonano w oparciu o metodykę opisaną w normie ISO 22196. Przeprowadzono ilościowe oznaczenie właściwości przeciwbakteryjnych próbek wobec dwóch szczepów wzorcowych bakterii:

- *Staphylococcus aureus* ATCC 6538
- *Escherichia coli* ATCC 8739

Wyniki zaprezentowano w tabeli 4 obliczając różnicę logarytmów z liczby cfu/ml (ang. colony-forming unit) odzyskanych z próby referencyjnej i próby badanej po czasie kontaktu.

Redukcja Log10 oznacza różnicę między logarytmem ze średniej liczby cfu na próbkach referencyjnych po 24h, a logarytmem ze średniej liczby cfu na próbkach badanych.

Tabela 4. Wyniki badań właściwości przeciwbakteryjnych folii polietylenowych i PCV

Pochodna guanidyny	Nr zgłoszenia	Folia 1-w-wa		Folia 3-w-wa		Folia 5-w-wa		PCV	
		ATCC 6538	ATCC 8739	ATCC 6538	ATCC 8739	ATCC 6538	ATCC 8739	ATCC 6538	ATCC 8739
Sulfanilan PHMG	PL225392	3,81	5,01	-	-	-	-	-	-
	P.414190	-	-	3,81	5,00	-	-	-	-
Sulfanilan PHMB	P.425861	6,02	6,25	-	-	-	-	-	-
Sulfanilan PHMB	P.423837	6,02	6,25	6,12	1,74	1,32	6,02	-	-
Sulfanilan PHMG	-	-	-	-	-	-	-	3,26	4,27

8. Podsumowanie

W świetle stanu prawnego istniejącego w chwili obecnej z pochodnych poliguanidyn jedynie PHMB nie jest wykluczona ze stosowania na terenie Uni Europejskiej. Poza jej terenem są stosowane wszystkie trzy omawiane pochodne.

Zaprezentowane badania właściwości przeciwbakteryjnych wyrobów zawierających PHMG i PHMB i jej pochodne w PE i PP oraz wyrobów zawierających PHMB w PCV wskazują na wysoką skuteczność przeciwbakteryjną uzyskanych wyrobów. Przedstawiono również badania efektu biobójczego reaktywnych pochodnych PHMG mono- i dichlorotriazynowych zaaplikowanych na włókno celulozowe.

8. Literatura

- Gabriel G. J. i in.: Infectious Disease: Connecting Innate Immunity to Biocidal Polymers. Materials Science and Engineering: R: Reports; 2007, 57, (1-6), s. 28
- Donald D. Coffman i in. Polymeric grttanidines and process US 2325586 1943
- Kitawaki R. i Inn. Preparation and properties of polyhexamethylenoguanidine 1968
- Pat. WO/1984/000105: Medicinal Preparation heaving Antitumoral Effect
- Pat. SU 1616898 Sterilizing polymers and preparation and use thereof, 1990
- Staino F.: Pat. WO 2004/052961: Sterilizing polymers and preparation and use thereof. 2003
- Falendysh N.F.: Pat. UA 61 215: A process for perparing hydrochloride polyhexamethylene-guanidine, salt of polyhexamethyleneguanidine and biocycle agent. 2003
- Delaval Holdings AB, WO 2008/031105, Polymeric guanidine salt-based germicides, 2007

9. Albert M, Feiertag P.: Structure–Activity Relationships of Oligoguanidines Influence of Counterion, Diamine, and Average Molecular Weight on Biocidal Activities Biomacromolecules. 2003, 4 (6) 1811–1817
10. Zhou Z, Zheng A, Zhong J., Interactions of biocidal guanidine hydrochloride polymer analogs with model membranes: a comparative biophysical study. Acta BiochimBiophys Sin (Shanghai). 2011;43(9):729-37
11. UA 15 205, „Salts of polyhexamethyleneguanidine insoluble in water”, Institute for Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of National Academy of Science of Ukraine, „Sobi” Limited Liability Company, 2006
12. UA 79 391, „Water-insoluble polyhexamethylene guanidine salts and process for preparation thereof”, Institute for Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of National Academy of Science of Ukraine, „Sobi” Limited Liability Company, 2007
13. UA 16743 “ Method for the preparation of p-toulene sulfonate of polyhexamethylene guanine”, Pidenko Petro Fedotovich, 2006
14. Schmidt O. J. i in.: Biocidal polymers based on guanidine salts Pat.US20030113291
15. FAHIM A., SKENDER A.: POLYMERIC GUANIDINE SALT-BASED GERMICIDES WO 200803110
16. Cummings KJ, Kreiss K, Occupational and environmental bronchiolar disorders. Semin Respir Crit Care Med. 2015 Jun;36(3):366-78. Epub 2015
17. Rose S., Swaing G. Pat.US 2643232 Polymeric diguanides (1953)
18. Rose S., Swaing G. Pat. GB 702268 Polymeric diguanides ,1954
19. Dickinson J., Fowkes F. Pat. GB 1152243: Process for the manufacture of polymeric diguanides 1969
20. Pat. PL79131: Sposób wytwarzania polidwuguanidów 1975
21. Stockel R. WO90/11315 Polymeric biguanides 1990
22. Evans T., Hill D.WO/2010/097639: Disinfectant composition comprising a biguanide compound 2011.
23. Shimohirao N., Yamane O. i inn. Pat EP 2512407 Polymeric biguanide preservation of precipitated calcium carbonate 2012
24. Wyrębska Ł., Szuster L., Sobolewski W., Królikowski B.: Sposób otrzymywania preparatu bioaktywnego, PL 211371, 2012
25. Szuster L., Wyrębska Ł., i in. Sposób wytwarzania pochodnej aminobenzenosulfonowej poliheksametylenoguanidyny, PL225392, 2016
26. Szuster L., Wyrębska Ł., Woźniak B. Sposób modyfikacji folii polimerowej jednowarstwowej lub wielowarstwowej, P.414783, 2015
27. Szuster L., Wyrębska Ł., Woźniak B., Królikowski B. Sposób wytwarzania substancji bioaktywnej i jej zastosowanie, P.414190, 2015
28. Szuster L., Wyrębska Ł., Woźniak B., Gendaszewska D., P. 425861, 2018
29. Szuster L., Wyrębska Ł., Woźniak B., Gendaszewska D., Sposób modyfikacji folii polimerowej, P.423837, 2017
30. Wyrębska Ł., Szuster L., Grzesiak E. i in. Nowe reaktywne pochodne poliheksametylenoguanidyny oraz sposób ich wytwarzania PL216918, 2013
31. Wyrębska Ł., Sobolewski W. i in. Sposób wytwarzania miedzi katodowej PL218156, 2014

Możliwości optymalizacji procesów wytwarzania trudnopalnych wyrobów tekstylnych

Flame retardant textiles – possibilities of optimizing the manufacturing processes

Waldemar Machnowski

*Katedra Materiałoznawstwa, Towaroznawstwa i Metrologii Włókienniczej,
Politechnika Łódzka*

Streszczenie

Zagrożenia pożarowe powodowane przez wyroby tekstylne, zarówno w odległych okresach historycznych, jak i obecnie, wynikają z szerokiego zakresu ich stosowania oraz łatwopalności wszystkich powszechnie wykorzystywanych włókien. W referacie dokonano krótkiego przeglądu środków chemicznych stosowanych do przeciwpalnego wykończania wyrobów z włókien naturalnych (bawełny, wełny) oraz włókien chemicznych. Badania wykazały, że niektóre środki, stosowane powszechnie przed kilkoma laty do przeciwpalnego wykończania wyrobów tekstylnych (np. związki zawierające brom), stanowią zagrożenia zdrowotne dla użytkowników tych wyrobów oraz dla środowiska naturalnego. Przedstawione zostały możliwości zastąpienia halogenowych związków przeciwpalnych, np. przez stosowanie klasycznych fosforoorganicznych środków przeciwpalnych domieszkowanych nano-dodatkami (montmorylonit, nanorurki węglowe).

W referacie omówione zostały najważniejsze parametry charakteryzujące właściwości palne wyrobów tekstylnych – zapalność, prędkość rozprzestrzeniania płomienia, emisja substancji toksycznych, wydzielanie ciepła i dymu. Szczegółowo przeanalizowano dwa główne czynniki wpływające na palność wyrobów włókienniczych, tj. właściwości termiczne włókien i parametry strukturalne tkanin. Dokonując tej analizy, szczególną uwagę zwrócono na zachowanie się wyrobów dwuskładnikowych z włókien celulozowych i termoplastycznych (np. poliester/bawełna, poliamid/bawełna) podczas badania ich zapalności i rozprzestrzeniania płomienia.

Summary

The high fire hazards posed by textile products, both in historical times and to the present day, are a consequence of a wide range of their applications in many sectors and a highly flammability of commonly used fibers. The flame retardant chemicals for reduce the flammability of the natural (cotton, wool) and man-made textile fibres are briefly reviewed. It is now known that some flame retardants (e.g. bromine containing substances) are unsafe for humans and the environment. The possibility of replacing these halogen-based systems with new methods, e.g. the association of nano-dimensional materials, such as Montmorillonite, CNT, with conventional phosphorus-based flame retardants have been described.

The most essential parameters which defined the flammability performance of textiles – easy of ignition, rate of spread of flame, toxic substances emission, heat and smoke release – have also been discussed. Two main factors affecting the burning behaviour of textiles (fibers thermal properties and fabrics structural parameters) have been analyzed in detail. In carrying out this analysis, particular attention was given to common type of fabric from blends of cellulosic and thermoplastic fibres (e.g. PET/cotton, Nylon/cotton) in terms of the ignition and flame spread.

Wprowadzenie

Wyroby włókiennicze spełniają różne funkcje w bardzo wielu obszarach stosowania. Powszechność wykorzystywania tekstyliów w niemal wszystkich dziedzinach aktywności człowieka powoduje, że podczas użytkowania wielu asortymentów wyrobów włókienniczych mogą zaistnieć okoliczności, w których wyroby te będą narażone na kontakt z płomieniem, iskrami, odpryskami gorących metali lub oddziaływać będzie na nie strumień ciepła o dużym natężeniu. Dotyczy to nie tylko wyrobów technicznych oraz odzieży specjalnej chroniącej przed czynnikami termicznymi, stosowanej przez strażaków, ratowników, hutników, ale również wyrobów włókienniczych powszechnego użytku, w tym m.in. tkanin odzieżowych i dekoracyjnych, włókienniczych wykładzin podłogowych, włókienniczych elementów wyposażenia środków komunikacji.

Wszystkie obecnie wykorzystywane powszechnie włókna naturalne (np. bawełna, len, juta, wełna) oraz włókna chemiczne (poliester, poliamid, polipropylen, poliakrylonitryl) są materiałami palnymi. Oznacza to, że wykonane z nich tkaniny, dzianiny lub włókniny, przy niekorzystnym splocie okoliczności, na skutek krótkotrwałego (nawet poniżej 1 s) kontaktu z niewielkim płomieniem zapalki, palnika gazowego lub świecy mogą ulec zapaleniu, dając początek procesowi propagacji płomienia na inne palne materiały znajdujące się w bezpośredniej bliskości wyrobu tekstylnego, który uległ zapłonowi.

Jeśli zapaleniu ulega odzież, groźne poparzenia jej użytkownika mogą nastąpić już w efekcie trwającego jedynie kilka sekund procesu spalania wyrobu odzieżowego. Jeśli dochodzi do zapalenia np. zasłony, firanki, rolety, lub innego wyrobu włókienniczego składającego się na wyposażenie pomieszczenia, już po kilkunastu (a nawet kilku) sekundach od momentu zapłonu tego wyrobu może powstać zagrożenie pożarowe, którego nie będzie w stanie zażegnać osoba nie dysponująca podręcznym sprzętem gaśniczym, odpowiednimi umiejętnościami i doświadczeniem.

Przekonującym potwierdzeniem istnienia realnego zagrożenia pożarowego wynikającego ze stosowania różnych asortymentów tekstyliów są opisywane w literaturze przedmiotu przypadki wielkich pożarów-katastrof, jakie miały miejsce w XIX i XX w., które pochłaniały setki istnień ludzkich (np. pożar wiedeńskiego Ringtheater w grudniu 1881 r., spowodowany zapaleniem się dekoracji, w którym zginęło 450 osób [1]), a także współczesne dane statystyczne dotyczące przyczyn i okoliczności powstawania pożarów. Szczegółowe statystyki pożarowe prowadzone w Stanach Zjednoczonych i Wielkiej Brytanii wskazują, że bardzo częstą przyczyną pożarów pomieszczeń mieszkalnych jest zapalenie się mebli wyściełanych i materacy [2,3]. Do ich zapłonu dochodzi najczęściej na skutek nieostrożności, a nawet skrajnego braku wyobraźni osób palących papierosy. Należy zauważyć, że zewnętrzną warstwą zarówno materacy, jak i mebli tapicerowanych, tzn. warstwą, której zapalenie się zapoczątkowuje pożar, jest najczęściej tkanina lub dzianina.

W Wielkiej Brytanii w pożarach domów i mieszkań, spowodowanych zapaleniem się wyrobów włókienniczych, stanowiących wyposażenie i wystrój pomieszczeń, w okresie kilku ostatnich lat, ginie rocznie około 180 osób. Liczba ta stanowi ponad 50% wszystkich ofiar śmiertelnych w tej grupie pożarów [4]. W Polsce w 2017 roku odnotowano ponad 31 tys. pożarów obiektów mieszkalnych, które były przyczyną śmierci 471 osób [5]. Należy sądzić, że w dużej części tych zdarzeń bardzo złą rolę odegrały wyroby włókiennicze znajdujące się w pomieszczeniach, w których doszło do pożaru. Jako materiały łatwo zapalne mogły one ulec zapłonowi od niskoenergetycznego źródła zapłonu (np. płomienia zapalki, żarzącego się papierosa lub płomienia świecy), a także przyczynić się do szybkiego rozprzestrzenienia ognia w pomieszczeniu.

Obecnie istnieją techniczne i technologiczne możliwości wytwarzania trudnopalnych wyrobów włókienniczych przeznaczonych do różnych zastosowań, m.in. na odzież specjalną chroniącą przed czynnikami termicznymi, do wyposażenia i wystroju wnętrz w budynkach użyteczności publicznej, do wyposażenia środków komunikacji lądowej, morskiej i powietrznej. Istotną część tekstyliów odpornych na zapalenie stanowią wyroby z włókien trudnopalnych (np. włókien poliamidowych, włókien poliestrowych, wiskozowych modyfikowanych w procesie wytwarzania). W licznych przypadkach, z różnych względów, celowe, a nawet nieodzowne jest także nadawanie trudnopalności wyrobom z włókien bawełny, wełny oraz z powszechnie stosowanych włókien syntetycznych, a także wyrobom dwuskładnikowym, np. poliestrowo-celulozowym. Jest oczywiste, że każdy trudnopalny wyrób włókienniczy, aby właściwie spełniał swoje funkcje w miejscu i okolicznościach do jakich jest przeznaczony, oprócz odporności na zapalenie, musi charakteryzować się również innymi cechami użytkowymi. Właśnie konieczność spełnienia przez wyroby trudnopalne innych cech użytkowych, różnych dla poszczególnych zastosowań, powoduje, że istnieje zapotrzebowanie nie tylko na wyroby z włókien trudnopalnych, ale również na wykończone przeciwpalnie wyroby z włókien celulozowych, wełny czy włókien syntetycznych.

Liczne asortymenty wyrobów włókienniczych, z uwagi na bezpieczeństwo, jakie mają zapewniać użytkownikom (np. odzież chroniąca pracowników przed czynnikami termicznymi) oraz niepowodowanie zagrożenia pożarowego (m.in. włókiennicze elementy wystroju wnętrz budynków użyteczności publicznej) muszą spełniać określone wymagania pod względem właściwości palnych. Wymagania te, istotnie zróżnicowane dla poszczególnych kategorii wyrobów tekstylnych, określone są w normach i aktach prawnych dotyczących bezpieczeństwa i higieny pracy oraz bezpieczeństwa pożarowego budynków [6,7,8]. Z analizy tych wymagań wynika, że w wielu przypadkach nie jest konieczna całkowita odporność wyrobów tekstylnych na zapalenie. Istnieje wiele miejsc i warunków stosowania tekstyliów, w których przepisy dopuszczają używanie materiałów ulegających zapaleniu. Wymagane jest jednak, aby prędkość rozprzestrzeniania płomienia nie przekraczała określonych wartości. Istotnymi kryteriami oceny poszczególnych grup tekstyliów trudnopalnych są również intensywność wydzielania dymu i toksycznych produktów podczas spalania próbek oraz odrywanie się od próbek i skapywanie na podłoże kropli stopionego palącego się tworzywa włókien.

Wskazana wieloaspektowość oceny właściwości palnych wyrobów włókienniczych oraz istniejące możliwości nadawania im cech trudnopalności, otwierają przed producentami tekstyliów szerokie pole do takiego kształtowania właściwości wyrobów tekstylnych, aby w testach ogniowych, na podstawie których dopuszcza się te wyroby do określonych zastosowań, przejawiały one oczekiwane zachowania. Dokonanie takiej optymalizacji procesów wytwarzania trudnopalnych wyrobów włókienniczych musi być poprzedzone:

- analizą wpływu fizykochemicznych, termicznych i palnych właściwości włókien na zachowanie się wykonanych z nich wyrobów podczas testów ogniowych, a w szczególności na zasięg i prędkość rozprzestrzeniania płomienia oraz odrywanie się od próbek płonących kropli stopionego tworzywa włókien,
- analizą wpływu parametrów struktury wyrobu tekstylnego (masa powierzchniowa, grubość, a w przypadku wyrobów wieloskładnikowych, również sposób rozmieszczenia poszczególnych rodzajów włókien) na jego właściwości palne,
- określeniem „skutków ubocznych” procesu przeciwpalnego wykończenia wyrobu włókienniczego, wynikających z naniesienia na wyrób środków przeciwpalnych.

Referat poświęcony jest omówieniu ww. zagadnień jako istotnych aspektów optymalizacji wytwarzania trudnopalnych wyrobów włókienniczych, a także zagadnieniu doboru tych wyrobów do poszczególnych zastosowań, zapewniającego bezpieczne ich użytkowanie.

Nadawanie wyrobom włókienniczym odporności na zapalenie – możliwości i ograniczenia

Świadomość istnienia zagrożenia pożarowego wynikającego z łatwopalności przedmiotów codziennego użytku – wyrobów z drewna i słomy, tkanin z włókien roślinnych – towarzyszyła człowiekowi od wielu stuleci. Była ona motywacją do poszukiwania różnych sposobów zwiększania odporności na zapalenie tych wyrobów, które podczas użytkowania najczęściej ulegały zapaleniu powodując groźne poparzenia osób i pożary. Już w roku 87 p.n.e. Rzymianie do budowy wież szturmowych używali drewna impregnowanego wodnym roztworem ałunu (uwodniony siarczan glinowo-potasowy), co chroniło je przed zapaleniem od pocisków zapalających [9]. Takie odporne na zapalenie maszyny oblężnicze były wykorzystane przez wojska rzymskie podczas zdobywania Pireusu w roku 83 p.n.e. [10].

Pierwsze wydane drukiem opracowanie dotyczące zabezpieczania tkanin przed zapaleniem pochodzi z pierwszej połowy XVII w. Niccolo Sabbatini, włoski architekt i projektant, twórca pionierskich rozwiązań układów sceny i sprzętu scenicznego w europejskich teatrach epoki Renesansu, w wydanej w roku 1638 książce „Praktyka budowania scen i machin teatralnych”, zalecał dodawanie zawiesiny gliny i gipsu do farb, którymi malowano płócienne dekoracje, co miało ograniczać ich palność [11]. Omawiane zagadnienie zajmowało w tamtym okresie również uwagę brytyjskich uczonych i badaczy. W kronice Philosophical Society of Oxford [12] odnotowano, że w dniu 16 września 1684 roku, podczas posiedzenia tego Towarzystwa, kupiec o nazwisku Wayt przedstawił odczyt na temat niepalnych tkanin. Kilkadziesiąt lat później, londyńczyk, Obadiah Wyld, w celu nadania odporności na zapalenie tkaninom z włókien celulozowych, poddawał je obróbce w wodnych roztworach zawierających ałun, boraks i siarczan żelaza. Eksperymenty te zakończyły się sukcesem. Skuteczność metody została potwierdzona w 1735 r. udzieleniem patentu (English Patent No.551), który uznawany jest za pierwszy opis patentowy dotyczący nadawania trudnopalności wyrobom włókienniczym. Usystematyzowane, oparte na naukowych podstawach badania w tej dziedzinie podjął na początku XIX w., na zlecenie króla Ludwika XVIII, sławny francuski chemik i fizyk Joseph Gay-Lussac. W roku 1821, po wielu latach pracy uczonego, konopne i lniane tkaniny przeznaczone do wykonywania dekoracji w paryskich teatrach, w celu nadania im odporności na zapalenie, zaczęto poddawać obróbce w wodnych roztworach mieszaniny *fosforan amonu – chlorek amonu – boraks* [13].

Ogólny postęp w dziedzinie włókiennictwa, jaki miał miejsce w ostatnim stuleciu, przejawiający się m.in. poszerzaniem zakresu stosowania tekstyliów, wprowadzaniem do powszechnego stosowania nowych rodzajów włókien, stawiał przed badaczami wiele nowych wyzwań, również dotyczących nadawania różnym asortymentom wyrobów tekstylnych odporności na zapalenie. Zagadnienie to nabrało dużego znaczenia w latach II wojny światowej, co było spowodowane zapotrzebowaniem na trudnopalne tekstylia, zarówno tkaniny odzieżowe, jak i techniczne, wykorzystywane w warunkach działań wojennych. W drugiej połowie XX w., w latach 1950–1970, wobec coraz bardziej powszechnego stosowania wyrobów z włókien syntetycznych, które pod względem właściwości palnych różnią się zasadniczo od włókien naturalnych, zaistniała konieczność podjęcia intensywnych badań nad opracowaniem nowych metod przeciwpalnego wykończania tej grupy tekstyliów. Okres ten zaowocował wieloma przełomowymi dokonaniami w dziedzinie tekstyliów trudnopalnych. Można do nich zaliczyć m.in.: opracowanie reaktywnych fosforoorganicznych środków do trwałego przeciwpalnego wykończenia tkanin bawełnianych, podjęcie przemysłowej produkcji włókien poliamidowych oraz włókien PBI, a także wprowadzenie w wielu krajach Europy i w USA aktów prawnych przyczyniających się do zmniejszenia

zagrożeń dla zdrowia i życia użytkowników odzieży na skutek jej zapalenia się w warunkach użytkowania.

Zapoczątkowane przed kilkuset laty prace nad metodami nadawania trudnopalności wyrobom tekstylnym trwają nieprzerwanie do chwili obecnej. Jako środki przeciwpalne wykorzystywano w tym okresie wiele różnych rodzajów związków chemicznych. Stosowania wielu spośród nich zaniechano z uwagi na uciążliwość procesu aplikacji, małą skuteczność działania przeciwpalnego, a także z uwagi na ich szkodliwy wpływ na zdrowie lub środowisko. Należy podkreślić, że zdrowotny i środowiskowy aspekt wytwarzania, użytkowania oraz utylizacji trudnopalnych wyrobów tekstylnych, zyskując w ostatnich latach coraz większe znaczenie, wpływa obecnie w istotnej mierze na aktualną sytuację i kierunki postępu w tej dziedzinie.

Dążenie do zapewnienia bezpieczeństwa zdrowotnego użytkownikom trudnopalnych wyrobów włókienniczych było powodem zaprzestania stosowania kilku powszechnie wykorzystywanych, bardzo skutecznie działających, środków przeciwpalnych. W pierwszej połowie lat 70-tych XX w. do wykończania wyrobów poliestrowych i poliestrowo-bawełnianych, w tym wyrobów odzieżowych przeznaczonych m.in. na piżamki dla dzieci, szerokie zastosowanie znalazł fosforan tri-(2,3-dibromopropylowy), określany mianem *tris*. W roku 1976 produkt ten został wycofany z użycia, gdy stwierdzono, że wykazuje działanie kancerogenne [14,15]. W latach 80-tych do nadawania odporności na zapalenie różnym materiałom polimerowym, w tym również wyrobom z włókien syntetycznych, stosowano powszechnie kilka środków należących do grupy polibromowanych difenyloeterów (PBDEs). Po kilkunastu latach masowego stosowania tych produktów stwierdzono, że wykazują one dużą zdolność do kumulacji w organizmie człowieka, powodując zachwianie gospodarki hormonalnej organizmu, co w konsekwencji może prowadzić do poważnych chorób, również nowotworowych [2,16]. Przed kilkoma laty Stowarzyszenie Oeko-Tex uznało wszystkie substancje należące do grupy PBDEs za szkodliwe. Obecnie znajdują się one na liście „zabronionych substancji przeciwpalnych” (ang. *Forbidden flame retardant substances*), stanowiącej aneks do dokumentu STANDARD 100 by OEKO-TEX [17]. Lista ta obejmuje łącznie 21 produktów; w większości są to halogenowe związki organiczne – 12 związków bromu i 3 związki chloru.

Udokumentowane doniesienia o szkodliwym oddziaływaniu na zdrowie człowieka i środowisko wielu halogenowych związków organicznych spowodowało znaczne ograniczenie ich stosowania w procesach przeciwpalnego wykończania wyrobów tekstylnych. Jednak z uwagi na bardzo wysoką efektywność przeciwpalnego działania organicznych związków bromu w odniesieniu do tekstyliów z włókien syntetycznych oraz innych materiałów polimerowych, ta grupa substancji jest wciąż przedmiotem badań, które mają na celu wyeliminowanie z użycia produktów najbardziej toksycznych oraz określenie bezpiecznego zakresu i sposobu stosowania dla pozostałych [18]. Wycofywane ze stosowania środki zawierające brom zastępowane są organicznymi lub nieorganicznymi związkami fosforu, stosowanymi często w układzie z tlenkami metali (np. Al, Zn, Mg) i związkami krzemu. W ostatnich latach wiele ośrodków badawczych koncentruje się na zastosowaniu osiągnięć nanotechnologii w procesach nadawania trudnopalności zarówno włóknom, jak i różnym kompozytom polimerowym. Wyniki badań wskazują, że dzięki zastosowaniu niewielkich ilości nano-dodatków możliwe jest uzyskanieżądanego efektu trudnopalności materiałów polimerowych przy znacznie obniżonej zawartości środka przeciwpalnego, co wpływa pozytywnie m.in. na właściwości mechaniczne produktów.

Istnieją trzy zasadnicze możliwości wytworzenia trudnopalnego wyrobu włókienniczego:

- użycie włókien chemicznych, których tworzywem jest polimer wykazujący właściwości trudnopalne (np. włókna poliamidowe, polichlorowinyłowe),

- użycie włókien chemicznych, którym właściwości trudnopalne nadano wprowadzając do roztworu/stopu polimeru, w etapie ich formowania, niskocząsteczkowe związki przeciwpalne,
- poddanie wykończeniu przeciwpalnemu (apreturowaniu, powlekaniu) wyrobów tekstylnych wytworzonych z powszechnie stosowanych włókien – np. bawełny, wełny, włókien poliestrowych, poliamidowych.

Zagadnienia wytwarzania trudnopalnych włókien chemicznych wykraczają poza ramy niniejszego referatu, zasadne natomiast będzie przedstawienie tu ogólnej charakterystyki procesów przeciwpalnego wykończenia wyrobów tekstylnych, zarówno tych wykonanych z włókien naturalnych, jak i włókien chemicznych.

Wyroby z włókien bawełny

Celuloza będąca głównym składnikiem wszystkich naturalnych włókien roślinnych, stanowiąca 94-96% masy włókien bawełny, jest polimerem łatwopalnym. Już w temperaturze ok. 150°C zostaje zapoczątkowany proces rozpadu termicznego (pirolizy) włókien bawełny. Wyroby bawełniane wykazują stosunkowo niską wartość temperatury zapalenia, która wynosi 280-290°C. O łatwopalności wyrobów z włókien bawełny świadczy wartość wskaźnika tlenowego: LOI = 18-19% [19].

Istnieje kilka metod nadawania trudnopalności wyrobom z włókien bawełny. Wybór metody zależy przede wszystkim od rodzaju i przeznaczenia wyrobu poddawanego wykończeniu. Wysoki stopień odporności na zapalenie, jednak nietrwały na pranie wodne, uzyskuje się poddając tkaniny napawaniu roztworami soli nieorganicznych, np. fosforanów amonu, siarczanu amonu, mieszaniny *boran sodu – kwas borowy*. Trwały efekt przeciwpalnego wykończenia można nadać tkaninom bawełnianym stosując polifosforan amonu i mocznik. Wymagana jest tu jednak dość intensywna obróbka termiczna warunkująca proces estryfikacji grup hydroksylowych celulozy. To zaś prowadzi do znacznego stopnia degradacji makrocząsteczek celulozy, w wyniku czego następuje istotne pogorszenie parametrów użytkowych wyrobów bawełnianych [20,21].

Od niemal 50 lat stosowane są powszechnie dwie metody trwałego, skutecznego wykończenia przeciwpalnego wyrobów z włókien celulozowych oraz wyrobów zawierających, obok składnika celulozowego, niewielki udział włókien syntetycznych. Są to: technologia PROBAN opracowana w firmie Albright & Wilson oraz środek przeciwpalny PYROVATEX CP wprowadzony przez firmę Ciba. W technologii PROBAN tkaniny napawane roztworem chlorku tetra(hydroksymetylo)-fosfoniowego (THPX) i mocznika, po wysuszeniu, poddawane są obróbce (sieciowaniu) w specjalnej komorze gazowym amoniakiem. Efektem jest utworzenie we wnętrzu wyrobu tekstylnego wysoko usieciowanego polimeru zawierającego ugrupowania $-NH-CH_2-P-$. Dzięki rozbudowanej przestrzennej strukturze tego polimeru nadany wyrobom efekt odporności na zapalenie jest trwały w różnych warunkach użytkowania i konserwacji, mimo że pomiędzy powstałą strukturą polimerową a celulozą nie wytwarzają się wiązania chemiczne [16,21]. W przypadku środka PYROVATEX CP stosuje się klasyczną metodę aplikacji, tj. *napawanie-suszenie-dogrzewanie*. Podstawowy składnik tego produktu, N-metylolo-dimetoksyfosfonopropionoamid, naniesiony na tkaninę bawełnianą w układzie ze środkiem sieciującym i dodatkiem kwasu fosforowego, tworzy z grupami hydroksylowymi celulozy trwałe połączenia chemiczne, co zapewnia uzyskanemu efektowi trudnopalności tkaniny odporność na wielokrotne pranie, zarówno wodne jak i rozpuszczalnikowe [16,20]. Wysoka efektywność obu opisanych wyżej metod przeciwpalnego wykończenia wyrobów celulozowych wynika z zastosowania środków zawierających układ dwóch synergicznie działających pierwiastków, tzn. fosfor i azot.

W ostatnich latach podejmowanych jest wiele prac nad udoskonaleniem metod trwałego przeciwpalnego wykończenia wyrobów z włókien celulozowych. Celem tych badań jest m.in. zmniejszenie strat wytrzymałości włókien, jakie obserwuje się w następstwie procesu wykończenia, a także wyeliminowanie zjawiska wydzielania się formaldehydu z wyrobów podczas ich użytkowania. W miejsce dotychczas stosowanych środków sieciujących (np. melaminy lub N-metylołowych pochodnych etylenomocznika) wprowadza się kwasy wielokarboksylowe mające zdolność sieciowania celulozy (np. kwas bursztynowy, maleinowy, kwas winowy). Bada się także przydatność innych, niż dotychczas stosowane, związków fosforoorganicznych oraz możliwość zwiększenia efektywności wykończenia dzięki wprowadzeniu organicznych związków krzemu, np. 3-aminopropylotrietoksylian. Podejmowane są udane próby zastępowania klasycznego (termicznego) sposobu utrwalania środków przeciwpalnych na wyrobach bawełnianych poprzez zastosowanie metody fotochemicznej z wykorzystaniem promieniowania UV [22].

Tkaniny wełniane

Włókna wełny uważane są za wykazujące najmniejszą skłonność do palenia się spośród wszystkich powszechnie stosowanych surowców włókienniczych. Charakteryzują się stosunkowo wysoką wartością wskaźnika tlenowego: LOI = 25-25,5% [19,21]. Niekiedy mówi się nawet o „trudnopalności” wyrobów wełnianych, co wprawdzie nie jest w pełni zasadne, ale wynika właśnie z wyraźnie większej odporności tych wyrobów na działanie płomienia w porównaniu z innymi materiałami tekstylnymi. W przypadku niektórych zastosowań (np. materiały wyposażenia wnętrz użyteczności publicznej, wnętrz samolotów pasażerskich, wyroby przeznaczone na odzież ochronną) należy jednak poddać je wykończeniu w celu zwiększenia odporności na zapalenie.

Nietrwały efekt przeciwpalnego wykończenia tkanin wełnianych można uzyskać stosując mieszaninę boraksu i kwasu borowego lub sole amonowe – fosforany, bromek, siarczany. Od niemal 50 lat powszechnie znaną metodą trwałego wykończenia przeciwpalnego wyrobów wełnianych jest metoda ZIRPRO [23]. Polega ona na użyciu sześćciofluorotytanianu lub sześćciofluorocyronianu potasowego, których aplikacja następuje poprzez obróbkę okresową lub napawanie wyrobów. Efektem jest podwyższenie odporności na zapalenie przejawiające się wzrostem wartości wskaźnika tlenowego do 32-33% [21]. Inną, nowszą metodą trwałego przeciwpalnego wykończenia tkanin wełnianych, uznawaną za nowoczesną alternatywę procesu ZIRPRO, jest metoda NOFLAN, w której zastosowano związek fosforoorganiczny i chlorek amonu [22].

Wyroby z włókien syntetycznych

Istotną w aspekcie poruszanej tu tematyki cechą różniącą większość włókien syntetycznych od włókien naturalnych jest ich reakcja na oddziaływanie (zbliżenie) płomienia. Jak wiadomo wszystkie polimery termoplastyczne, do których należą włókna PES, PP, PA, ogrzane do temperatury przekraczającej temperaturę mięknięcia (T_s) stają się plastyczne, ulegają deformacji, a po przekroczeniu temperatury topnienia (T_m) przechodzą w stan ciekły. Wszystkie te zjawiska obserwuje się w czasie przeprowadzania testów palności wyrobów z ww. włókien syntetycznych, gdy poddawane są oddziaływaniu płomienia zapalającego. Natomiast żadne z tych zjawisk nie występuje w przypadku badania wyrobów z włókien naturalnych, gdyż tworzące je polimery nie są materiałami termoplastycznymi.

Wskazane zróżnicowanie właściwości termicznych wymienionych grup włókien powoduje, że wykończenie przeciwpalne wyrobów z włókien syntetycznych wymaga przyjęcia innych rozwiązań niż te, które z powodzeniem stosuje się do tekstyliów z włókien celulozowych i wełny. Budowa chemiczna oraz struktura morfologiczna włókien syntetycznych stwarzają duże ograniczenia we wprowadzaniu do ich wnętrza środków przeciwpalnych w procesie apreturowania wyrobów, co dokonywane jest z łatwością w przypadku przeciwpalnego wykończania wyro-

bów z włókien naturalnych. Dlatego też, jak już wcześniej wspomniano, odporność na zapalenie włóknom chemicznym nadaje się często w procesie ich formowania, dodając środki przeciwpalne do płynu przędzalniczego. Tak wytwarzane są m.in. trudnopalne włókna wiskozowe (Lenzing FR, Visil) i poliestrowe (Trevira CS). Mimo trudnej dostępności włókien syntetycznych dla środków przeciwpalnych opracowano jednak produkty umożliwiające skuteczne wykończenie wyrobów poliestrowych i poliamidowych w procesie apreturowania. Do trwałego wykończenia wyrobów poliestrowych od wielu lat stosowany jest, w klasycznym procesie *napawanie-suszenie-dogrzewanie*, środek zawierający cykliczne fosfoniany. Nowszym rozwiązaniem jest polimerowy produkt na bazie estru kwasu fosfonowego i pentaerytrytolu [22]. Niektóre środki przeciwpalne stosowane do wykończenia wyrobów z włókien poliestrowych (np. środki zawierające cykliczne fosfoniany) są wykorzystywane z powodzeniem również do apreturowania wyrobów poliamidowych. Przydatne do modyfikacji tych wyrobów okazują się także inne związki fosforu, jak np. polifosforan amonu i *fosforan pentaerytrytolu* [21,22].

Wspomniane wyżej trudności związane z nadawaniem odporności na zapalenie wyrobom z włókien syntetycznych na drodze apreturowania skłaniały badaczy i technologów do poszukiwania innych metod aplikacji środków przeciwpalnych. Obecnie bardzo ważną rolę w przeciwpalnym wykończaniu tej grupy tekstyliów odgrywa metoda powlekania polegająca na naniesieniu na powierzchnię wyrobu włókienniczego cienkiej warstwy substancji polimerowej zawierającej środki przeciwpalne. Trwałe mechaniczne związanie środków przeciwpalnych z wyrobem włókienniczym zapewniają siły adhezji pomiędzy warstwą polimerowego środka wiążącego a włóknami tworzącymi ten wyrób. Najczęściej wykonuje się powlekanie jednostronne; w przypadku tkanin meblowych, zasłonowych powlekaniiu podlega zwykle ich lewa strona (ang. back-coating), dzięki czemu proces ten nie zmienia w żadnym stopniu walorów estetycznych wyrobu. Należy podkreślić, że ten sposób aplikacji środków przeciwpalnych jest stosowany często również do wykończania wyrobów wieloskładnikowych, m.in. poliestrowo-bawełnianych zawierających duży (np. 50%) udział włókien poliestrowych.

W okresie ostatnich lat dominującą rolę w tej metodzie wykończenia odgrywały halogenowe związki organiczne (np. polibromowane difenyletery, heksabromo-cyklododekan) stosowane z trójtlenkiem antymonu (Sb_2O_3), tworzące skuteczny, synergicznie działający układ Br+Sb [22]. Obecnie, ze względów bezpieczeństwa zdrowotnego użytkowników tekstyliów, a także w trosce o środowisko naturalne, środki te zastępowane są nieorganicznymi i organicznymi związkami fosforu (np. *polifosforan amonu*), a także solami kwasu fosfonowego (np. *dietylofosfonian glinu*) [21]. Metoda powlekania stwarza szerokie możliwości aplikacji różnych rodzajów środków przeciwpalnych, a także dodatków spełniających inne funkcje. Ciekawym rozwiązaniem jest dodawanie do past powlekających mikrokapsulek z poliuretanu, wypełnionych efektywnie działającymi, ale rozpuszczalnymi w wodzie, środkami przeciwpalnymi, np. fosforanami amonowymi. Dzięki zamknięciu tych związków w szczelnych kapsułkach, nadany wyrobom efekt trudnopalności wykazuje odporność na działanie wody, gdyż rozpuszczalny w wodzie środek przeciwpalny, nie mając bezpośredniego kontaktu z wodą, nie jest wypłukiwany z warstwy powlekającej tkaninę [24]. Do warstw powlekających wprowadzane są również porofory, które w podwyższonej temperaturze, na skutek działania płomienia, powodują pęcznienie powłoki prowadzące do wytworzenia grubej porowatej warstwy chroniącej wyrób przed zapaleniem [22,25].

Celem licznych podejmowanych obecnie prac jest wykorzystanie osiągnięć nanotechnologii w procesach wytwarzania trudnopalnych włókien i kompozytów polimerowych, a także w procesach nadawania odporności na zapalenie wyrobom włókienniczym. Wyniki wielu badań wskazują, że niewielkie ilości nano-dodatków zastosowane w układzie z tradycyjnymi środkami przeciwpalnymi powodują wyraźny wzrost efektywności działania tych środków. Ta prawidłowość obserwowana jest zarówno w przypadku wprowadzania wzbogaconych nano-

dodatkami środków przeciwpalnych do kompozytów polimerowych i włókien na etapie ich wytwarzania [26], jak również w przypadku powlekania tkanin [16,21]. Synergiczne działanie w układzie ze środkami przeciwpalnymi stwierdzono m.in. dla takich nano-dodatków jak: montmorylonit, krzemionka, nanorurki węglowe.

Czynniki wpływające na właściwości palne wyrobów włókienniczych

Wiele asortymentów wyrobów włókienniczych, jak już wcześniej wskazano, z uwagi na niebezpieczeństwo zapalenia się podczas użytkowania, musi spełniać określone wymagania pod względem właściwości palnych. Wymagania te, podane w przepisach przeciwpożarowych oraz w aktach prawnych dotyczących bezpieczeństwa pracy na stanowiskach zagrożonych pożarem lub wybuchem, precyzują jakimi parametrami/cechami powinien charakteryzować się wyrób włókienniczy, aby mógł być dopuszczony do stosowania w danym miejscu i charakterze.

Pełna ocena właściwości palnych wyrobów tekstylnych (także innych materiałów) stosowanych w budownictwie, środkach transportu, odzieży ochronnej polega na wyznaczeniu kilku podstawowych parametrów, a w szczególności [22,27]:

- *zapalności*, której miarą jest najkrótszy czas oddziaływania na próbkę znormalizowanego płomienia zapalającego, niezbędny do jej zapalenia,
- *rozprzestrzeniania płomienia*, wyrażanego prędkością propagacji czoła płomienia na próbce, po zainicjowaniu jej spalania,
- *wydzielania ciepła*, określanego ilością ciepła powstającego w jednostce czasu podczas spalania badanego materiału,
- *wytwarzania dymu*, wyrażanego przez pomiaru gęstości optycznej ośrodka w otoczeniu palącego się materiału,
- *wytwarzania toksycznych gazów*; określa się tu ilości gazów powstających w procesie rozkładu termicznego i spalania materiału – przedmiotem analizy są: tlenek węgla (CO), cyjanowodór (HCN), chlorowodór (HCl), tlenki azotu (NO_x) i dwutlenek siarki (SO₂).

Należy podkreślić, że metodyka badania ww. parametrów palności w odniesieniu do poszczególnych grup wyrobów włókienniczych, jest w wielu przypadkach wyraźnie zróżnicowana. Wynika to z dążenia do tego, aby warunki badania danego wyrobu możliwie wiernie odzwierciedlały najbardziej prawdopodobne sytuacje grożące jego zapaleniem podczas użytkowania. Stąd też próbki tekstyliów w badaniach ogniowych (umieszczane pionowo, poziomo, pod kątem 45°; zawieszane swobodnie lub oparte na niepalnym podłożu) poddawane są oddziaływaniu takich niskoenergetycznych źródeł zapłonu, jakie z dużym prawdopodobieństwem wystąpić mogą w sytuacjach rzeczywistych, np. tłący się papieros, płomień palnika gazowego traktowany jako równoważnik płomienia zapalki, mogący odzwierciedlać także płomień świecy lub płomień palnika kuchenki gazowej [28].

W praktyce, wiele decyzji o dopuszczeniu lub niedopuszczeniu danego wyrobu włókienniczego do zastosowania w określonym miejscu i warunkach podejmowanych jest na podstawie wyników badania dwóch pierwszych spośród ww. parametrów, tzn. *zapalności* i *prędkości rozprzestrzeniania płomienia*. Dlatego w dalszej części referatu zasadne będzie skoncentrowanie uwagi na analizie czynników, które w istotnym stopniu wpływają na wyniki badań tych właśnie parametrów. Analiza wyników badania kilkunastu wyrobów włókienniczych, zróżnicowanych pod względem składu surowcowego, masy powierzchniowej i techniki wytwarzania, pozwoliła wskazać dwa czynniki najsilniej warunkujące zachowanie się wyrobu podczas testów palności [29]. Są to: właściwości termiczne włókien i parametry struktury wyrobu.

Właściwości termiczne włókien

Właściwości termiczne włókien są podstawowym czynnikiem określającym przydatność wytworzonych z nich wyrobów tekstylnych do zastosowań w miejscach, w których wyroby te mogą być narażone na oddziaływanie powietrza o wysokiej temperaturze, na kontakt z rozgrzаныmi przedmiotami bądź ekspozycję na promieniowanie cieplne o średnim lub dużym natężeniu. Mimo, że wymienione, hipotetyczne warunki nie grożą zapaleniem wyrobu, to ich uwzględnienie jest absolutnie konieczne przy doborze surowca, aby podczas stosowania w warunkach wysokiej temperatury wyrób ten zachował wszystkie podstawowe właściwości użytkowe. Dlatego też właściwy, racjonalny dobór tekstyliów do określonych zastosowań powinien odbywać się na podstawie m.in. *wskaźników odporności cieplnej i termostabilności* włókien tworzących te wyroby.

Wskaźniki odporności cieplnej [19] to charakterystyczne dla polimerów termoplastycznych wartości temperatury, w których zachodzą odwracalne zmiany natury fizycznej. Wraz ze wzrostem intensywności drgań fragmentów makrocząsteczek, powodowanym wzrostem temperatury polimeru, uwidaczniają się kolejne przejścia fazowe: temperatura zeszklenia (T_g), temperatura mięknięcia (T_s) i temperatura topnienia (T_m). Taki przebieg zmian stanu fizycznego włókien, wywołanych ogrzewaniem, odnosi się m.in. do włókien poliestrowych, poliamidowych i polipropylenowych.

Wskaźnik termostabilności [19,30] to charakterystyczna dla polimeru termoreaktywnego (nietermoplastycznego) wartość temperatury, w której zostają zapoczątkowane nieodwracalne, destrukcyjne zmiany natury chemicznej polegające m.in. na cyklizacji makrocząsteczek polimeru i powstawaniu wewnętrznych usieciowań. Najczęściej określanym *wskaźnikiem termostabilności* włókien jest temperatura początku rozpadu (T_r). Wskaźnik ten odnosi się do włókien naturalnych (roślinnych i zwierzęcych), sztucznych włókien celulozowych oraz włókien poliakrylonitrylowych. Wartości wskaźników *odporności cieplnej i termostabilności* powszechnie stosowanych włókien podano w tabeli 1.

Tabela 1. Wskaźniki odporności cieplnej i termostabilności różnych włókien [19,31]

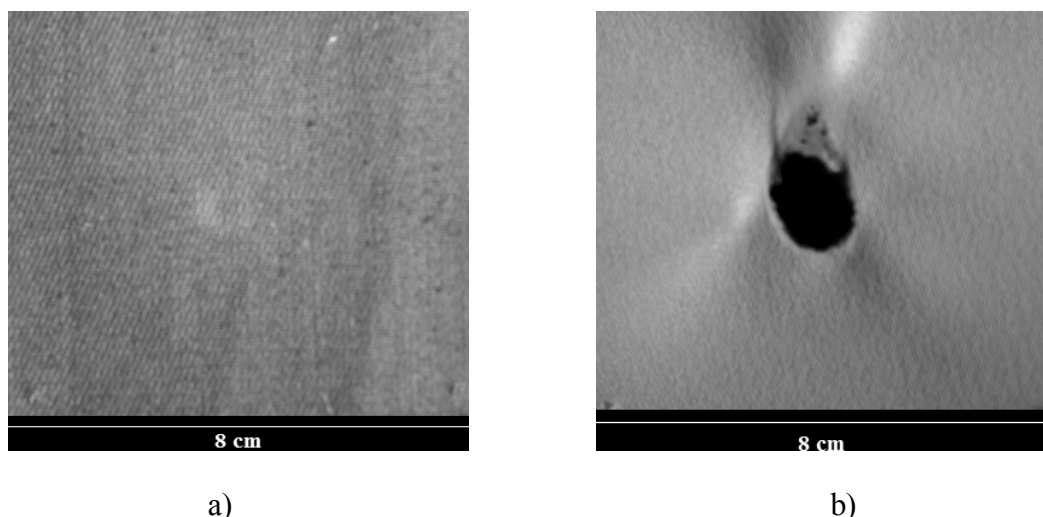
Rodzaj włókna	T_g , °C	T_s , °C	T_m , °C	T_r , °C
Poliester	100 – 110	220 – 230	250 – 260	330 – 380
Polipropylen	-15	145 – 155	165 – 175	–
Poliamid (PA 6.6)	82	235	255 – 265	> 300
Poliamid (PA 6)	65	170 – 180	210 – 220	> 280
Poliakrylonitryl	87	235 – 250	–	300
Wełna	–	–	–	140
Bawełna	–	–	–	165
Wiskoza	–	–	–	170 – 180

Badania *zapalności* i zdolności do *rozprzestrzeniania płomienia* 16 wyrobów tekstylnych [29] wykazały, że charakter termiczny tworzących je włókien (włókna termoplastyczne, włókna termoreaktywne) wpływa znacząco na zachowanie się tych wyrobów w kontakcie z płomieniem zapalającym w warunkach metodyki badawczej normy PN-EN 6940 i PN-EN ISO 6941 (płomień palnika gazowego, wysokość 40 mm).

W przypadku wyrobów z włókien termoreaktywnych (bawełny, lnu, wełny, włókien wi-skozowych) zaobserwowano znaczne zróżnicowanie wartości *minimalnego czasu zapalenia* próbek w zależności od usytuowania palnika. Jeśli płomień zapalający kierowany był na dolną krawędź pionowo umieszczonej próbki, zapalenie następowało już po 1 s jego działania (wyjątek stanowiła tkanina wełniana ulegająca zapaleniu po 2 s). Zainicjowanie spalania próbek przez przyłożenie płomienia zapalającego do ich powierzchni wymagało dłuższego czasu; dla wyrobów o mniejszych masach powierzchniowych ($135\text{--}155\text{ g/m}^2$) następowało po 2–3 s oddziaływania płomienia, grubsze tkaniny ($200\text{--}350\text{ g/m}^2$) zapalały się po kontakcie z płomieniem trwającym 4–6 s.

W przypadku wyrobów z włókien termoplastycznych (PES, PA) nie zaobserwowano tak wyraźnego wpływu usytuowania palnika na wartości *minimalnego czasu zapalenia*. Tkaniny ulegały zapaleniu po 1 s, gdy płomień palnika oddziaływał na dolny brzeg próbek oraz po 2 s, gdy płomień skierowany był na ich powierzchnię. To wyraźnie łatwiejsze zapalenie tekstyliów z włókien termoplastycznych, w porównaniu z wyrobami celulozowymi (gdy płomień zapalający skierowany jest na ich powierzchnię) należy tłumaczyć powstawaniem/wytapianiem otworu w próbce, niemal natychmiast po przyłożeniu płomienia. Gdy płomień zapalający „przedostanie się” na drugą stronę próbki, zaczyna oddziaływać na jej materiał podobnie, jak ma miejsce podczas zapalania dolnej krawędzi próbki.

Zaobserwowano, że próbki ulegają zapaleniu po ok. 1 s od chwili powstania otworu. Oddziaływanie płomienia zapalającego na powierzchnie próbek z włókien termoreaktywnych (m.in. celulozowych) nie powoduje – co oczywiste – wytapiania otworu. Nie następuje również wypalenie w nich otworu w tak krótkim czasie jak wytopienie w próbkach z włókien termoplastycznych. Zróżnicowanie skutków działania płomienia testowego na wyroby z włókien termoreaktywnych i termoplastycznych zilustrowane zostało na fot. 1.

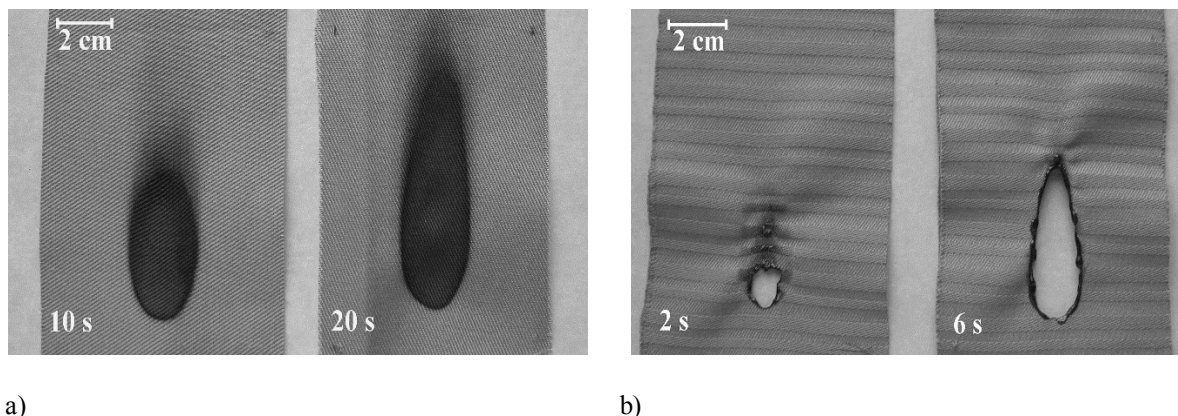


Fot. 1. Próbki tkanin po oddziaływaniu płomienia zapalającego na ich powierzchnię (test wykonany zgodnie z normą PN-EN ISO 6940:2005):

- a) tkanina bawełniana (178 g/m^2), czas kontaktu z płomieniem – 2 s
- b) tkanina poliestrowa (164 g/m^2), czas kontaktu z płomieniem – 1 s

W przypadku tkaniny poliestrowej już po 1 s oddziaływania płomienia następowało stopienie włókien – powstawał otwór w próbce o powierzchni ponad 1 cm². Natomiast próbka tkaniny z włókien bawełny po trwającym 2 s kontakcie z płomieniem nie wykazywała istotnych widocznych uszkodzeń. W miejscu oddziaływania płomienia nastąpiła jedynie mało widoczna zmiana barwy powierzchni wyrobu.

Wpływ charakteru termicznego włókien na zachowanie się wykonanych z nich wyrobów, w warunkach kontaktu z płomieniem, występuje również w przypadku wyrobów trudnopalnych, co można zaobserwować na przykładzie tkaniny bawełnianej wykończona według technologii PROBAN oraz tkaniny z włókien poliestrowych Trevira CS (fot. 2).



*Fot. 2. Próbkę tkanin po oddziaływaniu płomienia zapalającego na ich powierzchnię
-(test wykonany zgodnie z normą PN-EN ISO 6940:2005),
-tkanina bawełniana wykończona przeciwpalnie (272 g/m²),
-tkanina z trudnopalnych włókien poliestrowych (205 g/m²)*

Podobnie jak we wcześniej opisanym przypadku, tkanina z włókien poliestrowych (tu: trudnopalnych) wykazuje znacznie większą wrażliwość na działanie płomienia niż tkanina bawełniana. Po trwającym jedynie 2 s kontakcie z płomieniem, w próbce powstaje otwór o powierzchni ok. 2 cm² (fot. 2b). Uszkodzenia próbek trudnopalnej tkaniny bawełnianej polegają na zwęgleniu włókien w miejscu oddziaływania płomienia. Należy zauważyć, że nawet po trwającym 20 s kontakcie płomienia z powierzchnią tkaniny bawełnianej nie następuje wypalenie otworu (fot. 2a). Zwęglone w tym czasie włókna bawełny, w miejscu uszkodzenia próbki, nie wykazują praktycznie żadnej wytrzymałości mechanicznej, stanowią jednak pewną barierę, która zapobiega „przedostaniu się” płomienia przez tkaninę, na drugą jej stronę. Jest to szczególnie istotne w przypadku stosowania tych tkanin do wytwarzania odzieży chroniącej przed czynnikami termicznymi, a także jako tzw. tkanin barierowych w układach tapicerskich mebli odpornych na zapalenie. Wyroby z trudnopalnych włókien termoplastycznych, mimo że nie ulegają zapaleniu w warunkach testów ogniowych, nie mogą być dopuszczone do stosowania w wielu miejscach i warunkach, gdyż na skutek kontaktu z płomieniem (a nawet po zbliżeniu do nich płomienia) niemal natychmiast ulegają kurczeniu, deformacji i topnieniu, co prowadzi często do skapywania palących się kropli tworzywa polimerowego. Te negatywne cechy trudnopalnych tekstyliów termoplastycznych ujawniają się podczas badania zapalności i rozprzestrzeniania płomienia m.in. według norm PN-EN ISO 15025:2005, PN-EN 1021-2:2017, PN-EN ISO 6941:2005, PN-EN 71-2:2014.

Zróznicowane zachowanie się wyrobów z włókien termoplastycznych i termoreaktywnych przejawia się także w badaniu rozprzestrzeniania płomienia, zarówno pod względem zasięgu, jak i prędkości propagacji płomienia. Próbkę tkanin z włókien termoreaktywnych (np. włókien celulozowych, włókien PAN) wykazują zwykle stosunkowo duże wartości prędkości roz-

przestrzeniania płomienia; z reguły spalają się w całości. W przypadku próbek tekstyliów z włókien termoplastycznych, m.in. włókien PET i PA, obserwuje się znacznie wolniejsze postępowanie płomienia. Ta prawidłowość dotyczy nie tylko badań, gdy próbka usytuowana jest pionowo (np. według PN-EN ISO 6941), ale również przypadku jej ustawienia pod kątem 45° (PN-EN 71-2). W niektórych przypadkach, podczas testów wyrobów wykonanych ze „zwykłych” (nie trudnopalnych) włókien termoplastycznych, spalanie próbki zostaje przerwane; zniszczeniu ulega wówczas tylko część próbki, niekiedy bardzo niewielka, stanowiąca jedynie kilkanaście procent jej powierzchni. To niecałkowite spalanie próbek tekstyliów termoplastycznych powodowane jest przede wszystkim skapywaniem palących się kropli roztopionego tworzywa, co prowadzi do obniżenia temperatury w strefie spalania i w efekcie do zgaśnięcia próbki. Takie zachowanie się wyrobów z włókien termoplastycznych stwarza jednak duże zagrożenie pożarowe, gdyż spadające, palące się krople polimeru, mają zdolność zapalania materiałów znajdujących się na podłożu, przez co następować może przeniesienie ognia na inne obiekty w pomieszczeniu. Ponadto skapujące krople polimeru włóknotwórczego, o temperaturze przekraczającej często 250°C, stanowią poważne niebezpieczeństwo dla osób znajdujących się w bliskości palącego się wyrobu włókienniczego.

W grupie wyrobów z włókien celulozowych, a także wyrobów dwuskładnikowych, np. poliestrowo-bawełnianych, występuje wyraźna zależność dynamiki rozprzestrzeniania płomienia od masy powierzchniowej próbek. Próbkę tkanin o mniejszej masie powierzchniowej cechują się z reguły większą prędkością propagacji płomienia.

Tkaniny poliestrowo-celulozowe podczas badania rozprzestrzeniania płomienia ulegają całkowitemu spalaniu, wykazując przy tym zwykle większą dynamikę propagacji płomienia niż tkaniny celulozowe. Tkaniny z włókien poliestrowych, jak wcześniej wspomniano, cechują się często ograniczoną zdolnością do rozprzestrzeniania płomienia. Jeśli nawet ulegają całkowitemu spalaniu, to proces ten zachodzi z mniejszą prędkością niż dla próbek wyrobów celulozowych. Dlaczego zatem zachowanie się podczas testów ogniowych wyrobów dwuskładnikowych, w których zestawione są włókna termoplastyczne i termoreaktywne, nie jest prostą wypadkową zachowania się obu pojedynczych składników ?

W warunkach spalania tkaniny poliestrowo-bawełnianej, o istotnym udziale włókien bawełny (np. 50%), współtworzące ją włókna poliestrowe ulegają topnieniu, ale nie jest obserwowane, jak w przypadku wyrobów poliestrowych (100%), skapywanie kropli roztopionego polimeru.

Należy sądzić, że występowanie obok siebie, w strukturze przędzy, układu równomiernie rozmieszczonych włókien bawełny (termoreaktywnych) i włókien PES (termoplastycznych) stwarza warunki do spalania roztopionych włókien poliestrowych, które będąc w stanie ciekłym utrzymywane są siłami adhezji na powierzchni włókien bawełny, spełniających tu rolę swoistego rusztu. Przedstawione procesy jednostkowe, które (hipotetycznie) składają się na obserwowany przebieg spalania wyrobów wieloskładnikowych (z włókien celulozowych i termoplastycznych), w literaturze anglojęzycznej określane są jako *scaffolding effect* – w dosłownym tłumaczeniu: „efekt rusztowania”. Wydaje się, że to określenie bardzo trafnie ujmuje istotę zjawisk determinujących przebieg procesu spalania wyrobów dwuskładnikowych z włókien celulozowych ze znacznym udziałem włókien termoplastycznych, obserwowany podczas wykonywania testów ogniowych.

Literatura

1. <https://www.history.com/this-day-in-history/theater-fire-kills-hundreds-in-vienna> (dostęp w dniu 16.08.2018 r.).
2. J. H. Troitzsch, Fires, statistics, ignition sources, and passive fire protection measures, *Journal of Fire Sciences* 34 (2016) 171-198.
3. P. Adair, Flammability Issues for Home Furnishing Textiles in the United States, International Man-Made Fibres Congress, 13-15 September 2000, Dornbirn.
4. <https://www.gov.uk/government/statistics/firestatistics-2012> (dostęp w dniu 2.08.2018 r.).
5. Dane statystyczne KG PSP (www.kgsp.gov.pl, dostęp w dniu 10.08.2018 r.).
6. Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2016/425 z dnia 9 marca 2016 r. w sprawie środków ochrony indywidualnej oraz uchylenia dyrektywy Rady 89/686/EWG.
7. PN-EN 469:2014 Odzież ochronna dla strażaków – Wymagania użytkowe dotyczące odzieży ochronnej przeznaczonej do akcji przeciwpożarowej.
8. Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z dnia 12 kwietnia 2002 r. w sprawie warunków technicznych, jakim powinny odpowiadać budynki i ich usytuowanie (Dz.U. nr 75, poz. 690 z dnia 15.06.2002 r. z późn. zm.).
9. <https://www.imperiumromanum.edu.pl/wojsko> (dostęp w dniu 23.07.2018 r.).
10. A.J. Downs, Chemistry of Aluminum, Gallium, Indium and Thallium, Blackie Academic & Professional, London, 1993.
11. Niccolo Sabbatini, Praktyka budowania scen i machin teatralnych (ebook), Słowo/obraz terytoria, ISBN: 9788374533553.
12. R.T. Gunther, Early Science in Oxford. The Philosophical Society, Oxford, 1925.
13. R. Seymour, History of Polymeric Composites, VNU Science Press, Utrecht, 1987.
14. R.B. LeBlanc, The history of flammability and flame resistance of textiles, *AATCC Review* 2 (2001) 27-31.
15. Toxicological Risks of Selected Flame-Retardant Chemicals, National Research Council, National Academy Press, Washington, 1999.
16. A.R. Horrocks, Flame retardant challenges for textiles and fibres: New chemistry versus innovative solutions, *Polymer Degradation and Stability* 96 (2011) 377-392.
17. https://www.oeko-tex.com/media/init_data/downloads (dostęp w dniu 11.08.2018 r.).
18. TSCA Work Plan for Chemical Assessments, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Pollution Prevention and Toxics, October 2014.
19. G. Urbańczyk, Fizyka Włókna, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź, 2002.
20. L. Jackiewicz-Kozanecka, Chemiczne podstawy apretur szlachetnych, WNT, Warszawa, 1985.
21. Handbook of fire resistant textiles, edited by F.S. Kilinc, Woodhead Publishing Limited, 2013.
22. Advances in fire retardant materials, edited by A.R. Horrocks and D. Price, Woodhead Publishing Limited, 2008.
23. L. Benisek, Use of titanium complexes to improve natural flame retardancy of wool, *Journal of the Society of Dyers and Colourists* 87 (1971) 277-278.
24. S. Giraud, Microencapsulation of phosphate application to flame retarder coated cotton, *Polymer Degradation and Stability* 77 (2002) 285-297.
25. C. Reti i inni, Intumescent Biobased-Polylactide Films to Flame Retard Nonwovens, *Journal of Engineered Fibers and Fabrics* 4 (2009) 33-39.
26. Modern Polymeric Materials for Environmental Applications, edited by K. Pielichowski, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne TEZA, Kraków, 2013.
27. J. Fangrat, W. Machnowski, Włókiennicze wyroby wyposażenia wnętrz a bezpieczeństwo pożarowe budynków, *Przegląd Włókienniczy* nr 10 (2003) 16-18.
28. J. Fangrat, W. Machnowski, Normalizacja metod badania palności włókienniczych wyrobów wyposażenia wnętrz, *Normalizacja* 7 (2004) 13-17.
29. W. Machnowski, Wpływ składu surowcowego i struktury włókienniczych wyrobów wyposażenia wnętrz na ich właściwości palne, *Zeszyty Naukowe Szkoły Głównej Służby Pożarniczej* 42 (2011) 141-156.
30. Z. Florjańczyk, S. Pęczek, Chemia Polimerów, tom III. Polimery naturalne i polimery o specjalnych właściwościach, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1998.
31. G. Janowska, W. Przygodzki, A. Włochowicz: Palność polimerów i materiałów polimerowych, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2007.

Merceryzacja bawełny

Mercerization of cotton

Lucyna Bilińska, Kazimierz Blus, Damian Osiej

Zakład Włókienniczy Biliński Sp.J.

Streszczenie

Włókna bawełniane są podstawowym surowcem włókienniczym. Jednym ze sposobów uszlachetniania włókien i wyrobów bawełnianych jest merceryzacja polegająca na działaniu stężonego ługu sodowego na bawełnę w niskiej temperaturze. W wyniku działania ługu sodowego lub amoniaku zmienia się struktura włókien z celulozy I na celulozę II, co skutkuje zmianami fizyko-chemicznymi włókna. Po procesie merceryzacji wyroby uzyskują jedwabisty połysk, zwiększa się ich odporność na zrywanie oraz zwiększa zdolność do sorpcji różnych substancji, w tym barwników. W pracy omówiono merceryzację włókien celulozowych bez naprężeń i z naprężeniem stosując ług sodowy oraz amoniak. Omówiono wpływ stężenia wodorotlenku sodu, temperatury oraz siły naprężenia na właściwości włókien ze szczególnym uwzględnieniem powinowactwa do barwników. Przeprowadzono badania nad sorpcją barwnika Synozol Red RS przez merceryzowane włókna bawełniane. Badania dotyczyły wpływu zwilżacza, stężenia ługu sodowego i czasu merceryzacji. Stwierdzono, po procesie merceryzacji, wzrost sorpcji barwnika o 5-10% z jednoczesnym wzrostem intensywności wybarwień o 30-40%.

Słowa kluczowe: merceryzacja, merceryzacja bawełny ługiem sodowym, merceryzacja amoniakiem, właściwości sorpcyjne bawełny po procesie merceryzacji, parametry procesu merceryzacji.

Abstract

Cotton is the fundamental textile material. One of the way of ennoble fibres and a cotton clothes is treated cotton with a strong alkaline solution in low temperature. The alkaline solution or ammonia change the struture of fibres from Cellulose I to Cellulose II and physical-chemical properties of the fibres. Mercerization of cotton is carried out for improving lustre (silky look), tensile strength, dimensional stability, color yield (savings in dyestuff), stability. In this paper, there were discussed mercerization processes with and without tension, influence of concetratation of sodium hydrooxide, temperature and tension of strength on properties of fibres witht take into consideration of color yield. It was study sorption dye Synozol Red RS on mercerization cotton fibres, The study concernned on influence of damper concetratation of caustic and time of mercerization. It was confirmed improving sorption of dye about 5-10% and color yield about 30-40%.

Key words: mercerization, mercerization of cotton, mercerization of cotton with sodium hydrooxide, mercerization of cotton with ammonia, sorption properties of mercerization cotton, parameter of mercerization process.

1. Wstęp

Nazwa merceryzacja pochodzi od nazwiska Johna Mercera, który po potraktowaniu w 1844 roku włókien bawełnianych stężonym ługiem sodowym zauważył istotne zmiany zachodzące w strukturze włókna. W 1850 roku opatentował wynalazek dotyczący zwiększenia powinowactwa barwników do bawełny potraktowanej stężonym roztworem NaOH. W 1890 roku Horace Lowe odkrył, że przy kontrolowanym skurczu podczas merceryzacji włókno nabiera jedwabistego (lustrzanego) połysku. Dopiero to odkrycie spowodowało rozwój badań nad merceryzacją oraz pozwoliło na praktyczne wykorzystanie uzyskanych wyników [8].

W procesie merceryzacji wyroby uzyskują [1-8]:

- jedwabisty połysk,
- zwiększa się odporność na zrywanie,

- zwiększa się intensywność wybarwień,
- zwiększa się powinowactwo barwników szczególnie do niedojrzałej bawełny oraz równomierność wybarwień poprzez ujednolicenie właściwości sorpcyjnych włókna,
- zwiększa się hydroskopijność włókien (sorpcja wody),
- zwiększa się ilość zaadsorbowanych różnych substancji,
- zwiększa się stabilność wymiarów wyrobów np. podczas prania.

Merceryzacja jest procesem impregnacji tekstyliów bawełnianych stężonym roztworem ługu sodowego na zimno w ściśle określonym czasie 30-180 sekund z lub bez naprężenia włókna. Po procesie merceryzacji stężony ług sodowy usuwa się przez wypłukanie. W procesie merceryzacji zmienia się struktura włókna. Merceryzacja powoduje:

- pęcznienie włókien,
- przekrój włókna staje się bardziej okrągły,
- struktura włókna staje się bardziej otwarta, dostępna do różnych substancji,
- struktura włókna jest bardziej stabilna i odporna na modyfikację,
- zwiększa się procentowy udział obszarów amorficznych, a tym samym wzrasta liczba grup hydroksylowych w tych obszarach.

Wymienione efekty można obserwować przy stężeniu ługu 18-24% (wagowych). Stężenie w tym zakresie określane jest jako optymalne w procesie merceryzacji bawełny.

Efekty merceryzacji są ściśle związane z rozmiarami hydratów wodorotlenku sodu ($\text{NaOH} + n\text{H}_2\text{O}$). Stężenie wodorotlenku sodu decyduje o wartości n , a tym samym o rozmiarze hydratów. Rozcieńczone roztwory wodorotlenku sodu charakteryzują się większymi rozmiarami hydratów będących przyczyną pęcznienia bawełny poprzez wnikanie do amorficznej części włókien. Przy wyższej temperaturze objętości hydratów zmniejszają się. Tego typu hydraty przyczyniają się do mniejszego spęcznienia bawełny, ale posiadają zdolność do penetracji fazy krystalicznej włókna co prowadzi do zmiany struktury krystalicznej włókien i tym samym zmieniają się jego właściwości. W tabeli 1 przedstawiono skład, typ oraz rozmiar hydratów w zależności od stężenia ługu sodowego.

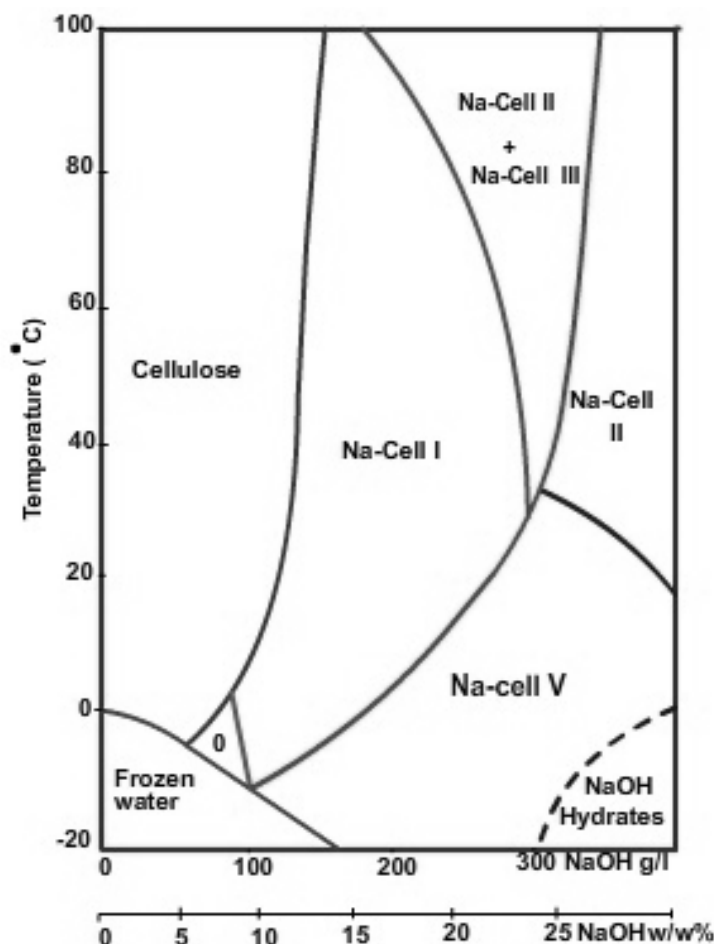
Tabela 1. Wodorotlenek sodu: stężenie, skład, typ i wielkość hydratów [8]

Stężenie NaOH [%] wagowych	Skład hydratu	Typ hydratu	Wielkość hydratu °A
6-9	$\text{NaOH} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	Hydrat pary jonów	10-15
13,5-15	$\text{NaOH} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Hydrat pary jonów	10-15
18	$\text{NaOH} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Solwent dipolu hydratu	8-10
22,8-24,1	$\text{NaOH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Solwent dipolu hydratu + dipol hydratu	7,4
30,2-30,9	$\text{NaOH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Dipol hydratu	5-8
34,8-35	$\text{NaOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Dipol hydratu	5-8
38-38,8	$\text{NaOH} \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$	Dipol hydratu	5-8
41,8-42,6	$\text{NaOH} \cdot 3,1\text{H}_2\text{O}$	Dipol hydratu	6
52,6	$\text{NaOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Dipol hydratu	5-8
69	$\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	Dipol hydratu	5-8

Z tabeli 1. wynika zmniejszanie się rozmiarów cząsteczek hydratów ze wzrostem stężenia wodorotlenku sodu w roztworze.

Podczas działania na włókno bawełniane ługiem sodowym powstaje kompleks celulozy z ługiem (celulozian sodu), którego skład jest zależny od stężenia ługu sodowego. Celulozian sodu posiada charakter krystaliczny, co zostało potwierdzone promieniami Röntgena.

Na rysunku 1. przedstawiono skład celulozianu sodu.



Rys. 1. Zmiany zachodzące w celulozie w zależności od temperatury i stężenia ługu sodowego [8]

Skład i budowa powstającego celulozianu sodu jest zależna od stężenia wodorotlenku sodu i temperatury procesu. Jednakże występują trudności w zdefiniowaniu wszystkich oddziaływań występujących w celulozianach. Mechanizm przemiany celulozy I w celulozę II jest złożony. Celulozian I sodu powstaje podczas działania na bawełnę lub ramię 12-19% -owym NaOH w temperaturze 20°C. Rozpad Na-Cel I w niskiej temperaturze prowadzi do powstania celulozy I a podczas suszenia Na-Cel III. Podczas mycia z Na-Cel I i II tworzy się Na-Cel IV, która jest jedynie hydratem celulozy powstającym pod działaniem wody w procesie usuwania alkaliów (wodorotlenku sodu, litu lub potasu). W trakcie mycia alkalicelulozy rozpada się jej kompleks z ługiem co prowadzi do specjalnej formy celulozy. W niskiej temperaturze tworzy się Na-Cel V. Podczas mycia Na-Cel V formuje się Na-Cel IV, a następnie celuloza II.

Przekształcenia celulozianów sodu w celulozę II są reakcjami egzoenergetycznymi (z wydzielaniem ciepła). Skład celulozianów sodu przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Typy celulozianów sodu, skład celulozianów oraz towarzyszących mu hydratów [8]

Typ celulozianu sodu	Skład celulozianu sodu	Skład hydratów
Na-Cel I	$C_6H_{10}O_5$, $NaOH \cdot 3H_2O$	$NaOH \cdot 5H_2O$
	$(C_6H_{10}O_5)_2$, $NaOH \cdot 2H_2O$	$NaOH \cdot 7H_2O$
	$(C_6H_{10}O_5)_2$, $NaOH \cdot 1,5H_2O$	$NaOH \cdot 10H_2O$
		$NaOH \cdot 12H_2O$
Na-Cel II	$C_6H_{10}O_5$, $NaOH \cdot H_2O$	$NaOH \cdot 3-3,5H_2O$ $NaOH \cdot 2H_2O$
Na-Cel III	$C_6H_{10}O_5$, $NaOH \cdot 2H_2O$	$NaOH \cdot 4H_2O$
Na-Cel IV	$C_6H_{10}O_5$, H_2O	$NaOH \cdot 20H_2O$
	$C_6H_{10}O_5$, $0-0,3NaOH \cdot H_2O$	$NaOH \cdot 12H_2O$
	$C_6H_{10}O_5$, $1,3-1,5NaOH \cdot 2H_2O$	
Na-Cel V	$C_6H_{10}O_5$, $NaOH \cdot 4-5H_2O$	$NaOH \cdot 5H_2O$
		$NaOH \cdot 7H_2O$

1.1. Konwersja celulozy I w celulozę II

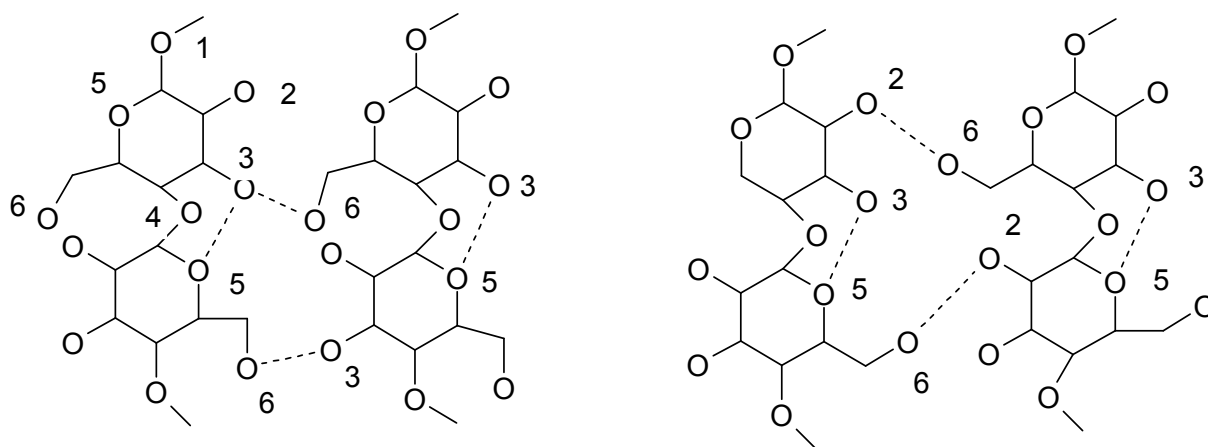
Naturalną formę celulozy, znajdującą się w bawełnie i innych naturalnych włóknach, określa się jako celuloza I. Jest to mało termodynamicznie stabilna forma celulozy w środowisku alkalicznym. Kiedy celuloza jest przekształcana w regenerowane włókna celulozowe, jak np. wiskoza, przechodzi przez fazę rozpuszczoną krystalizując w innej formie znanej jako celuloza II. Podczas merceryzacji naturalna forma celulozy przekształca się w celulozę II. Proces jest zależny od szeregu parametrów zewnętrznych takich jak stężenie wodorotlenku sodu, temperatura procesu, naprężenie, czas kontaktu z wodorotlenkiem, obecność oraz stężenie elektrolitów i substancji pomocniczych.

W tabeli 3 podano wymiary budowy przekroju celulozy I i celulozy II oraz stopień krystaliczności.

Tabela 3. Wymiary oraz stopień krystaliczności celulozy I i celulozy II [3]

Forma krystaliczna celulozy	Wymiar A °A	Wymiar B °A	Wymiar C °A	Stopień krystaliczności
Celuloza I	8,35	10,30	7,90	84
Celuloza II	8,14	10,30	9,14	62

Celuloza II różni się budową fizyczną od celulozy I. Budowę fragmentu celulozy I i celulozy II przedstawiono na rysunku 2.

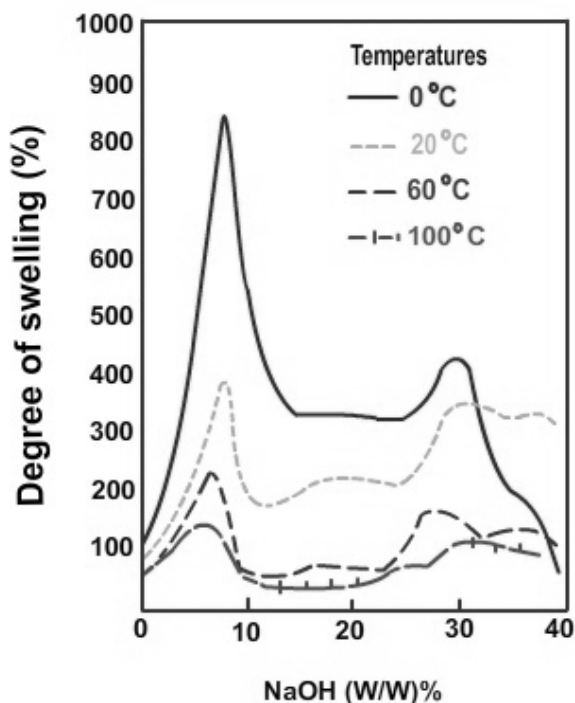


Rys. 2. Budowa celulozy I i celulozy II[8]

W krystalicznych strukturach celulozy I i celulozy II występują różnice dotyczące wiązań wodorowych, zarówno tych wewnątrz jak i międzycząsteczkowych.

1.2. Wpływ stężeniawodorotlenku sodu i temperatury procesu na stopień spęcznienia włókien celulozowych.

Alkalia naruszają strukturę włókien celulozowych. W zależności od stężenia tworzą hydraty o różnym składzie, a tych samych rozmiarach. Wnikając w głąb włókna powodują jego pęcznienie. Drugim ważnym parametrem jest temperatura procesu. Na rysunku 3 przedstawiono pęcznienie bawełny w zależności od stężenia wodorotlenku sodu i temperatury procesu.



Rys. 3. Pęcznienie bawełny w zależności od temperatury i stężenia wodorotlenku sodu [8]

Przy stężeniu wodorotlenku sodowego 10% (14,5°Bé) pojawiają się piki dotyczące stopnia spęcznienia włókien celulozowych.

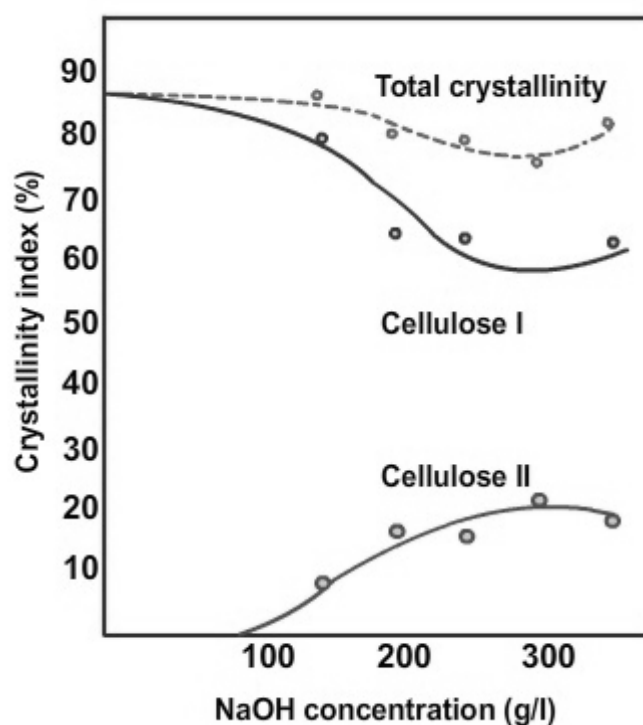
Stopień spęczenia włókien celulozowych przy 10%-wym stężeniu NaOH w temperaturze 0°C jest bardzo wysoki. W tej temperaturze i przy tym stężeniu ługu sodowego pęczenie pojawia się w amorficznej części włókna. Pęczenie włókna skutkuje dużym skurczem zależnym od stopnia spęczenia. Przy wyższych stężeniach ługu stopień spęczenia spada, a następnie rośnie przy stężeniu ługu wynoszącym 30%. Spęczenie to spowodowane jest rozrywaniem krystalicznej formy celulozy.

Podsumowując, ze względu na współczynnik pęczenia korzystnie jest prowadzić proces merceryzacji przy stężeniu wodorotlenku sodu 18-24% (24-30 °Bé). Przy takim stężeniu współczynnik spęczenia jest 2 razy niższy niż przy stężeniu wodorotlenku sodu 9-10%

2. Strukturalna modyfikacja włókien bawełny

2.1. Wpływ stężenia ługu

Merceryzacja prowadzi do konwersji celulozy I do celulozy II. Jednakże, podczas merceryzacji konwersja celulozy I do celulozy II jest tylko częściowa. Dlatego też merceryzowana bawełna jest kombinacją obu krystalicznych form. Wpływ stężenia na współczynnik krystaliczności przedstawiono na rysunku 4.

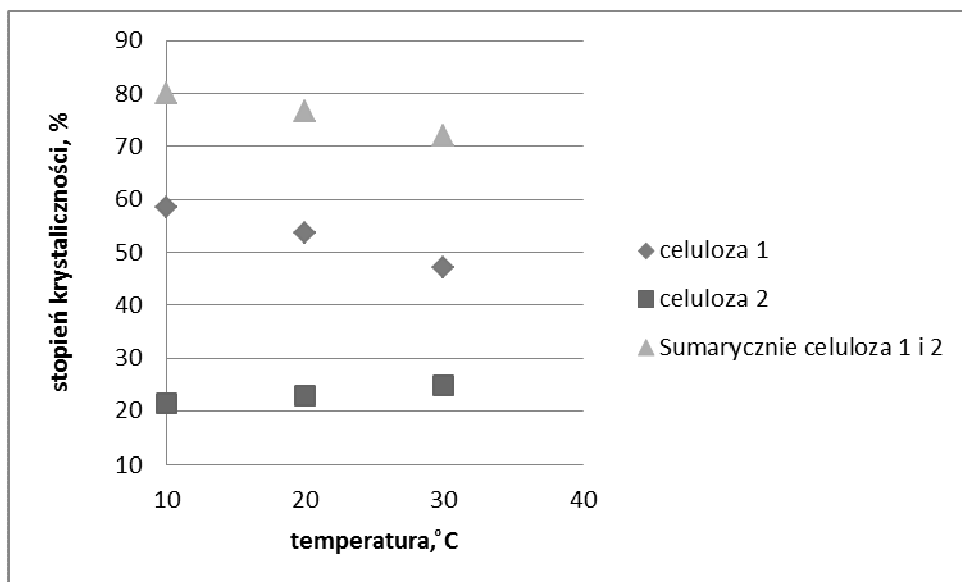


Rys. 4. Wpływ stężenia NaOH na krystaliczność bawełny. Parametry merceryzacji: $T=20^{\circ}\text{C}$, $t=60\text{s}$, naprężenie niedopuszczające do zmiany długości włókna

Z rysunku 4. wynika, że po merceryzacji całkowity stopień krystalizacji zmniejsza się.

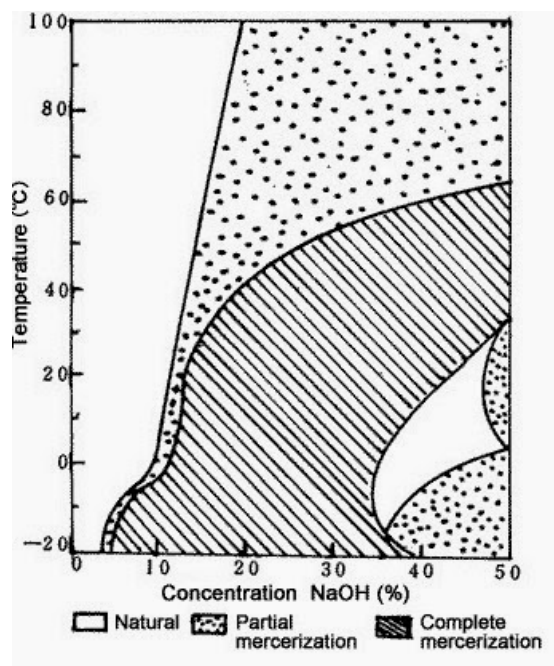
2.2. Wpływ temperatury

Temperatura posiada podobny wpływ dotyczący konwersji celulozy I do celulozy II. Wpływ temperatury na stopień krystaliczności celulozy przedstawiono na rysunku 5.



Rys. 5. Wpływ temperatury na krystaliczność bawełny w procesie merceryzacji ($t=60s$, naprężenie niedopuszczające do zmiany długości włókien)

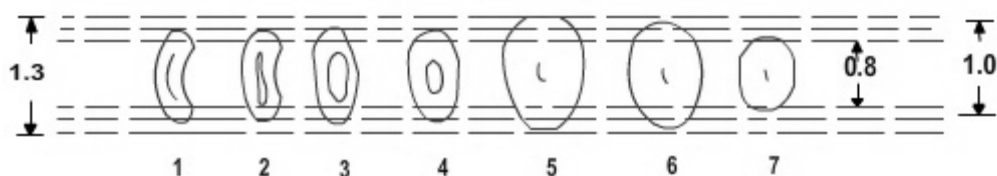
Reakcja pomiędzy celulozą a roztworem ługu sodowego jest reakcją egzotermiczną, co skutkuje wzrostem temperatury procesu w wyniku czego następuje zmniejszenie adsorpcji ługu i tym samym zmniejszeniem stopnia merceryzacji celulozy. Zależność ta została przedstawiona na rysunku 6.



Rys. 6. Wpływ temperatury i stężenia NaOH na merceryzację

2.3. Uzyskanie jedwabistego połysku

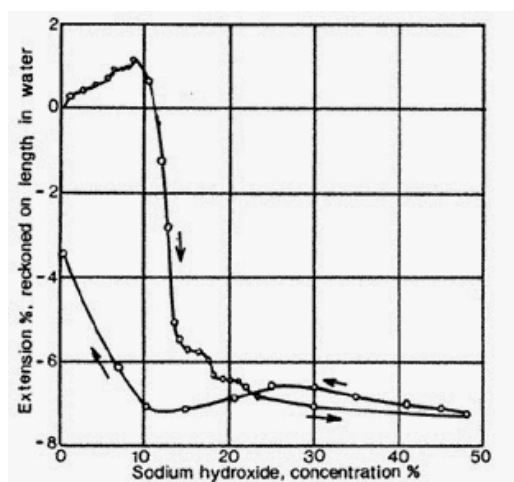
Naturalna bawełna nie posiada jedwabistego połysku. Poprzeczny przekrój włókna bawełny przypomina ziarno fasoli. Zmiany kształtu przekroju poprzecznego włókien bawełny poddanej procesowi merceryzacji przedstawiono na rysunku 7. Merceryzacja została przeprowadzona w 18%-wym roztworze wodorotlenku sodu. Nie stosowano naprężenia włókien bawełnianych.



Rys. 7. Zmiany przekroju poprzecznego włókien bawełnianych zachodzące w trakcie procesu merceryzacji, gdzie: 1 - przekrój włókna przed merceryzacją, 2 - 5 - przekroje włókien w procesie merceryzacji, 6 - przekrój włókna po procesie płukania, 7 - przekrój włókna po procesie suszenia [3,8]

W trakcie procesu merceryzacji bez naprężeń, włókna bawełniane, pęcznieją stopniowo zmieniając swój przekrój poprzeczny z podobnego do ziarna fasoli na prawie okrągły z jednoczesnym powiększeniem objętości. W trakcie płukania zmniejszają nieco swoją średnicę przy czym zachowują swój kształt. Suszenie włókien prowadzi do dalszego zmniejszenia przekroju włókna bez zmiany kształtu. Efekt końcowy merceryzacji to niewielki wzrost objętości włókna.

We włóknie powstają okrągłe, regularne, zbliżone do siebie jego przekroje, co powoduje lustrzane odbicie światła. Podczas merceryzacji bez naprężeń na powierzchni włókien powstają zmarszczki i załamania wygaszające jedwabisty połysk. W celu uzyskania efektu lustrzanego, proces należy prowadzić z naprężeniem, eliminującym załamania na powierzchni włókien. Wystające włoski zmniejszają efekt lustrzany. Włoski należy usuwać w procesie opalania. Przedstawiono wyniki badań dotyczące kurczliwości włókien bawełnianych w zależności od wzrostu stężenia ługu sodowego, a następnie wymywania go z włókna. Wyniki przedstawiono na rys. 8.



Rys. 8. Zmiana długości włosa bawełny w zależności od stężenia ługu sodowego w roztworze [10]

Spęcznienie włókien bawełnianych, skurcz oraz połysk związane są ze stopniem merceryzacji. Im wyższy współczynnik merceryzacji tym większy połysk wyrobu z włókien celulozowych.

2.4. Właściwości mechaniczne włókien celulozowych po procesie merceryzacji

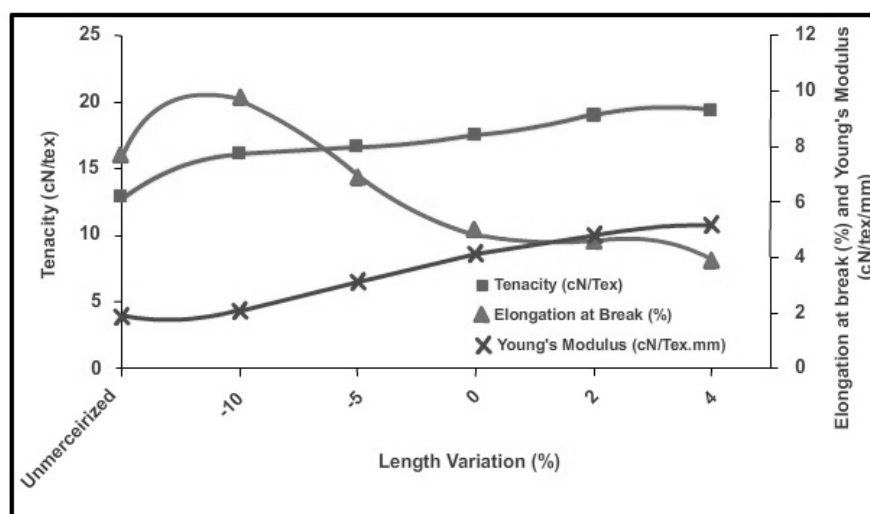
Merceryzacja zwiększa wytrzymałość mechaniczną bawełny mimo spadku współczynnika krystaliczności, co jest związane z pęcznieniem włókien celulozowych. Pęcznienie, będące integralną częścią procesu, zrywa słabe połączenia między łańcuchami. W ich miejsce tworzą się nowe połączenia. Zwiększenie odporności mechanicznej podczas procesu merceryzacji spowodowane jest:

- usunięciem skrętów łańcuchów i eliminacji słabych połączeń między łańcuchami,
- ujednoliceniem włókna, przez co fibryle są jedwabiste, okrągłe oraz posiadają jednako we średnice,
- równoległym układaniem się fibryl do osi włókna.

Ustawienie włókien wzdłuż osi jest lepsze w przypadku merceryzacji bez naprężeń.

2.5. Efekt naprężenia (siły zewnętrzne)

Na rysunku 9. przedstawiono wytrzymałość, uwzględniając wydłużenie i moduł Younga (związany z elastycznością) bawełnianej tkaniny merceryzowanej w temp 20°C w czasie 60 sekund roztworem wodorotlenku sodu o stężeniu 300g/l w zależności od naprężenia zewnętrznego.

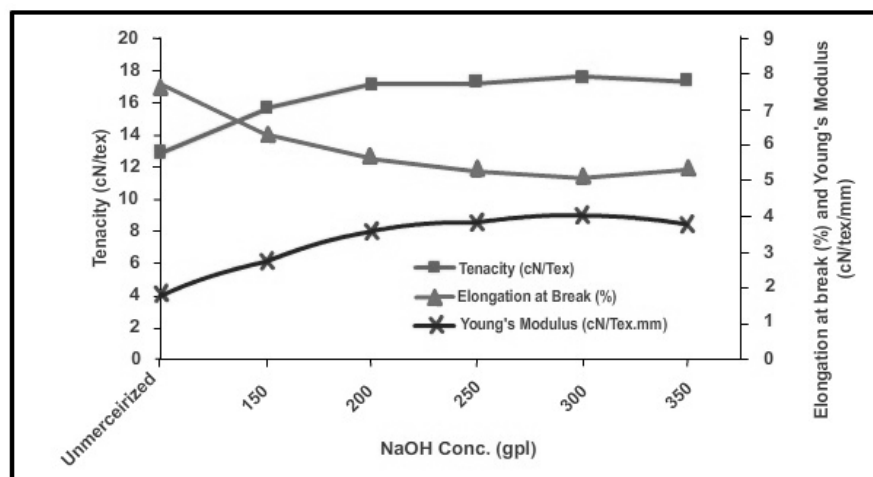


Rys. 9. Wpływ naprężenia zewnętrznego (skurcz lub wydłużenie) na właściwości mechaniczne włókien

W zależności od naprężenia zewnętrznego ulega zmianie długość tkaniny od (-10%) skurcz do (+4%) rozciągnięcie. Rozciąganie i elastyczność identyfikują się z osią pionową. Siły zrywające i moduł Younga są większe dla tkaniny merceryzowanej pod większym naprężeniem. Łańcuchy polimeru są wtedy zorientowane wzdłuż osi. Elastyczność jest zwrócona w przeciwnym kierunku. Wzrost orientacji łańcuchów powoduje mniejsze wydłużenie podczas zrywania włókien. W przypadku skurczu bawełny podczas merceryzacji wzrasta jej elastyczność.

2.6. Wpływ stężenia alkaliów

Wpływ stężenia alkaliów stosowanych podczas merceryzacji na wytrzymałość, elastyczność oraz moduł Younga przedstawiono na rysunku 10. Parametry merceryzacji: stężenie alkaliów od 150 g/l do 350 g/l, czas 60 sekund, temperatura 20 °C, naprężenia nie zmieniające rozmiaru wydłużenia.



Rys. 10. Wpływ stężenia alkaliów na właściwości mechaniczne merceryzowanej bawełny[8]

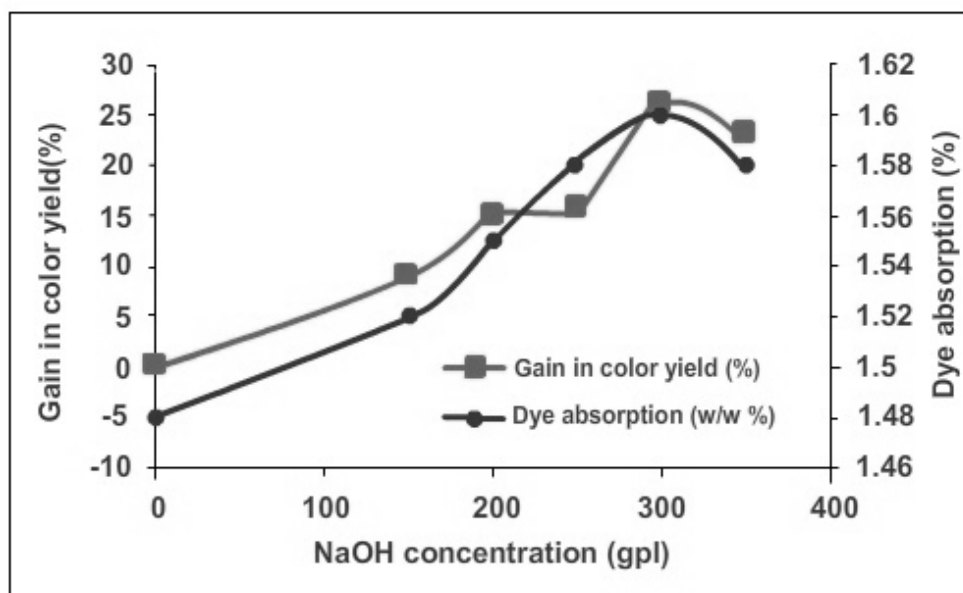
Elastyczność i moduł Younga są związane z osią pionową wyrobu.

2.7. Właściwości farbiarskie

Merceryzacja modyfikuje strukturę włókien celulozowych (bawełnianych). Merceryzacja zmniejsza krystaliczność włókien. Wzrasta amorficzność włókien. Powoduje to zwiększenie absorpcji wilgoci i innych związków oraz większą reaktywność w stosunku do chemikaliów i barwników. Po procesie merceryzacji zmieniają się właściwości farbiarskie. Merceryzowana bawełna charakteryzuje się:

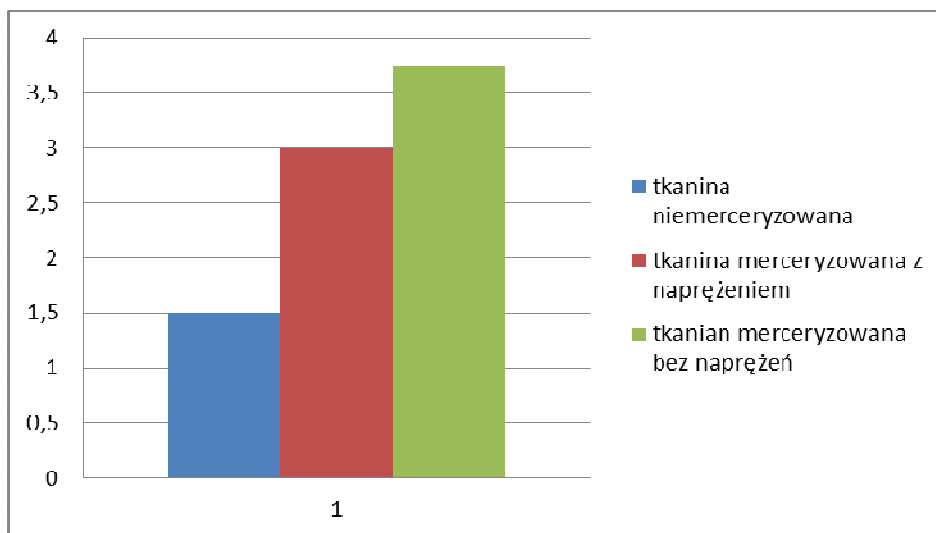
- wyższymi współczynnikami nasycenia,
- wyższymi współczynnikami wyczerpywania,
- wyższą wydajnością kolorystyczną w stosunku do bawełny niemerceryzowanej przy takim samym stężeniu barwnika na włóknie.

Merceryzacja bez naprężeń lub przy mniejszym naprężeniu znacznie zwiększa te parametry. Pozwala to zwiększyć wydajność kolorystyczną o 15-50%. Interesujące jest, że po barwieniu merceryzowana bawełna jest ciemniejsza w stosunku do niemerceryzowanej nawet wtedy kiedy współczynniki wyczerpywania są takie same. Efekt wzrostu wydajności kolorystycznej tłumaczy się absorpcją barwników w sferze zewnętrznej włókna, co w efekcie powoduje wzrost względnej siły wybarwień. Wpływ procesu merceryzacji na współczynnik nasycenia włókien bawełnianych i względną siłę wybarwień przedstawiono na rysunku 11.

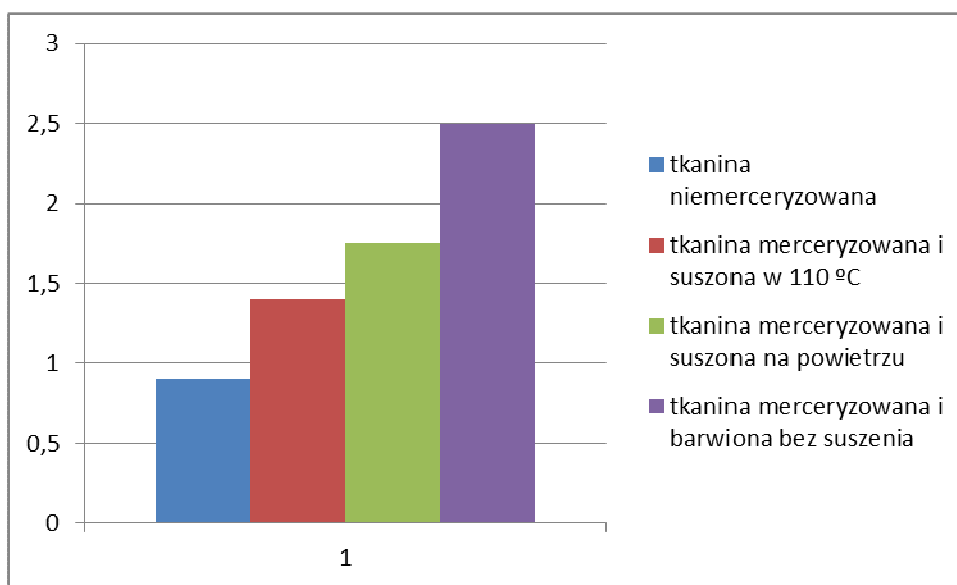


Rys. 11. Wpływ merceryzacji na właściwości sorpcyjne i względną siłę wybarwień barwnikiem C.I. Direct Blue 1 przędzy bawełnianej[8]

Wzrost współczynnika merceryzacji wynosił 8%, wzrost względnej siły wybarwień 25%. Kiedy oczekujemy tylko wzrostu intensywności wybarwień to do merceryzacji stosuje się 150-190 (19° Bé - 22° Bé) g/l wodorotlenku sodu. Na wielkość współczynników wyczerpywania, nasycenia i względną siłę wybarwień wpływa sposób prowadzenia merceryzacji (rysunek 12) oraz obróbka końcowa po procesie merceryzacji (rysunek 13).



Rys. 12. Wpływ sposobu merceryzacji na współczynniki nasycenia barwnikiem[3]



Rys. 13. Wpływ sposobu wykańczania tkaniny po procesie merceryzacji na współczynniki nasycenia barwnikiem[3]

2.8. Zwilżacze stosowane podczas merceryzacji

Ług sodowy stosowany w procesach merceryzacji w temperaturze 15 - 20°C posiada bardzo wysoką lepkość. Dodatkowo włókno bawełniane pęcznieje gwałtownie. W rezultacie, ze względu na ograniczone wnikanie ługu w głąb włókna, po procesie merceryzacji otrzymuje się niejednorodny produkt. Dlatego też w procesach merceryzacji stosuje się zmiękczacze powodujące lepszą penetrację bawełny przez roztwór wodorotlenku sodu. Zwilżacze w środowisku alkalicznym muszą spełniać szereg wymogów. Powinny być:

- rozpuszczalne i stabilne w roztworach ługu,
- efektywne przy niskim stężeniu,
- posiadać niskie powinowactwo do włókien,
- nie powinny się pienić,
- być obojętne dla środowiska.

Szereg zwilżaczy zostało wycofanych ze względu na ich toksyczne właściwości. Zostały wycofane między innymi pochodne krezoli. Stosowane obecnie zmiękczacze są pochodnymi alkoholi, eterów, ketonów, amidów, kwasów. Zwiększają one penetrację ługu we włóknie.

Do biodegradowalnych zmiękczaczy można zaliczyć:

- niektóre kwasy alkilobenzylosulfonowe,
- niektóre alkilosulfoniany,
- specjalne sulfonowane alkohole alifatyczne np. 2-etyloheksylosiarczan,

2.9. Merceryzacja na gorąco [3]

Merceryzacja jest procesem egzotermicznym i jest bardziej efektywna w niskiej temperaturze. Podstawowym problemem merceryzacji na zimno jest niejednorodność procesu. Dlatego też prowadzi się merceryzację dwustopniowo. W pierwszym etapie bawełnę traktuje się gorącym ługiem w temperaturze 60 - 100 °C. W drugim etapie obniża się temperaturę. W niskiej temperaturze zaczyna się pęcznienie bawełny i jednocześnie kurczenie. W celu utrzymania odpowiednich rozmiarów wyrobu trzeba stosować odpowiednie naprężenia.

Korzyści:

- gorący roztwór NaOH ma niską lepkość i dobrze penetruje włókno,
- pęcznienie włókien bawełnianych w wysokiej temperaturze jest niewielkie, materiał jest bardziej jednorodny,
- proces jest szybki co prowadzi do większej wydajności,
- czas kontaktu pomiędzy materiałem a roztworem NaOH może być zredukowany o około 50%,
- włókno może być naprężone w większym stopniu ze względu na większą plastyczność w wyższej temperaturze,
- można wyeliminować pranie.

Jednakże w tych warunkach, w wysokiej temperaturze w obecności tlenu i ługu bawełna ulega częściowej degradacji. Ponadto włókno bawełniane merceryzowane w wysokiej temperaturze wykazuje mniejszą wydajność kolorystyczną. Opracowano szereg procesów dotyczących gorącej modyfikacji włókien celulozowych.

Kolejność postępowania podczas merceryzacji bawełny na gorąco:

- nasycenie bawełny roztworem ługu sodowego w temperaturze 50-100 °C w ciągu 4-20 sekund,
- kontrola naprężenia,
- schładzanie materiału naprężonego do temperatury 25 °C,
- kontrola naprężenia podczas mycia aż do osiągnięcia stężenia ługu 60 g/l (6%-wy)
- finalne pranie relaksacyjne.

Roztwór ługu sodowego służy również do usuwania zanieczyszczeń bawełny. Kolejność podczas tego procesu jest bardzo podobna do merceryzacji na gorąco:

- nasycenie tkaniny, dzianiny w wysokiej temperaturze roztworem wodorotlenku sodowego,
- parowanie z jednoczesnym naprężeniem wyrobu 10 min pod ciśnieniem atmosferycznym, 5 sekund pod ciśnieniem (130-140 °C),
- chłodzenie i merceryzacja,
- pranie.

2.10. Merceryzacja mieszanek bawełny i wiskozy [3]

Mieszanki bawełny i wiskozy merceryzuje się w celu osiągnięcia zbliżonych właściwości sorpcyjnych bawełny do wiskozy tj. wyrównania i wyczerpywania barwników oraz uzyskania jedwabistego połysku.

Wiskoza w środowisku alkalicznym traci na wadze oraz wytrzymałości. Rozpad wiskozy następuje przy stężeniu ługu wynoszącym 80-130 g/l. Wiskoza przy tym stężeniu ługu pęcznieje. Technologie merceryzacji mieszanek celulozy i wiskozy:

- impregnacja gorącym ługiem, co powoduje zminimalizowanie pęcznienia wiskozy,
- dodanie elektrolitu do roztworu merceryzującego około 50 g/l,
- zastosowanie roztworu wodorotlenku potasu lub też mieszaniny wodorotlenku sodu i potasu, roztwór wodorotlenku potasu zmniejsza pęcznienie w stosunku do wodorotlenku sodu,
- płukanie gorącą wodą (90 °C). Wiskoza rozpuszcza się w mniejszym stopniu w gorącej wodzie,
- dodawanie elektrolitów (NaCl) w procesach płukania.

2.11. Wpływ innych wodorotlenków na pęcznienie włókien

Oprócz wodorotlenku sodu w merceryzacji bawełny praktyczne zastosowanie znalazły wodorotlenek litu i wodorotlenek potasu. Stosowanie wodorotlenku litu o połowie stężenia wodorotlenku sodu prowadzi do bardzo wysokiego spęcznienia włókien bawełnianych. Roztwory wodorotlenku potasu stosuje się w przypadku merceryzacji bawełny z wiskożą oraz innych włókien celulozowych o niższym stopniu polimeryzacji. Wodorotlenek potasu w niewielkim stopniu uszkadza te włókna. Koszt wodorotlenku litu i potasu w stosunku do wodorotlenku sodu jest bardzo wysoki. Praktycznie wodorotlenek litu i potasu nie są stosowane w procesach merceryzacji.

2.12. Merceryzacja za pomocą amoniaku [9]

Wodorotlenki czwartorzędowych amin, w tym amoniak, reagują z włóknem celulozowym wywołując efekt merceryzacji. Praktyczne zastosowanie znalazł ciekły amoniak (temperatura wrzenia - 33 °C). Ciekły amoniak charakteryzuje się bardzo dobrą zwilżalnością, penetruje włókna celulozowe w bardzo krótkim czasie, powoduje pęcznienie włókien. Proces merceryzacji jest bardzo krótki (trzy razy krótszy niż przy zastosowaniu wodorotlenku sodu). Ciekły amoniak jest stosowany do merceryzacji materiałów specjalnych np. sztruks, teksas, włókien takich jak len, juta, ramia oraz różnych mieszanek włókien celulozowych z innymi włóknami np. mieszanek bawełny z nylonem czy też lycrą.

Po procesie merceryzacji uzyskuje się:

- równomierne spęcznienie produktu,
- całkowity brak uszkodzeń włókna,
- duże powinowactwo do barwników oraz równomierność wybarwień,
- usunięcie wszelkiego rodzaju zmarszczeń i załamań,
- jednorodny jedwabisty połysk.

Istnieje szereg technologii merceryzacji amoniakiem, na przykład merceryzując amoniakiem w temperaturze - 10 °C pod ciśnieniem, a następnie usuwa się amoniak w temperaturze 28 °C podczas suszenia.

Korzyści związane z merceryzacją amoniakiem:

- mniej zanieczyszczeń,
- szybszy proces,
- merceryzowanie surowców specjalnych, np. juta, len,
- równomierność i jednolitość procesu.

Wady:

- kosztowne urządzenia,
- problem z odzyskaniem amoniaku (udaje się odzyskać max 90% amoniaku)
- mniejsza intensywność wybarwień (wybarwienie w całym włóknie).

2.13. Oznaczanie stopnia merceryzacji [8]

Istnieje szereg metod oznaczenia stopnia merceryzacji. Powszechnie stosowany jest BAN (Barium Activity Number) polegający na zdolności merceryzowanej bawełny do absorpcji wodorotlenku baru. Merceryzowana bawełna może zaabsorbować więcej wodorotlenku baru niż niemerceryzowana bawełna. Odważamy niemerceryzowaną i merceryzowaną bawełnę lub inne włókno celulozowe (po 2 gramy) i wkładamy do zlewek zawierających 30 ml 1/4 N wodorotlenku baru $Ba(OH)_2$ na 2 godziny w temperaturze pokojowej. Próbki absorbują wodorotlenek baru z roztworu. Ilość zaabsorbowanego wodorotlenku baru obliczamy pobierając z każdej z próbek 10 cm^3 roztworu i miareczkujemy 0,1 N roztworem kwasu solnego wobec fenoloftaleiny. Dodatkowo miareczkujemy ślepą próbę, zawierającą sam wodorotlenek baru w kolbie. stopień merceryzacji obliczamy ze wzoru:

$$BAN = \frac{B - M}{B - C} \times 100\%$$

gdzie: B- objętość kwasu solnego użyta do miareczkowania wodorotlenku baru wlanego do kolby,

M - objętość kwasu solnego użyta do miareczkowania bawełny merceryzowanej,

C - objętość kwasu solnego zużyta na miareczkowanie bawełny użytej do merceryzacji.

Całkowicie zmerceryzowana bawełna charakteryzuje się współczynnikiem BAN około 155, semi-merceryzowane bawełny posiadają współczynniki merceryzacji wynoszące pomiędzy 115 a 130.

3. Badania własne

Przedmiotem badań była tkanina bawełniana o gramaturze 152 g/m^2 . Poddana została procesowi obróbki w trzech wariantach:

Pranie: Foryl NE 1 g/l, Na_2CO_3 1 g/l temperatura $98\text{ }^\circ\text{C}$, 25 minut.

Odklejanie: Foryl LN 2 g/l, Perigen LDR 1 g/l, pH 9,0-9,5, Aquazym SDL 2 g/l w temperaturze $98\text{ }^\circ\text{C}$ w czasie 60 minut.

Bielenie: Foryl NE 0,5 g/l, Clarite SPE 0,5 g/l, NaOH 0,8 g/l, 35% H_2O_2 6 g/l w temperaturze $98\text{ }^\circ\text{C}$ w czasie 60 minut.

Dla tak przygotowanych tkanin oznaczono ich włoskowatość.

Tabela 4. Włoskowatość tkanin

Rodzaj materiału	Włoskowatość [mm]		
	Czas [min]		
	1	3	10
Tkanina bawełniana prana	-	-	2
Tkanina bawełniana odklejana	30	48	85
Tkanina bawełniana odklejana i bielona	35	60	87

Zbadano ilość ługu pochłoniętego w procesie merceryzacji (pick up). Wyniki zestawiono w tabeli:

Tabela 5. Pick up merceryzowanej tkaniny w zależności od obróbki wstępnej

Rodzaj materiału	Stężenie ługu	Ilość środka zwilżającego	Pick up	Po odjęciu
Tkanina bawełniana	[°Bé]	g/l	g/g włókna	g/g włókna
Surowa	27,5	5	2,47	-
Prana	27,5	5	2,48	-
Bielona	27,5	5	2,64	-
Odklejona	27,5	5	2,64	1,33
Odklejona i bielona	27,5	5	2,67	1,34
Surowa	27,5	-	1,92	-
Prana	27,5	-	1,91	-
Bielona	27,5	-	1,96	-
Odklejona	21,5	5	2,04	1,33
Odklejona i bielona	21,5	5	2,06	1,33

Zastosowanie środka zwilżającego w ilości 5 g/l zwiększa ilość pochłoniętego ługu. Ze wzrostem stężenia ługu pick-up wzrasta (większa gęstość roztworu). Niewielki wpływ na wartości pick-up, przy tych samych stężeniach ługu, posiada hydrofilowość materiału włókienniczego.

Dla tkaniny surowej oznaczono wzrost temperatury podczas merceryzacji oraz zmianę stężenia ługu podczas merceryzacji. Merceryzację przeprowadzono w 400 cm³ ługu sodowego dla dziesięciu kolejnych tkanin surowej bawełny o wadze 10g każda w czasie 30 sekund. Temperatura ługu wzrosła z 18,8 °C do 24,3 °C, a jego stężenie spadło z 23,6 % do 22,4%.

Określono wpływ stężenia ługu na proces merceryzacji bawełny. Ług stosowany w merceryzacji zawierał środek zwilżający o nazwie Subitol HPM w ilości 5 g/l.

Tabela 6. Stężenie ługu sodowego stosowanego w procesie merceryzacji

Stężenie ługu w °Bé	Procentowe stężenie NaOH	Ilość ml 52% NaOH znajdująca się w 1 l roztworu merceryzującego
32,6	26,19	463
27,5	21,17	356
21,5	15,72	249
13,4	9,20	107

W ługu sodowym o stężeniu powyżej 30 °Bé zwilzacze tworzą galarety co ogranicza penetrację ługu we włóknie. Przy stężeniu ługu sodowego 13,4 °Bé, proces merceryzacji zachodzi w ograniczonym stopniu.

3.1. Barwienie tkanin bawełnianych (merceryzacja bez naprężeń) barwnikiem Synozol Red RS 150% w ilości 0,5% w stosunku do masy włókna

Tkaniny użyte do barwienia były prane a następnie merceryzowane. Po zakończeniu merceryzacji próbki kilkakrotnie wypłukano, a następnie wysuszono. Dla oceny wpływu parametrów merceryzacji na proces sorpcji wykonano wybarwienia 0,5% w stosunku do masy włókna. Spektrofotometrycznie oznaczono ilości barwników pozostałych w kąpielach oraz parametry barwy w układzie CIE Lab wybarwionych tkanin.

Tabela 7. Pozostałość barwników w kąpielach w zależności od parametrów procesu merceryzacji

Stężenie ługu [°Bé]	Czas merceryzacji [s]	Pozostałość barwnika w kąpielach [%]
32,6	360	14,50
	180	14,79
	60	16,53
	30	19,72
27,5	360	11,02
	180	11,31
	60	11,17
	30	10,44
21,5	360	11,79
	180	11,89
	60	11,75
	30	11,46
13,4	360	14,79
	180	14,94
	60	16,17
	30	16,79
Tkanina prana	0	19,06

Tkaniny merceryzowane charakteryzują się wyższymi współczynnikami wyczerpywania z kąpielach niż tkanina niepoddana merceryzacji. W badanej grupie najwyższe właściwości sorpcyjne posiadają tkaniny merceryzowane ługiem sodowym o stężeniu 21,5 °Bé i 27,5 °Bé.

3.2. Ocena różnic kolorystycznych uzyskanych wybarwień

Oceny powierzchni barwionych dokonano instrumentalnie za pomocą spektrofotometru odbiciowego DataColor. Wyniki zestawiono w tabeli 8:

Tabela 8. Różnice parametrów barwy w układzie CIE Lab tkanin merceryzowanych barwionych barwnikiem Synozol Red RS 150% w ilości 0,5% w stosunku do barwionej niemerceryzowanej bawełny

Stężenie ługu °Bé	Czas merce- ryzacji [s]	dL	da	Db	dc	dH	CMC DE
32,6	360	- 4,22	4,37	0,61	4,25	1,19	2,62
	180	- 4,20	4,49	0,70	4,35	1,29	2,65
	60	- 3,25	3,77	0,19	3,71	0,71	2,11
	30	- 1,84	1,84	-0,24	1,86	0,03	1,10
27,5	360	- 5,00	4,89	0,80	4,40	1,44	3,03
	180	- 5,84	6,63	1,38	6,41	2,20	3,85
	60	- 5,08	4,67	0,55	4,55	1,17	2,97
	30	- 4,93	4,58	0,78	4,44	1,38	2,92
21,5	360	- 4,85	4,68	0,88	4,52	1,48	2,93
	180	- 4,32	3,93	0,64	3,80	1,17	2,53
	60	- 4,53	4,40	0,77	4,26	1,35	2,74
	30	- 5,36	5,27	1,10	5,08	1,77	3,28
13,4	360	- 0,93	0,62	0,29	0,58	0,37	0,52
	180	- 1,09	0,71	0,32	0,66	0,42	0,60
	60	- 0,11	- 0,17	0,06	-0,18	0,04	0,09
	30	- 1,16	0,55	0,12	0,52	0,20	0,57

Parametry barwy w układzie CIE Lab L, a, b, c i H charakteryzujące barwioną tkaninę wzorcową:

$$L=52,83 \ a=46,83 \ b=-6,79 \ c=47,32 \ H=351,75$$

Wartości oznaczone symbolami dL, da i db są trzema składowymi opisującymi różnicę barwy badanej tkaniny w stosunku do tkaniny wzorcowej, mianowicie:

dL - charakteryzuje różnicę jasności,

da- różnice parametru barwy na osi barw od zielonej (wartość ujemna) do czerwonej (wartość dodatnia),

db - różnice parametru barwy od niebieskiej (wartość ujemna) do żółtej (wartość dodatnia).

Wszystkie wybarwione tkaniny merceryzowane w roztworze ługu sodowego o stężeniu 21,5 °- 32,6 °Bé charakteryzują się większą intensywnością barwy w stosunku do wzorca. Duże różnice dotyczą jasności dL oraz parametru odcienia barwy na osi żółcień - błękit. Te dwa parametry powodują duże różnice w wartościach całkowitej różnicy barwy CMC DE, przy czym różnica w odcieniu jest stosunkowo niewielka.

Podsumowanie

Proces merceryzacji tkanin i dzianin zawierających włókna celulozowe prowadzi do modyfikacji tych włókien (zmiana kształtu przekroju poprzecznego, pęcznienie). Dobre rezultaty merceryzacji uzyskano dla stężenia ługu sodowego wynoszącego 21,5 °Bé (16%) i 27,5 °Bé (21%) w obecności zwilżaczy na bazie siarczanu alkilowego. Optymalne stężenie zwilżacza (30% suchej masy) określono na 5g/l. Dla materiałów o dużej hydrofilowości (odklejanych) można stosować niższe stężenia zwilżacza 3 g/l. Czas prowadzenia procesu merceryzacji 30 -180s. Odcisnięty na wałkach w merceryzarce ług sodowy można ponownie użyć w procesie (po kontroli jego stężenia). Po odjęciu znana część ługu zostaje na wyrobie, z którego jest usuwany przez wypłukiwanie. Istnieje określone problemu z ponownym jego zagospodarowaniem. W trakcie procesu merceryzacji wydzielą się znaczna ilość ciepła 420 kJ/kg włókna oraz zmniejsza się stężenie ługu sodowego. Proces merceryzacji włókien bawełnianych zwiększa stopień wyczerpywania barwników reaktywnych z kąpieli o 5-10%. Wpływ posiada również budowa cząsteczki barwnika. Jednocześnie następuje wzrost intensywności wybarwień o około 30-40%. Wybarwione, merceryzowane wyroby celulozowe wymagają prania. Odporności użytkowe wybarwień barwnikami reaktywnymi są porównywalne dla barwionych tkanin i dzianin merceryzowanych i niemerceryzowanych. W przypadku merceryzacji z naprężeniem uzyskuje się jedwabisty połysk wyrobów.

Literatura

1. J. Holme, Coloration of technical textiles, Handbook of Technical Textiles (Second Edition) 2016, 9.6.7.Mercerization
2. M. J. Khalife, Mercerization of Cotton Yarn Fibres. Optimization of Caustic Soda Concentration Degree Mercerization, Dyeability and Mechanical Properties, International Journal of Textile Science 2017, 6 (1): 15-19
3. A. K. Dua, Mercerization of Cotton, Indian Institute of Technology (II T) Delhi, askisdua@gmail.com
4. P. Kumar, Caustic mercerization and liquid ammonia mercerization on cotton fabric 2018.04.09
5. H. Nishimura, T. Okano, A. Sarko, Macromolecules 1991, 24, 759-770.
6. Praca zbiorowa, Wykończalnictwo Włókiennicze, 1987 s. 11-36 Wydawnictwo Przemysłu Lekkiego i Spożywczego.
7. Mazadul Hasan Shirhir, Mercerization, Engineering, Business, Lifestyle 2014.05.03.
8. NPTEL. Textile Engineering, Textile Chemical Processing, 2015.03.13., II T Delhi
9. Harry Mercer, Advances In the Ammonia Mercerization and Finishing In Denim 2015.03.21
10. Collins, Williams, Journal textile Eng., 1923, 14,287

Świat włókien luksusowych

Zenon Grabarczyk

Clarchem Polska Sp. z o.o.

Streszczenie

Referat ten jest kontynuacją ubiegłorocznego opracowania zatytułowanego „Włna lata świetności i zmierzch”, który kończył się stwierdzeniem „włna powoli przechodzi do grupy włókien luksusowych, gdzie ma już miejsce jedwab, kaszmir, moher itp”. Poniżej zostanie wyjaśniony termin „włókna luksusowe” i omówione właściwości, zastosowanie i pochodzenie tych włókien.

Abstract

The following article is a continuation of last year's titled "Wool of glorious years and twilight", which ended with the statement "the wool slowly goes to a group of luxury fibers, where silk, cashmere, mohair, etc. already takes place". In the following article, the term "luxury fibers" and the discussed properties, applications and origin of these fibers will be explained.

Luksus (łac. *luxus* – zbytek, nadmiar, przepych) – termin opisujący kategorię dóbr materialnych, bądź usług wyróżniających się wysoką ceną, wysoką jakością wykonania oraz trudną dostępnością dla odbiorcy. Produkty luksusowe są adresowane do wąskich grup społecznych, należą do produktów oraz usług ekskluzywnych. Słowo luksus pochodzi z łaciny (*luxus*) i oznacza „nadmiar, przepych”. Korzenie samego terminu mają pochodzenie indo-europejskie i określały „wypaczenie”. Początkowo termin odnosił się do zjawisk, które naruszały porządek, były odchyleniem od normy. Trudno więc szukać w nim jakichkolwiek konotacji pozytywnych.

Francuski pisarz - Jean de La Fontaine - określał luksusowym to, co nierozdzielnie wiąże się nie tylko z czystością, ale i delikatnością. Wraz z biegiem czasu i przemianami społeczno-gospodarczymi, etymologia słowa uległa zmianie. Słowo „luksus”, bądź „luksusowy” zaczęło utożsamiać z bardzo drogimi produktami.

Rzeczom luksusowym zaczęło nadawać znaczenie czegoś wartościowego, rzadkiego i drogiego. Używano go także w odniesieniu do stylu życia ich użytkowników, które mówiło o ich bogactwie, ostentacyjnym stylu życia oraz sile. Innymi wartościami, jakie zaczęło przypisywać dobrom luksusowym były uwodzenie oraz elitaryzm. Określenia te odnosiły się do wartości związanych z pozycją społeczną użytkownika i jego prestiżem. Ostatnią z wartości nadaną luksusowi jest hedonizm. Jean-Paul Sartre w swoim dziele *Byt i Nic* (1943) napisał: „Luksus nie stanowi o jakości obiektu, ale jakości posiadania”.^[1]

Współczesna definicja luksusu różni się od tradycyjnej koncepcji, stanowiąc historyczną ewolucję terminu.

„Tradycyjny luksus wyrażał się w wyjątkowym lub kunsztownym artystycznym wykonaniu i drogich materiałach. Trudno powiedzieć czym jest luksus w nowoczesnym znaczeniu tego słowa, zwłaszcza że luksus i nowoczesność nie idą z sobą w parze. Luksus jest elitarny i przypuszczalnie polega na pielęgnowaniu tradycji lub przynajmniej odwołaniu się do niej. Współczesna retoryka natomiast podpowiada, że nowoczesność jest egalitarna, demokratyczna i inkluzywna. Współczesny luksus polega na poszukiwaniu nowych, trudnych do wykonania rzeczy. Może chodzić o użycie większej liczby materiałów niż to konieczne, lub też o ukrycie szwów w garniturze

Synonimy słowa luksus (139) *bajeczność, barokowość, bizantyzm, bogactwo, cudowność, dworność, dworskość, dystynkcja, elegancja, fantastyczność, galanteria, gustowność, komfort, królewskość, nadzwyczajność, niebywałość, niepojętość, niepospolitość, niepowtarzalność, nieprzeciętność, niesamowitość, nietuzinkowość, niezwykłość, okazałość, osobliwość, pańskość, polor, pompa, ponadprzeciętność, przepych, reprezentacyjność, splendor,*

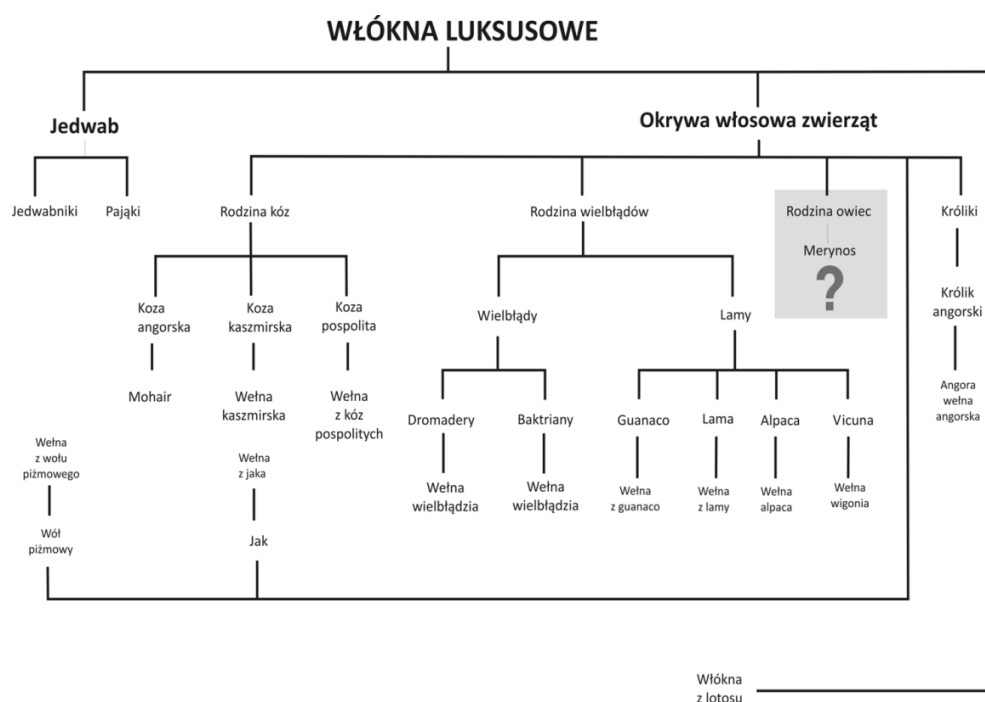
strojność, stylowość, szyk, szykowność, świetność, unikalność, unikatowość, wspaniałość, wybitność, wyjątkowość, wykuint, wykuintność, wyrafinowanie, wystawność, wytworność, zbytek, znakomitość, artystyczność, blichtr, feeria, majestatyczność, obfitość, odświętność, reprezentacja, rozmaitość, rozrzutność, sutość, szych, wygoda, wystawność życia, wyszukanie, zbyteczny wydatek, zbytowość, barwność, celebra, celebrazja, ceremonialność, doskonałość, dostojność, efektowność, estetyczność, górnołotność, górność, istotność, kwiecistość, malowniczość, namaszczenie, niebagatelność, niebłałość, nielichość, obrzędowość, patetyczność, patos, piękno, poczesność, podniosłość, pompatyczność, powaga, poważnie, prestiżowość, rewelacyjność, rytuał, solenność, śliczność, uroczysty charakter, uroczysty nastrój, urokliwość, ważność, wielkość, wydatność, wyniosłość, wzniosłość, zaszczytność, znaczość, znamienitość, asortyment, duży wybór, gama, las, masa, mnóstwo, ogromna liczba, paleta, szeroka gama, szeroka paleta, szeroki wachlarz, szeroki wybór, wybór, dary fortuny, dobrobyt, dostatek, majątność, pełna miska, reprezentatywność, spuścizna człowieka, suty, zamożność, zamożny, zasobność, zasobność portfela, zasobny, rzecz zbytowa, wydatek ponad stan, elitaryzm, elitarność, purytanizm.

Antonimy do słowa „luksus”: *bieda, brak środków do życia, nędza, niedostatek, nieza-
możność, ubóstwo, zubożenie, ascetyczność, asceza, skromność, dyskomfort, niewygoda.*

Co sprawia, że włókno jest luksusowe - jego miękkość, jego rzadkość, a co za tym idzie, jego cena, jego "wizerunek" (bez wątpienia konsekwencja dwóch poprzednich czynników)?

Żadne z włókien opisanych dalej nie jest produkowane w dużych ilościach. Całkowita roczna produkcja wszystkich luksusowych włókien opisanych tutaj, jest rzędu 150 000 ton jest nieistotna w porównaniu z całkowitą światową produkcją włókien tekstylnych, która wynosi około 90 000 000 ton. Produkcja czy zbiory tego rodzaju włókien są żmudne i pracochłonne. Pochodzą z odległych rejonów świata, do których dostęp i transport jest trudny, przez co ich ceny są wysokie lub bardzo wysokie. Niemniej jednak, ich delikatność, miękkość, ciepłochronność i przyjemny chwyt luksusowej odzieży i tkanin dekoracyjnych sprawia, że zapotrzebowanie na nie rośnie. Nie bez znaczenia jest fakt poszukiwania ciągle nowych surowców przez kreatorów mody i stwarzanie poczucia, że taki, a nie inny wyrób odzieżowy jest niezbędny do okazania przynależności do elity (finansowej).

Tak naprawdę luksusem jest to co społeczeństwo uznaje za luksus, dlatego warto wiedzieć, które to włókna są uznawane za luksusowe. Gdyby te włókna zniknęły, naraziłoby to wiele tysięcy ludzi w krajach rozwijających się na utratę dochodu, zagrażając w znaczący sposób ich finansowemu bezpieczeństwu.



MOHAIR

Mohair to wełna z kozy angorskiej (*Capra hircus aegagrus*). Nazwa mohair, pochodzi od arabskiego słowa Makhayar (Mukhayar lub Mukhaya), a angora od tureckiej prowincji Ankara (Angora lub Ancyra). Pomimo, że nazwy kozy i runa wywodzą się z języka tureckiego, powszechnie uważa się, że ojczyzną kozy są Himalaje (Azja Minor) lub wyżyny Tybetu.

Przez wieki moher był uważany za jedno z najbardziej luksusowych i najlepszej jakości z włókien dostępnych dla człowieka. Jest to długie, proste, gładkie i naturalnie błyszczące włókno, w przeważającej mierze w kolorze białym, które można barwić na głębokie, błyszczące kolory. Mohair charakteryzuje się wysokim trwałym połyskiem, elastycznością, sprężystością, odpornością na zabrudzenia, wytrzymałością, odpornością na ścieranie. Wyroby moherowe zapewniają wysoki komfort użytkowania (w tym wchłanianie wilgoci), posiadają przyjemny chwyt i nie spilśniają się. Niska palność oraz takie właściwości jak odporność i trwałość, sprawiają, że szczególnie nadaje się do tekstyliów domowych, takich jak tkaniny obiciowe, zasłony i dywany. Niska palność moheru sprawia, że jest on przydatny w kilku zastosowaniach. Limiting Oxygen Index (LOI) moheru wynosi około 24, przy 27 ogólnie uważane za minimum wymagane do zaliczenia testu palności (pionowy). Jedną z nielicznych wad wyrobów z moheru to skłonność do mechacenia się.



Produkcja wyrobów moherowych rozwinęła się w Azji Mniejszej w Turcji. Pierwsze kozy angora, które opuściły Turcję, zawędrowały do Afryki Południowej w 1838 r., gdzie znalazły doskonałe warunki egzystencji. Do USA dotarły w 1849 r. Angory zostały sprowadzone do Australii w latach 50 XX wieku, ale dopiero około 1970 zostały docenione przez hodowców australijskich. Dziś moher jest produkowany głównie w RPA, USA (Teksas), ale także w Turcji, Argentynie, Lesotho, Australii i Nowej Zelandii.

Kozy angora mogą przetrwać ekstremalne temperatury, ale są bardzo wrażliwe na zimno po ścinaniu runa, szczególnie na połączenie zimna, wiatru lub deszczu. Mohair rośnie około 20-25 mm długości na miesiąc (to jest 240-300 mm na rok), bez względu na wiek. Kozy Angory są zwykle strzyżone co sześć miesięcy w RPA i USA oraz raz w roku w Turcji i Lesotho.

Średnica włókna moherowego waha się od 24 do 60 mikronów, w zależności od wieku zwierzęcia, z którego jest pobierana. Wełna młodych zwierząt, tzw. Kid Mohair, jest stosowana do produktów o wyższej jakości (odzież i peruki), podczas gdy ze starszych zwierząt, wełnę grubszą i bardziej odporną, używa się do dywanów i tkanin dekoracyjnych i tapicerskich.

Rocznie z kozy Angora pobiera się około 5 kilogramów surowca o znacznie niższej wartości tłuszczopotu bo 4 – 6%.

Barwienie i wykończenie stanowią kluczowe etapy w produkcji wyrobów z moheru. Produktów o wyjątkowej jakości i wyglądzie oznaczonych etykietą "Mohair". Barwienie prowadzi się barwnikami kwasowymi lub metalokompleksowymi podobnie jak wełnę. Ogólnie rzecz biorąc sposób prowadzenie barwienia i wykończenia moheru i wełny jest prawie identyczny i odbywa się na podobnych maszynach.

Bardzo rzadko można znaleźć czysty moher w przędzach i tkaninach. Jest głównie wykorzystywany w mieszankach z wełną, co oznacza, że barwienie i wykończenie musi odbywać się na maszynach i w warunkach dostosowanych do obu włókien.

Istnieje obszerna literatura na temat barwienia i wykańczania wełny, większość z niej dużym stopniu dotyczy również moheru. Jednak literatura oparta na podstawie specjalistycznej wiedzy o warunkach i procedurach wymaganych do barwienia i wykończenia moherowych produktów, prawie nie istnieje. Wydaje się, że taka wiedza jest dobrze utrzymanym sekretem lub publikacje na ten temat są istotne dla bardzo małej grupy odbiorców.

Generalnie, warunki (temperatura i czas) stosowane w barwieniu i wykończeniu moheru są łagodniejsze niż w przypadku wełny, częściowo ze względu na potrzebę zachowania blasku moheru a częściowo ze względu na fakt, że moher jest bardziej wrażliwy na obróbkę moką niż wełna. Jest zatem powszechnie stosowane barwienie w temperaturze poniżej wrzenia, najlepiej poniżej 90°C, albo w krótkim czasie w wyższej temperaturze. Stosuje się także środki chemiczne eliminujące lub ograniczające możliwość uszkodzenia włókna w trakcie obróbki.

KASZMIR

Kaszmir to okrywa puchowa produkowana przez kozy kaszmirskie hodowane w Chinach, Indiach, Afganistanie, Iranie, Iraku i Mongolii. Ponad 60% produkcji kaszmiru pochodzi z Chin, 20% z Mongolii, 15% z Iranu i Afganistanu. Roczna światowa produkcja surowego kaszmiru wynosi 12 tys. ton.

Okrywa włosowa składa się z dwu warstw. Włos zewnętrzny jest długi (ok. 15 cm), mocny, szorstki, posiada rdzeń. Włosy te są raczej bezużyteczne. Włosy puchowe są krótsze, miękkie, bezrdzeniowe. Późną wiosną puch jest zrzucany przez zwierzęta (linienie) i to wtedy pozyskuje się go przez wyczesywanie. Średnia wydajność puchu od kozy wynosi 130 g (od 80 g do 250 g). W krajach rozwiniętych, gdzie robocizna jest droga, wykonywana jest strzyżka kóz. Powoduje to jednak konieczność oddzielenia włosów ościstych od puchowych.

Średnica włosa wynosi od 14 do 20 μm , a długość ok. 6 cm (od 3 do 9 cm). Włosy puchowe kóz kaszmirskich są krótsze niż mohair lub wełna owcza. Powoduje to, że przędza z kaszmiru jest mniej trwała i słabsza niż z innych wełen. Wady włosów puchowych to włos zbyt krótki oraz występowanie w białym puchu włosów kolorowych lub ościstych.

Kaszmir jest jednym z najbardziej luksusowych, lekkich i miękkich włókien tekstylnych. Charakteryzuje się on dużą delikatnością i wytrzymałością, posiada białą, szarawą lub jasnobrunatną barwę. Cienkie włókna zapewniają wyjątkową puszystość. Naturalne kolory to szary, brązowy lub biały. Z wełny kaszmirskiej produkuje się wysokogatunkowe szale i chusty oraz używa przy produkcji wartościowych tkanin i dzianin. Dodanie nawet małej ilości wełny kaszmirskiej do mieszanek wełnianych lub jedwabiu zapewnia miękkość i delikatność oraz zwiększa wytrzymałość wyrobu.



„Paszmina (Pashmina)”

W Azji Południowej, kaszmir nazywany jest paszminą. Pashmina to słowo perskiego pochodzenia – „pashm” oznacza wełnę.

Właściwości włosa kóz z wysokich Himalajów odkryli tkacze z Azji Środkowej, którzy poprzez góry przybyli do Kaszmiru. W regionie Kaszmiru w XIV wieku rozwinął się przemysł produkujący szale z koziego włosa importowanego z Tybetu. W czasach kampanii Napoleona

w Oriencie (1799-1802) szale te zostały sprowadzone do Paryża, a ponieważ były wyprodukowane w Kaszmirze, zapoczątkowały w Europie modę na szale z wełny o nazwie kaszmir.

Szale „Pashmina” wyprodukowane w Kaszmirze to wyroby tkane na ręcznych krosnach. Przędza do nich ze względu na swoją delikatność też jest ręcznie przędzona i skręcana z cienkiego włókna kaszmirowego, które zostało zebrane z ziemi i krzewów. Produkcją tych delikatnych i miękkich wyrobów zajmują się od wielu pokoleń całe rodziny dla których wyrób szali jest głównym źródłem utrzymania.

Szale są bardzo drogie, nawet według standardów kaszmirowych. W Indiach cena oryginalnej Pashminy to około 200\$ a w Europie i rynku amerykańskim jest znacznie wyższa. Ze względu na wysoką cenę szale „Pashmina” są podrabiane i pochodzą z obszarów innych niż Kaszmir. Często zawierają oprócz kaszmiru jedwab lub wełnę owczą. Ponieważ pashmina i kaszmir są synonimami, doprowadziło to do pewnego zamieszania na rynku. Jednak szal z kaszmiru lub pashminy nie jest zawsze jest „Pashminą”.



CASHGORA

Cashgora to nazwa nadana włóknom otrzymanym z krzyżówki kozy angora (moher) z innym rodzajem kozy. Jaki rodzaj kozy został użyty do krzyżowania jest trudne do stwierdzenia ponieważ wymienione są w literaturze następujące: dzikie kozy z Nowej Zelandii, Anglo-Nubiany i kozy mleczne.

Nie jest zatem zaskakujące, że włókno ma mieszaną reputację w branży, ponieważ przy tak zróżnicowanych rodzicach własności wełny raczej nie będą stałe. Cashgora wzbudziła znaczne zainteresowanie w branży w drugiej połowie lat 80.

Cashgora używana jest w wielu artykułach odzieżowych (lekkie kombinezony i kurtki, płaszcze, szaliki,); bardziej nadaje się do tkania niż do dziania (wyjątkiem bielizny i skarpetek).

Początkowy entuzjazm rynku dla nowego włókna nie został utrzymany; podczas gdy w 1990 r. globalna produkcja została oszacowana na 200 ton, to w 2000 r. na 60 ton.



Włna wielbłądzia

Wielbłądy należą do rodziny wielbłądowatych (Camelidae), która obejmuje współcześnie żyjące gatunki zgrupowane w rodzajach:

- wielbłąd (Camelus):
 - wielbłąd dwugarbny (*Camelus bactrianus*) określany jako wielbłąd azjatycki lub środkowoazjatycki, żyje głównie w północnych Chinach i Mongolii, na obszarach graniczących z pustynią Gobi i w niewielkim stopniu w innych częściach Azji;
 - wielbłąd jednogarbny (*Camelus dromedarius*) określany również jako syryjski, europejski lub "arabski". Hodowany głównie w Arabii, północnych Indiach i basenie Morza Śródziemnego;
- Lama – lamy:
 - Lama guanicoë – gwanako andyjskie, gwanako pochodząca od gwanako andyjskiego, udomowiona Lama glama – lama andyjsk;
- wikunia (Vicugna):
 - wikunia andyjska (*Vicugna vicugna*) pochodząca od wikunii,
 - udomowiona *Vicugna pacos* – alpaka wcześniej klasyfikowana w rodzaju Lama.



Wełna wielbłądzia praktycznie w całości pochodzi od wielbłąda dwugarbnego (Baktria-na), który występuje głównie w Mongolii i północnych Chinach, na obszarach graniczących z pustynią Gobi, gdzie wielbłąd żeruje na gorzkiej roślinności odrzuconej przez inne gatunki. Również chętnie pije wodę ze słonych jezior .

Podobnie jak w przypadku innych zwierząt, które wytwarzają włókna tekstylne, z godnymi uwagi wyjątkami owiec, alpaki i kozy angory, wielbłąd posiada dwa rodzaje włosów. Zewnętrzna powłoka ochronna z grubej (ochronnej) sierści i izolujący podszerstek cienkich włosów lub puch. Puch produkowany jest przez wielbłądy żyjące w cieplejszych warunkach, w pustynnych obszarach, których sierść jest grubsza i rzadsza niż tych z obszarów o umiarkowanym klimacie.

Wielbłądy są również hodowane w Tybecie, Afganistanie, Iranie, Rosji, Nowej Zelandii i Australii. Wielbłąd dwugarbny, oprócz tego, że jest źródłem włókien tekstylnych, jest używany jako środek transportu dla ludzi i towarów, czasami dla sportu.

Światowa produkcja pod koniec XX wieku, udokumentowana, wynosiła 4500 ton wełny surowej. Dzisiejsze szacunki mówią o 3500 ton z tendencją zniżkową ponieważ w Mongolii w przewożeniu towarów, wielbłądy baktryjskie są zastępowane przez transport samochodowy.

Produkcja wełny wielbłądziej jest równomiernie podzielona między Chiny (Mongolia Wewnętrzna, Xinjiang, Gansu i Ningzia) i Mongolię. Barwa włókien wielbłądzich przybiera całą gamę odcieni, od blado czerwonego do jasnobrązowego. Najbardziej cenione jest białe runo, ale jest ono niezmiernie rzadkie.



Tkaniny z wełny wielbłądziej, jak i dzianiny, są dobrze znane z komfortu termicznego jakiego zapewniają oraz z wytrzymałości mechanicznej. Są używane do produkcji wysokiej jakości odzieży damskiej i męskiej.

Wysokiej jakości materiały wełny z wielbłąda są bardzo poszukiwane, ale drogie, i dlatego często włókno miesza się z wełną owczą. W mieszkankach z wełną, są używane w szczególności na męskie i damskie płaszcze, kurtki, bluzery, spodnice, wyroby pończosznicze, swetry, rękawiczki, apaszki, szaliki i czapki, szlafroki a także wysokiej jakości koce.

Produkty zawierające wełnę wielbłądzia powinny być prane chemicznie lub ręcznie. Długie i szorstkie włosy zewnętrzne, po wyczesaniu są przerabiane systemem czesankowym i stosowane w wyrobie tkanin namiotowych, dywanów i ciepłych, nieprzemakalnych płaszczy.



GWANAKO ANDYJSKIE, GUANAKO

Około 2 miliony lat temu guanako (rodzaj: *Lama hunchus* lub częściej *Lama guanicoe*), dziki (obecnie częściowo udomowiony) członek rodziny amerykańskich wielbłądowatych, po raz pierwszy pojawiło się w paleontologicznym rejestrze, ewoluując w Ameryce Południowej od Hemiauchenia. Guanako jest większy niż alpaka i vicuña, ale mniejszy niż lama, i jest bardzo bojaźliwym zwierzęciem.

Guanako stanowiło ważne źródło mięsa a jego runo było używane przez tysiące lat do wytwarzania tekstyliów przez kultury prekolumbijskie. W Imperium Inków wełna z guanako zarezerwowana była dla ubrań panujących rodzin.

Na początku lat trzydziestych XX wieku, we wschodniej Ameryce Południowej było około 30-35 milionów guanako, swobodnie wędrujących po kontynencie południowoamerykańskim. Ich liczba drastycznie spadła z powodu nadmiernych polowań, konkurencji na pastwiskach zwierząt gospodarskich z Europy. Jest rdzenna dla Patagonii, zarówno w Argentynie, jak i Chile. Szacuje się, że w ostatnim czasie na świecie było ponad 650 000 zwierząt (w tym około 500 000 w Argentynie, 90 000 w Peru i 70 000 w Chile). Głównie w małych stadach w Patagonii i na wyspie Tierra del Fuego. Około 1% wyhodowanych w niewoli Guanaco, znanych również jako Huanaco w Peru, może przetrwać na prawie każdej wysokości (na Tierra del Fuego do 4500 m nad poziomem morza), wzdłuż Andów w północnym Chile, Peru i Argentynie oraz w prawie każdym klimacie od półpustynnego do bardzo zimnego, na ośnieżonych lodowcach.



Włókna z guanaco są stosowane (podobnie jak z wigonii) do wytworzenia luksusowych tkanin, dostarczanych ekskluzywnym firmom krawieckim, w których cena garnituru w detalu może wynosić 10 000 USD. Jest ono mniej rozpowszechnione w branży dziewiarskiej, chociaż dodaje się do 20% guanaco do wełny merynosowej przeznaczonej na modne swetry i inne dziane wyroby. Z wytworzonej z niej czesankowej przędzy, w różnych mieszankach z wełną Merino lub z kaszmiem powstają tkaniny dla ekskluzywnych firm krawieckich z Londynu, Mediolanu i Tokio, produkujących odzież dla biznesu. Niezwykle popularne są tkaniny sukienkowe zawierające włókna z guanaco obok jedwabiu i kaszmiru. Każda sztuka takiej odzieży jest indywidualnie certyfikowana.

LAMA

Lama (*Lama glama*) jest podobnej do budowy alpaki, ale jest większa, i waży około 110 kg. Te zwierzęta są genetycznie bardzo blisko i mogą krzyżować się, aby produkować "muły", huarizo i misti. Podobnie jak alpaki, są one udomowione i prawdopodobnie było tak już 6000 lat temu. Są głównym środkiem transportu na obszarach górskich Boliwii i Peru. Cenione są za ich mięso, skóry, włosy i suszone łajno używane jako paliwo.

Runo chociaż zazwyczaj białe, to może być brązowe, szare lub czarne. Runo może być jednokolorowe lub zmieszane. Powszechne jest nadal ręczne ścinanie runa. Wzrost włosów wynosi zwykle od 70 do 100 mm na rok, a włókna ważą 2-5 kg. Zwierzęta są zwykle strzyżone co dwa lata.

Zakres długości włókien od 80 do 250 mm, a średnice włókien mieszczą się w zakresie 19-38 mm. Średnie ceny niepranego runa w 2000 r. wynosiły 2-4 USD.

Boliwia jest głównym krajem produkującym włókna z lamy. Stosuje się je samodzielnie lub w mieszankach, do dzianin i odzieży wierzchniej. Włosie ochronne stosuje się do lin, plecionek, dywanów i grubej odzieży.



ALPAKA

Alpaka (*Lama pacos*) została oswojona na płaskowyżu Południowo Amerykańskim około 6000 lata temu dla ich mięsa i włókien. Dorosłe alpaki ważą około 65 do 80 kg i osiągają wysokość 90 cm. Żyją do 20 lat i są produktywne w ciągu 10 lat. W przeciwieństwie do większości innych ssaków, z których uzyskuje się luksusowe włókna, tak jak koza angora i oczywiście owce, alpaka ma kompletne runo i nie produkuje włosów ochronnych oraz puchowych.

Siedliskiem alpak jest andyjski płaskowyż o wysokości od 3000 do 5000 metrów, w którym temperatura waha się od - 25°C w nocy do +18 C w ciągu dnia. Z obecnej populacji około 4 milionów alpak około 80% są w Peru. Całkowita roczna produkcja wynosi od 4000 do 5000 ton niepranego włókna. Włókna z alpak są zdecydowanie najważniejszymi z włókien Camelidów, zarówno pod względem ilości, jak i wartości. Populacje w nowych krajach hodowli, w USA a zwłaszcza w Australii, rozwijają się powoli.

Wyczeski, przędza, tkaniny i dzianiny są eksportowane z Peru, ale nie w postaci włókna. Produkty te są eksportowane do różnych krajów. Głównymi rynkami eksportowymi były Chiny, Włochy, Wielka Brytania, Niemcy i Szwajcaria. Łączna wartość FOB tego eksportu wyniosła 63,4 mln USD, 5754 ton wagi plus 34 400 m² tkaniny.

Główne zastosowania włókien z alpak to dzianiny i lekkie tkaniny. W największym stopniu rynkami konsumenckimi są Stany Zjednoczone, Japonia i Włochy, ale także ostatnio Hiszpania, Boliwia, Kolumbia i Wielka Brytania importując znaczne ilości tkanin, a Australia i Argentyna znaczne ilości dzianin.



VICUNA (WIGONIA)

Wigonia jest najmniejszym z dzikich południowoamerykańskich wielbłądowatych. Żyje na równinach, obszarach trawiastych i górskich w Andach, na wysokości 4000 - 5500 m. Vicuna jest najcenniejszym na świecie naturalnym włóknem i produkowane z niej tkaniny osiągają cenę nawet 3000 USD/m. Włókna Vicuna są niezwykle ciepłochronne i są prawdopodobnie najdelikatniejszym ze wszystkich włókien zwierzęcych. Średnica włókien vicuny wynosi tylko 6-14 μm .

W przeszłości ogromne zapotrzebowanie komercyjne na włókno Vicuni i nieograniczone polowania spowodowało, że gatunek niemal wyginął i został uznany za gatunek zagrożony. W połowie lat 70. XX wieku nastąpił zakaz handlu włóknem na całym świecie. Wysiłki konserwatorskie Peru, Argentyny, Chile a w mniejszym stopniu Boliwii doprowadziły do powrotu stad wigonii. Jak wzrosła liczba wigonii, wszystkie cztery kraje złagodziły prawa i wprowadzono zrównoważoną sprzedaż. Peru wprowadziło w celu ochrony sprawdzalny system etykietowania, który pokazuje, że ubranie zostało stworzone poprzez sankcjonowane przez rząd "Chacu".

Chacu jest terminem Inków dla tradycji rytualnej gdzie zwierzęta są schwytane i pozbawione włosów, a następnie uwolnione. Są one oznaczone, aby upewnić się, że nie są omyłkowo ponownie strzyżone. Przez kolejne dwa lata włosów nie należy strzyć. Wełna jest bardzo wrażliwa na chemikalia i dlatego pozostawia się ją w naturalnym kolorze w odcieniu miodu i złota.



ANGORA

Głównym kierunkiem użytkowania królików angorskich, jest produkcja wełny. Poza wełną, hodowca od tej rasy królików otrzymuje także skórki oraz mięso, lecz są to wyłącznie produkty uboczne. Okrywa wełniasta pokrywa całe ciało królika angorskiego z wyjątkiem przedniej części głowy, uszu oraz spodniej powierzchni przedramienia, podudzia oraz stóp, które to są porośnięte krótką sierścią. Wełna królików angorskich jest doskonałym surowcem włókienniczym. Jest ona piękna, trwała w noszeniu, bardzo ciepła oraz wygodna i praktyczna. Można ją także prać. Wełna angorska w przemyśle jest używana jako domieszka do innych włókien. Najczęściej wełna angorska jest przędzona z wełną owczą. W tej mieszance spełnia ona rolę surowca uszlachetniającego, nadając dodatkowe dodatnie cechy gotowemu już produktowi np. tkaninom czy włóczce. Wełnę tą można barwić na dowolne barwy. Wełna angorska nadaje się idealnie na wyroby dziane, jak swetry, berety, szale, rękawiczki zimowe, ubiory dziecięce, skarpetki, kombinezony lotnicze, itp. Z 1 kilograma wełny angorskiej uzyskujemy 100 000 metrów bieżących prze-

dzy, które ważą około 900 g. Z takiej ilości przędzy można utkać około 2,5 m² tkaniny wełnianej. Na jedną parę rękawiczek jest potrzebne od 35 do 50 g przędzy angorskiej, na skarpetki od 40 do 85 g, na chustkę kobiecą od 200 do 250 g, zaś na sweter od 200 do 400 g.

Dorosły królik rasy angorskiej daje w ciągu roku od 150 do 360g wełny. Czasami zdarza się, że można uzyskać nawet 500g wełny, od jednego królika angorskiego.

Chiny obecnie dominują w światowej produkcji angory i odpowiadają za ponad 80% globalnej produkcji 3000 ton. W Europie hodowla królików angorskich to domena Francji.



PIŻMOWÓŁ, WÓŁ PIŻMOWY (*Ovibos moschatus*)

Qiviut jest to chyba najmniej znana wełna na świecie. I nic dziwnego, bo pochodzi ona głównie z niektórych obszarów na Alasce oraz z Grenlandii, a „produkują” ją woły piżmowe.

Woły piżmowe są ciekawymi zwierzętami, bo ani nie są podobne do wołów, ani nie wytwarzają piżma. Najbardziej przypominają bizona albo owcę z grubą warstwą wełny na grzbiecie.

Woły piżmowe żyją na obszarach należących do Arktyki, od Alaski po Kanadę i Grenlandię. Przez wieki zwierzęta te były ofiarami myśliwych, którzy doprowadzili niemal do całkowitego wytrzebienia tego gatunku. Na początku lat 30. ubiegłego wieku woły piżmowe żyły jeszcze w większych ilościach na Grenlandii, skąd sprowadzono je na Alaskę w celu realizacji programu ich udomowienia. Program jednak przerwano, nie osiągając celu, a pozostałe zwierzęta zdziczały na wyspie Nunivak na Morzu Beringa.

W 1954 roku antropolog John J. Teal Jr. rozpoczął badania mające na celu określenie możliwości udomowienia wołów piżmowych, aby hodować je dla cennej wełny qiviut. W 1964 roku otrzymał pozwolenie na przewiezienie na Alaskę 33 cielaków z wyspy Nunivak. W następnych latach opracował procedury hodowli wołów. Na farmie dorosły osobnik osiąga wagę 300-400 kg. Na wiosnę każda krowa rodzi cielaczka ważącego około 10 kg, który zostaje z matką przez 2-3 miesiące. Pod koniec wiosny następuje strzyżenie wołów. Każde zwierzę daje rocznie 2-3 kg wełny.

Qiviut jest wełną lekką, miękką i najcieplejszą ze wszystkich znanych na świecie, bo przecież woły piżmowe żyją w warunkach, w których temperatura spada aż do -50 stopni. Ubrania z niej nie filcuja się i nie kosmacą.

Woły piżmowe żyją, oczywiście, nadal w Grenlandii, na dziko, w małych stadach. Strzyżenie się je raz do roku, otrzymując z każdego zwierzęcia 2,5-3,5 kg wełny, która po wstępnym oczyszczeniu wysyłana jest do Wielkiej Brytanii, gdzie przygotowuje się ją do procesu przędzenia odbywającego się w Danii. Ceny są wyższe od cen kaszmiru. 100 g qiviutu w naturalnym kolorze kosztuje nieco ponad 100 euro, a barwionego (6 kolorów) 120 euro za 100 g.



JAK ZWYCZAJNY dawniej JAK (*Bos grunniens*)

Jak zwyczajny dawniej: jak (*Bos grunniens*) – gatunek dużego ssaka z rodziny wołowatych (Bovidae), rzędu parzystokopytnych. Występuje w Tybecie, Indiach i Chinach, gdzie żyje zarówno w stanie dzikim, jak i udomowionym. Udomowione jaki są zwierzętami jucznymi, poza tym dają mleko i wełnę. Jaki zwyczajne są przeżuwaczami, żyją samotnie lub w niewielkich stadach, w stanie dzikim na wysokościach do 6 tys. m n.p.m. Stada zazwyczaj składają się z samic z młodymi. Samce dołączają do nich w okresie rui. Stare samce żyją oddzielnie. Samice opiekują się potomstwem przez rok. Potomstwo pełną dorosłość osiąga po 6-8 latach. Zwierzęta mogą dożyć kilkudziesięciu lat. Znoszą niekorzystne warunki otoczenia, takie jak: niedobór paszy na wysoczyznach górskich, niedostatek tlenu i niskie temperatury – średnia wynosi tam ok. 0 °C, zimą temperatury spadają niekiedy nawet do –50 °C.

Szacuje się, że światowa populacja jaków liczy około 15 000 osobników (1995), z czego w Tybetańskim Regionie Autonomicznym żyje około 8000-8500 dzikich jaków.

Jaki produkują dwa rodzaje włókien: szorstkie włosy zewnętrzne i cienkie włókno w głębi, które rośnie przed nadejściem zimy jako dodatkowa ochrona dla jaków przed zimnem. Włókna puchowe były zrzucane wczesnym latem, gdyby je nie zebrano. Od lat 70. XX wieku wełna z jaków była szeroko stosowana przez przemysł tekstylny jako alternatywa dla innych cienkich włókien zwierzęcych. Tkanina wykonana z puchu ma lepszy połysk niż wełna i dobrze się układa. Zapewnia wysoki stopień izolacji cieplnej. Dochód, jaki pasterz otrzymuje z włókien jaka, jest obecnie niewielki w stosunku do dochodu, jaki można uzyskać z mleka i mięsa. Niemniej jednak, ekonomiczna wartość puchu prowadzi do rozważenia rozwijających się odmian jaków o ulepszonej produkcji włókien.



WŁÓKNA Z LOTOSU

Kwiat lotosu (*Nelumbo nucifera*) to tradycyjna roślina pochodząca z Azji. Pełni ona rolę świętego symbolu zarówno wśród wyznawców Buddyzmu, jak i Hinduizmu. Czczony ze względu na jego piękno, które powstaje na błotnej ziemi. Lotos jest popularną rośliną w aranżacjach ogrodowych, ozdobą oczek wodnych i może być hodowany z nasion. Włókna lotosu mogą być

także używane do wytwarzania przędzy, a ta z kolei do tkania materiału. Tkanina z lotosu jest bardzo rzadka, droga a wytworzenie jej wymaga wielu godzin precyzyjnej pracy. Korzenie lotosu są nacinane w celu wydobycia z ich wnętrza delikatnych włókien, które wyglądają jak jedwabna przędza pajęcza. Z jednej łodygi otrzymuje się ok. 20 – 30 włókien. Są one myte i suszone, a następnie tkane ręcznie. Niecały metr tkaniny otrzymuje się poprzez ręczne splecenie włókien pochodzących z ok. 32000 korzeni lotosów, a 100 metrową belę materiału wykonuje się przez ok 1,5 miesiąca.

Tkaninę z kwiatów lotosu wytwarza się tylko w jednym miejscu na świecie – w wiosce Kyaing Kan w Myanmar, w państwie znanym wcześniej pod nazwą Birma. Historycy zajmujący się tkaninami uważają, że proces wytwarzania tej tkaniny rozpoczął się tam w roku 1910. kiedy mieszkanka wsi Daw Sa Oo chciała zrobić komplet szat dla mnichów z pobliskiego sanktuarium. Użyła do tego właśnie włókien z korzeni lotosu.

W latach dwudziestych XX wieku japońscy projektanci mody chcieli skomercjalizować produkcję tkaniny z lotosu i wykorzystywać ją w swoich projektach. Ale społeczeństwo zastanawiało się, czy oby użycie w tym celu tkaniny o tak ogromnym znaczeniu religijnym jest odpowiednie. Niektórzy przedsiębiorcy założyli warsztaty zajmujące się wytwarzaniem tego materiału na potrzeby zagranicznych klientów, jednak ze względu na niskie zapotrzebowanie w Japonii, tkanina z lotosu pozostała rzadkim, wykonywanym ręcznie produktem





Przemysł włókienniczy od zawsze wykorzystywał wełnę, do produkcji odzieży. Dzisiaj jest jej coraz mniej i sędzę, że potrzeba kilka dziesiątków lat, aby dołączyła do grupy włókien dzisiaj omawianych. Jeżeli tendencja się nie zmieni to produkcja wełny będzie coraz mniej opłacalna a cena będzie rosła. Zakup garnituru z dobrej gatunkowo wełny to jest wydatek kilku tysięcy złotych, a z włókien luksusowych kilkanaście tysięcy euro. Ile osób będzie na to stać?

Następne dziesięciolecie to era poliestru.

Literatura:

1. Tadeusz Żyliński - Nauka o włóknie. WPL, Warszawa 1958.
2. Grycewicz H. Staniszkis O. – Wełna. PWRiL Warszawa 1959
3. David M Lewis – Wool Dyeing, SDC 1992
4. N. A. G. Johnson, I. Russell - Advances in Wool Technology, Woodhead Publishing in Textiles 2009
5. W. S. Simpson and G. H. Crawshaw - Wool Science and Technology, Woodhead Publishing in Textiles 2002.
6. David M. Lewis and John A. Rippon - Coloration of Wool and other Keratin Fibres, SDC 2013
7. David John Cottle - The International Sheep and Wool Handbook, Nottingham University Press
8. Robert R Franck - Silk, mohair, cashmere and other luxury fibres - Woodhead Publishing in Textiles 2001.
9. Subramanian Senthilkannan Muthu - Sustainability in the Textil Industry - Springer Nature Singapore Pte Ltd. 2017
10. Miguel Angel Gardetti, Subramanian Senthilkannan Muthu - Handbook of Sustainable Luxury Textiles and Fashion - Springer Science+Business Media Singapore 2016
11. Xungai Wang, Lijing Wang and Xiu Liu - The Quality and Processing Performance of Alpaca Fibres - RIRDC Publication No 03/128 2003

Wpływ grup funkcyjnych w barwniku na jego właściwości w procesie barwienia materiałów włókienniczych

Bogumił Gajdzicki,

Instytut Włókiennictwa,

Stowarzyszenie Polskich Chemików Kolorystów,

Streszczenie

W opracowaniu przedstawiono podstawowe wiadomości dotyczące właściwości barwiących włókien wełny i poliamidu. Podano krótką charakterystykę grupy barwników metalokompleksowych typu 1:2, które mimo obecności metalu w cząsteczce barwnika stosowane są nadal do barwienia wszędzie tam gdzie wymagane są wysokie odporności wybarwienia na czynniki mikre i światło. Scharakteryzowano podstawowe układy reaktywne najczęściej występujące w barwnikach stosowanych do barwienia włókien wełny i poliamidu. W dalszej części opracowania przedstawiono wybrane wyniki prac dotyczące oceny wyczerpania z kąpieli i przereagowania czterech barwników o tym samym chromoforze a różniącym się układem reaktywnym; dichlorotrójazyńlowym, monochlorotrójazyńlowym i monochlorotrójazyńlowym i winylosulfonylowym. Stopień przereagowania barwnika z włóknem wełnianym, poliamidowym i celulozowym oceniano wykonując ekstrakcję barwnika, który nie przereagował z włóknem w wodnym roztworze mocznika. Celem wykonanych eksperymentów nie była optymalizacja procesu barwienia ale ocena zmian właściwości barwnika związana z wykorzystaniem różnych układów reaktywnych.

Abstract

The paper presents basic information about dyeing properties of wool and polyamide fibers. A short characteristic of a 1: 2 metal complex dyes is given, which despite the presence of metal in the dye molecule but still used for coloring wherever high color fastness to wash and light is required. The basic reactive systems most often found in dyes used for dyeing wool and polyamide fibers have been characterized. In the further part of the study, selected results of the work on the assessment of exhaustion and reaction of four dyes with the same chromophore and a different reactive system were presented; dichlorotrotriazinyl, monochlorotriazinyl, monochlorotriazinyl and vinylsulfonyl. The degree of fixation of the dye with wool, polyamide and cellulose fiber was evaluated by extracting a dye which had not reacted with the fiber in an aqueous urea solution. The aim of the experiments was not to optimize the dyeing process, but to evaluate changes in dye properties related to the use of different reactive groups.

Wstęp

Włókno poliamidowe, tak jak i wełna nie należą obecnie do surowców szczególnie popularnych w przemyśle włókienniczym. Wełna raczej należy do włókien luksusowych. Jej zastosowanie w produkcji odzieży plasuje się na niewielkim poziomie, bez większych szans na wzrost. Podobnie sprawa wygląda z włóknem poliamidowym, którego zastosowanie ukierunkowuje się na korzyść wyrobów technicznych a znacznie mniejsze znaczenie mają wyroby odzieżowe. W drugiej dekadzie obecnego stulecia produkcja poliamidu wynosi średnio 9,3% w ogólnej masie stosowanych włókien i jest to niewiele w porównaniu z włóknem poliestrowym, produkowanym w tym okresie w ilości 86,2% [FOCUS: Polyamide dyeing and finishing developments. Polyamide Fibre Developments]. Jak podaje Tecnon OrbiChem razem włókien poliamidowych ciągłych i ciętych tonażowo wytwarza się 3,7 miliona ton i szacuje się wzrost tej produkcji do roku 2020 do poziomu 4,4 miliona ton.

Włókna poliamidowe mają głównie zastosowanie w produkcji dywanów – ok. 80% ich produkcji, gdzie podkreślana jest ich znaczna wytrzymałość mechaniczna. Ta cecha włókien decyduje, że wykorzystuje się je do wytwarzania kordów w oponach i poduszek powietrznych w samochodach. O ile produkcja poliamidu 6 nieznacznie rośnie to wytwarzanie włókien z poliamidu 6,6 jest na tym samym poziomie.

Do roku 1995 globalny handel produktami włókienniczymi i odzieżowymi zarządzany był przez Światową Organizację Handlu WTO. Od 2005 roku w związku z globalizacją handlu zaprzestano stosowania ograniczeń w handlu tekstyliami, co obserwujemy również w naszych sklepach z tekstyliami, gdzie dominują produkty wykonane z tkanin wytworzonych w krajach azjatyckich.

W zakresie obrotu wyrobami włókienniczymi i odzieżowymi obecnie obowiązuje europejska dyrektywa EC Directive 2008/121/CE dotycząca oznaczenia składu surowcowego znajdujących się na rynku europejskim wyrobów włókienniczych. Innym dokumentem unijnym są dwie dyrektywy dotyczące bezpieczeństwa wyrobu, a mianowicie REACH (Regulation 1907/2006) i dyrektywa dotycząca bezpieczeństwa produktu EC Directive 2001/95/EC między innymi zakazująca obecności na wyrobie żadnej z 22 amin podejrzewanych o kancerogenne oddziaływanie u człowieka, co jest związane z zakazem stosowania niektórych barwników azowych.

W opracowaniu przedstawiono wybrane wyniki kilku prac dyplomowych zrealizowanych w Katedrze Chemicznej Obróbki Włókna Politechniki Łódzkiej dotyczące oceny wyczerpania z kąpieli i stopnia przereagowania z włóknem modelowych barwników pochodzących z różnych etapów syntezy barwnika reaktywnego wytwarzanego w Borucie.

2. Wełna i poliamid – ich produkcja i właściwości

Globalna produkcja włókien w 2016 roku wynosiła 89 miliona ton i wykazuje wzrost na poziomie 129% w stosunku do roku 2007. Związane jest to z zwiększonym zapotrzebowaniem na wyroby włókiennicze w związku z wzrostem populacji ludzi na świecie. W liczbach bezwzględnych produkcję włókien chemicznych i naturalnych przedstawia poniższe zestawienie.

Tabela 1. Światowa produkcja włókien (x1000 ton)

Rodzaj włókna	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016
Wł. chemiczne	41502	39470	42089	47092	50973	55660	59394	62102	64628	65294
Wł. naturalne	27465	26790	25672	26318	24031	24882	25203	25764	24941	23770
Razem	68967	66260	67761	73410	75004	80542	84697	87866	89569	89064

Włókna chemiczne są produkowane głównie poza Europą, a pierwsze miejsce w wytwarzaniu tych włókien zajmują Chiny z udziałem 70% ich produkcji światowej. Wielkość produkcji włókien chemicznych przedstawia poniższa tabela.

Tabela 2. Produkcja włókien chemicznych w 2016 roku

Rok 2016	Japonia	Korea Płd	Taiwan	Chiny	ASEAN	Indie	USA	EU	Inne	Razem
Włókna chemiczne (x1000 ton)	671	1368	1902	45702	3595	5478	1996	2228	2354	65294
Udział w produkcji, %	1,0	2,1	2,9	70,0	5,5	8,4	3,1	3,4	3,6	100
Wzrost do roku ubiegłego, %	- 5,7	2,1	- 2,3	2,9	1,9	4,2	0,9	- 0,6		

Z punktu widzenia procesu barwienia zarówno włókno poliamidowe jak i wełna zabarwiają się barwnikami o charakterze anionowym tworząc wiązania jonowe. Do barwienia poliamidu na jasne kolory jest możliwe stosowanie barwników zawieszinowych. Oba rodzaje włókien można również barwić barwnikami reaktywnymi, które mają zdolność reakcji z grupami aminowymi włókna.

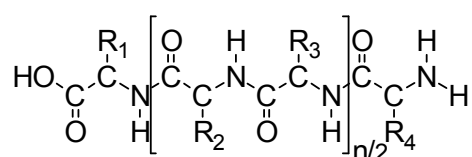
Włókno wełny ze względu na swoją budowę chemiczną, ale głównie budowę morfologiczną, ma wyjątkową skłonność do nierównomiernego zabarwiania się. Możliwość dyfuzji cząsteczek barwnika do wnętrza włókna jest różna wzdłuż długości włosa włókna wełny. Bardziej zwarta zewnętrzna warstwa włókna znajduje się zwykle na końcu dłużej poddawanej działaniu warunków atmosferycznych niż koniec włosa wyrastający bezpośrednio z cebulki włosowej.

Często występującą inną przyczyną nierównomiernego zabarwiania się wełny w wyrobie włókienniczym jest niewłaściwie wykonany wcześniej proces karbonizacji. Wełna niedostatecznie wyprana, zawierająca jeszcze substancje tłuszczowe poddana procesowi karbonizacji (traktowanie włókna wełnianego w wysokiej temperaturze stężonym kwasem mineralnym) może spowodować trwałe odkładanie się na włóknie hydrofobowych produktów utrudniając równomierne zwilżanie włókna i równomierne jego zabarwienie.

Z praktyki barwienia wełny obserwuje się nierównomierne zabarwienie tego włókna w początkowym etapie jego barwienia w kąpieli o niskiej jeszcze temperaturze. Dopiero po dłuższym czasie barwienia w temperaturze bliskiej wrzenia następuje istotny proces migracji cząsteczek barwnika sprzyjający uzyskaniu równomiernego zabarwienia włókna. Zjawisko migracji zależy od budowy cząsteczki barwnika (właściwości barwników kwasowych), ale również od rodzaju wiązań jakie tworzą się między barwnikiem, a aktywnymi grupami włókna wełny.

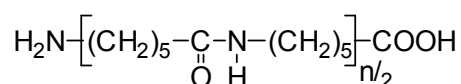
Uwzględniając powyższe uwarunkowania, barwniki reaktywne zalecane do barwienia wełny powinny relatywnie wolno reagować z włóknem, aby nie utrudniać migracji barwnika, ale jednocześnie od barwnika reaktywnego przeznaczonego do barwienia wełny wymaga się wysokiego stopnia przereagowania. Wysoki stopień przereagowania barwnika z włóknem zapewnia odpowiednio wyższe odporności wybarwień w porównaniu z konwencjonalnymi barwnikami anionowymi stosowanymi do barwienia tego włókna.

Wełna zbudowana jest z α -aminokwasów co powoduje, że we włóknie występują charakterystyczne grupy aminowe i karboksylowe oraz hydroksylowe i relatywnie najbardziej reaktywna grupa tiolowa (SH). Zarówno grupa aminowa jak i tiolowa mogą uczestniczyć w środowisku kwaśnym w reakcji z odpowiednią grupą reaktywną barwnika.



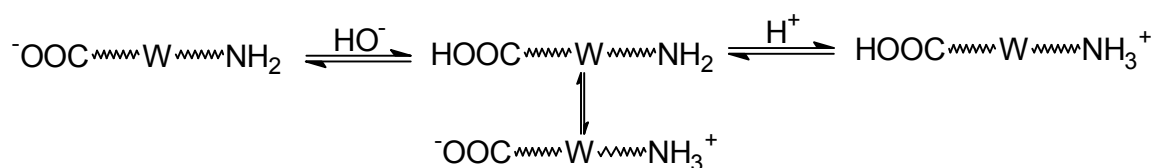
Reaktywne grupy włókna wełny występują w łańcuchach bocznych α -aminokwasów (R_1 , R_2 itd.), jak również grupa aminowa jest zakończeniem każdego łańcucha głównego. 1 kg włókna wełny zawiera $\sim 0,8$ równoważnika grup aminowych zdolnych tworzyć grupy amoniowe. Grupy aminowe, ze względu na ich dużą liczbę we włóknie wełny, stanowią podstawową grupę, z którą reaguje barwnik reaktywny. Ponieważ reakcja dokonuje się z nukleofilową grupą aminową, a nie z formą amoniową, preferowanymi warunkami do reakcji barwnika z włóknem jest słabo kwaśna kąpiel.

Podobną chemiczną budowę ma włókno syntetyczne poliamidowe. Poliamid 6 przedstawiony poniżej, w 1 kg włókna zawiera $\sim 0,04$ równoważnika grup aminowych zdolnych tworzyć grupy amoniowe. Podobnie pod tym względem przedstawia się poliamid 6,6.



Proces barwienia odbywa się w złożonym, niejednorodnym układzie składającym się z włókna, barwników, środków pomocniczych i rozpuszczalnika - zwykle wody. Istotnym parametrem kąpeli barwiących jest pH, które determinuje szybkość i stopień wyczerpania barwników z kąpeli przez włókna, a dla barwników reaktywnych także ich zdolność do efektywnego przereagowania z grupami funkcyjnymi włókien. Obok związków wytwarzających optymalne pH znaczący wpływ na kształtowanie się środowiska kąpeli barwiących mogą wywierać stosowane w nich środki pomocnicze, woda i barwiony surowiec włókienniczy. Dokonujące się procesy sorpcyjne i przemiany chemiczne powodują zmiany pH kąpeli barwiących podczas barwienia.

Szczególną i wydaje się mało zauważalną rolę w kształtowaniu się pH kąpeli barwiących spełnia surowiec włókienniczy. Czynne jonowo włókna uczestniczą w wymianie jonowej między włóknem i roztworem.

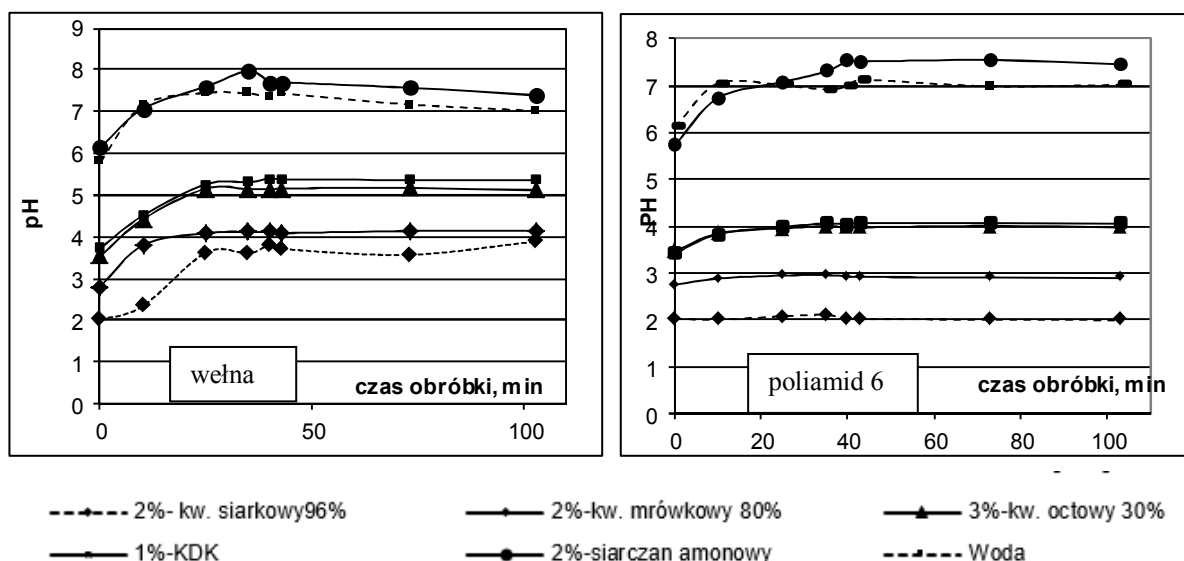


Rys. 1. Schemat ilustrujący wpływ pH kąpeli na charakter jonowy włókna wełny lub poliamidu

Istotna różnica między naturalnym włóknem wełny a syntetycznym włóknem poliamidowym zarówno 6 jak i 6,6 polega między innymi na tym, że poliamid ma około dwudziestokrotnie mniej grup aminowych i znajdują się one tylko na końcu łańcucha polimeru. Ta ilość grup końcowych może być modyfikowana, wykonując odpowiednio syntezę włókna, co prowadzi do uzyskania poliamidu o zróżnicowanej zdolności zabarwiania barwnikami anionowymi [1].

W badanych układach barwiących, podczas symulowanego barwienia wełny i poliamidu, pH kąpeli zmienia się szczególnie wyraźnie w początkowym etapie - podczas ogrzewania do temperatury 80°C. Można przyjąć, że w przedziale temperatur 60-80°C ustala się stan dynamicznej równowagi jonowej w barwieniu wełny i poliamidu. Ilość czynnych jonowo grup we włóknie posiada wyraźny wpływ na skalę zmian pH.

Przykładowo, podczas symulowanego barwienia wełny w obecności wolnych kwasów, pH podwyższa się o 1,34 do 1,86 jednostki, co oznacza, biorąc pod uwagę logarytmiczny charakter skali, że ponad 95% kationów wodorowych bierze udział w protonizacji grup aminowych wełny.



Rys. 2. Zmiany pH podczas symulowanego barwienia tkaniny wełnianej lub poliamidowej w kąpeli zawierającej 20% $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ i odpowiedni środek zakwaszający, w zamkniętych kubkach barwiarki laboratoryjnej

Dla poliamidu, który posiada około dwudziestokrotnie mniej grup aminowych, zmiany te mieszczą się w granicach od 0,08 do 0,64 jednostki pH.

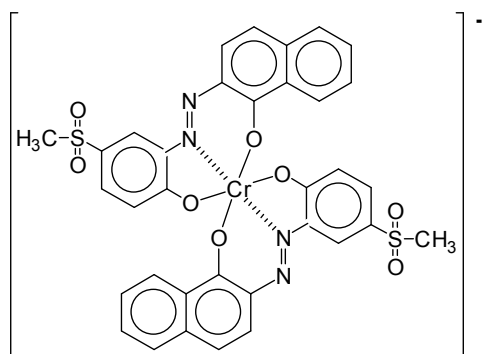
Niemal identyczny charakter zmian obserwuje się stosując w kąpielach barwiących kwas octowy i mieszanę KDK. Należy jednak zauważyć, że stan równowagi podczas symulowanego barwienia wełny w obecności tych związków zawiera się w granicach pH = 5,12 - 5,56, a dla poliamidu w granicach 3,59 – 4,06. Rodzaj surowca posiada więc wyraźny wpływ na pH kąpeli i należy to uwzględnić, dostosowując stężenie środków kwasowych do właściwości sorpcyjnych stosowanych barwników.

Słaby środek kwasotwórczy (siarczan amonowy) nie zapewnia utrzymania kwaśnego charakteru kąpeli, chociaż charakter krzywej zmiany pH w kąpeli może być nieco inny podczas barwienia w aparacie otwartym.

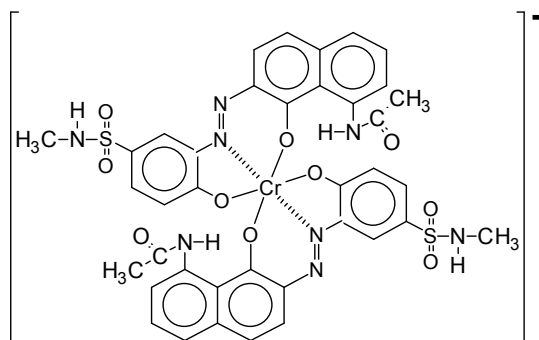
3. Charakterystyka barwników stosowanych do barwienia wełny i poliamidu

3.1. Budowa i właściwości barwników metalokompleksowych

Pierwsze barwniki metalokompleksowe typu 1:2 ukazały się w 1951 roku pod nazwą Irgalan. Typową budowę chemiczną tych pierwszych barwników reprezentuje barwnik C. I. Acid Violet 78. Są to symetryczne kompleksy dwóch cząsteczek barwnika i atomu metalu, najczęściej chromu lub kobaltu trójwartościowego o liczbie koordynacyjnej sześć. Ta cząsteczka nie posiada grup jonowych takich jak grupy sulfonowe czy karboksylowe, a mimo to posiada charakter anionowy z ładunkiem ujemnym zlokalizowanym w obrębie atomu metalu. Rozpuszczalność tych barwników w wodzie jest ograniczona i wspomagają ją takie niejonowe grupy hydrofilowe jak sulfonamidowa czy metylosulfonylowa.



C. I. Acid Violet 78



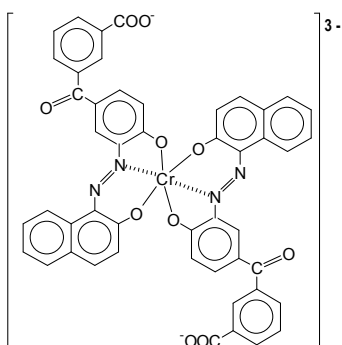
C. I. Acid Black 60

Ze względu na obecność metali takich jak chrom czy kobalt, obecnie zastosowanie tych barwników jest znacznie ograniczone. Jednak tam, gdzie wymagane są odpowiednie odporności wybarwienia, szczególnie na czynniki mokre, nadal są stosowane. Wybarwienia wykonane tymi barwnikami charakteryzują się bardzo dobrymi odpornościami na światło i dobrymi na czynniki mokre. W procesie barwienia mają tendencję do nierównomiernego zabarwiania szczególnie wełny. Stosowane są do zabarwiania wełny i poliamidu na intensywne ciemne kolory. W procesie barwienia poliamidu nie obserwuje się typowego dla barwników anionowych punktu nasycenia włókna barwnikiem, prawdopodobnie ze względu na dodatkowy, poza jonowym, mechanizm barwienia podobny do barwników zawieszinowych.

Równomierność wybarwienia poprawia dodatek do kąpeli środka wyrównującego, elektrolitu oraz soli amonowych tworzących słabo kwaśne środowisko kąpeli barwiącej.

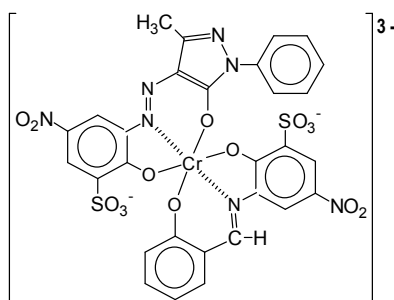
W odróżnieniu od wymienionych wyżej barwników o słabym charakterze anionowym w roku 1962 Ciba wyprodukowała barwniki Lanacron S będące niesymetrycznymi kompleksami z jedną grupą sulfonową charakteryzujące się znacznie silniej zaznaczonym ładunkiem ujemnym. Barwniki metalokompleksowe z dwoma grupami sulfonowymi np. o nazwie Acidol M ukazały

się w handlu w 1970 roku. Do tej grupy barwników należały również barwniki polskiej produkcji o nazwie Gryfalan S z jedną grupą sulfonową i Gryfalan M z dwoma grupami sulfonowymi.



C. I. Acid Red 308

Symetryczny barwnik metalokompleksowy typu 1:2 z dwoma grupami karboksylowymi



C. I. Acid Orange 148

Niesymetryczny barwnik metalokompleksowy typu 1:2 z dwoma grupami sulfonowymi

Barwniki metalokompleksowe typu 1:2 zawierające grupy anionowe zwykle dają wybarwienia o niższych odpornościach jak barwniki nie zawierające tych grup. Istotną cechą technologiczną tych barwników jest gorsza zdolność do równomiernego zabarwiania włókna w porównaniu z słabo anionowymi barwnikami. Proces barwienia jest realizowany zwykle stopniowo poprzez ogrzewanie kąpieli, z polecanym zatrzymaniem ogrzewania na poziomie temperatury 60°C, po czym podniesienie temperatury do wrzenia w czasie nawet do 120 min.

Kompleksy barwnika z metalami, szczególnie kompleks 1:1 z miedzią wykazują właściwości antybakteryjne [2]. Ze względu na obecność metali w tych barwnikach nie są one obecnie szczególnie polecane w procesie barwienia włókien, jednak tam, gdzie konieczne jest uzyskanie wysokich odporności, szczególnie na pranie, barwniki metalokompleksowe 1:2 bez grup anionowych są stosowane.

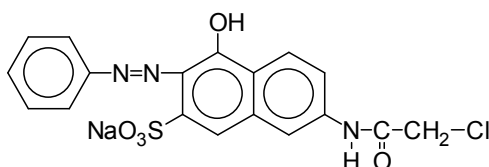
Budowę i właściwości kwasowych barwników do barwienia poliamidu opisano między innymi w pracy [3] a porównanie właściwości barwienia klasycznego włókna poliamidowego i mikrowłókna przedstawiono w pracy [4].

Ze względu na występowanie w wełnie i poliamidzie grup aminowych i karboksylowych istnieje oczywista możliwość barwienia tych włókien barwnikami kationowymi. Rozważania takie wraz z możliwością wełny 6 fosforo glukozą przedstawiono w pracy [5].

3.2. Budowa i właściwości barwników reaktywnych

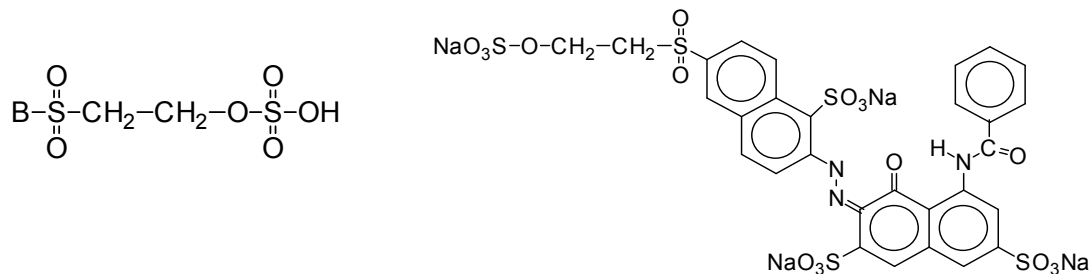
Pierwszym barwnikiem reaktywnym, który zastosowano do barwienia wełny nie mając wówczas świadomości o jego reakcji z włóknem, był barwnik o nazwie Supramine Orange R (1930 r.).

C. I. Acid Orange 30



Typowymi układami reaktywnymi w barwnikach przeznaczonych do barwienia wełny są trzy wymienione niżej ugrupowania.

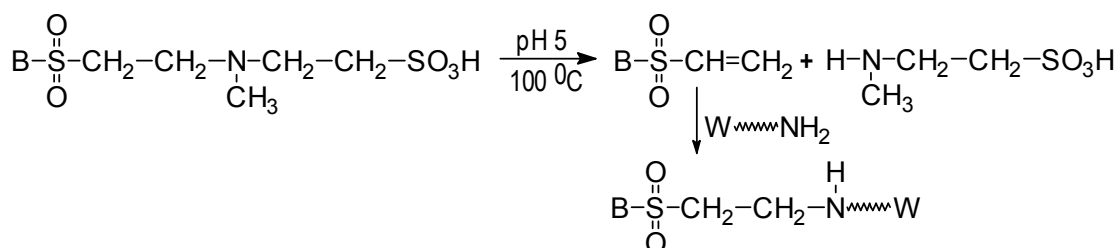
3.2.1. W 1952 roku zaoferowano do stosowania pierwsze barwniki reaktywne z układem β -siarczanoetylosulfonowym pod nazwą handlową **Remalan**, a następnie **Hostalan** do barwienia wełny i włókien poliamidowych.



*C. I. Reactive Red 180;
Hostalan Red F 3B*

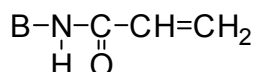
gdzie: „B” oznacza chromofor barwnika reaktywnego

Barwniki z tym układem reaktywnym tworzą wiązanie chemiczne z aktywnymi grupami włókna w kąpeli neutralnej lub lekko kwaśnej. Układ winylosulfonowy w barwnikach typu **Hostalan E** blokowany jest metylotauryną, co powoduje, że barwniki te charakteryzują się dobrymi właściwościami wyrównywania wybarwień, gdyż reakcja barwnika z włóknem jest możliwa dopiero po osiągnięciu temperatury wrzenia kąpeli barwiącej.

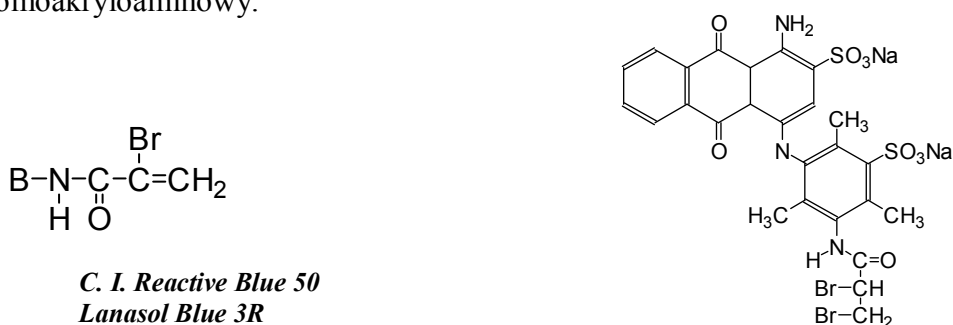


gdzie: „B” chromofor barwnika Hostalan E zawierający dwie grupy sulfonowe.

3.2.2. Inny układ reaktywny zastosowano w barwnikach znanych pod nazwą handlową **Procilan** (ICI). Barwniki te barwią włókno wełny i poliamidu stanowiąc połączenie barwnika metalokompleksowego 1:2 niesymetrycznego z jedną grupą sulfonową oraz grupą akryloaminową jako układem reaktywnym.

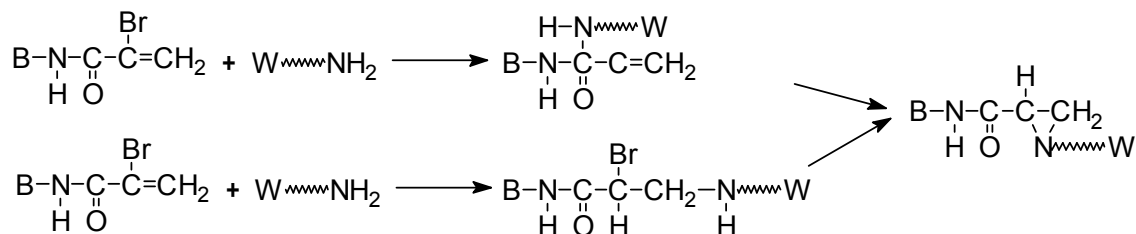


Praktyczne zastosowanie znalazły barwniki **Lanasol** (1966 r., CGY) posiadające układ reaktywny bromoakryloaminowy.



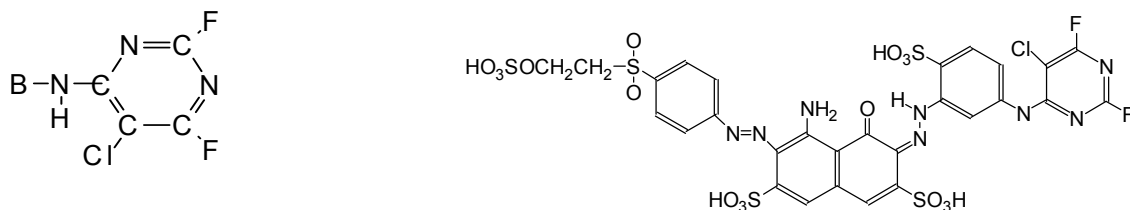
*C. I. Reactive Blue 50
Lanasol Blue 3R*

Brak uwalniania się bromu do słabo kwaśnej kąpieli, bez obecności włókna wełny, w temperaturze wrzenia nawet po 15 godzinach świadczy o wysokiej stabilności na hydrolizę barwników **Lanasol**. Barwniki z tym układem reaktywnym w kąpieli o pH <7 reagują z grupą aminową włókna wełnianego zarówno według mechanizmu wymiany jak i przyłączenia.



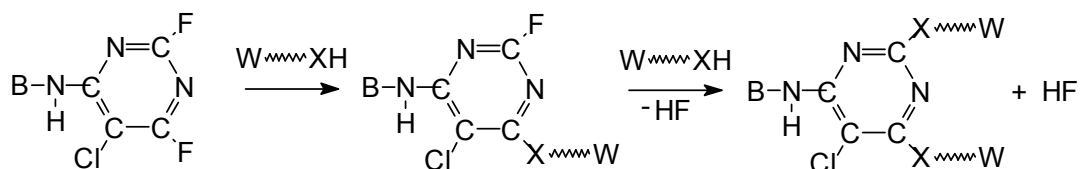
Taki schemat możliwych reakcji wyraźnie wskazuje na dwufunkcyjny charakter układu reaktywnego. Dodatkowo niektóre z barwników **Lanasol** posiadają w cząsteczce dwa układy reaktywne.

3.2.3. Jeszcze innym układem reaktywnym stosowanym w barwnikach do barwienia wełny jest grupa 5-chloro-2,4-difloropirymidynowa (Barwniki **Drimalan F**).



C. I. Reactive Blue 225
Levafix Navy Blue E BNA

Poniżej przedstawiona reakcja barwnika z aktywnymi grupami włókna wełny świadczy o dwufunkcyjnym charakterze tego układu, chociaż w pierwszej kolejności wymianie ulega fluor w położeniu 4.



Barwniki z tym układem reaktywnym reagują w kąpieli o pH ~ 5 z aktywnymi grupami włókna wełny w reakcji podstawienia atomu fluoru, a ich wysoka stabilność na hydrolizę w warunkach barwienia wełny pozwala uzyskać wybarwienia o dobrej równomierności i wysokich odpornościach na czynniki mokre.

Barwienie wełny i poliamidu barwnikami reaktywnymi polega na utworzeniu najpierw elektrowalencyjnego (jonowego) wiązania między anionami barwnika i protonizowanymi grupami amoniowymi włókna, tak jak ma to miejsce w przypadku barwników kwasowych, a następnie na reakcji barwnika z aktywnymi grupami włókna możliwej po osiągnięciu odpowiednio wysokiej temperatury kąpieli barwiącej.

Cząsteczki barwnika, które uległy hydrolizie lub nie przereagowały z włóknem, pozostają na nim związane jonowo i są trudne do usunięcia w procesie prania. Pozostawienie jednak ich na włóknie obniża trwałość wybarwienia do poziomu uzyskiwanego dla odpowiedniego barwnika kwasowego. Często ten fakt jest przyczyną niechęci do barwienia tych włókien dość drogimi barwnikami reaktywnymi.

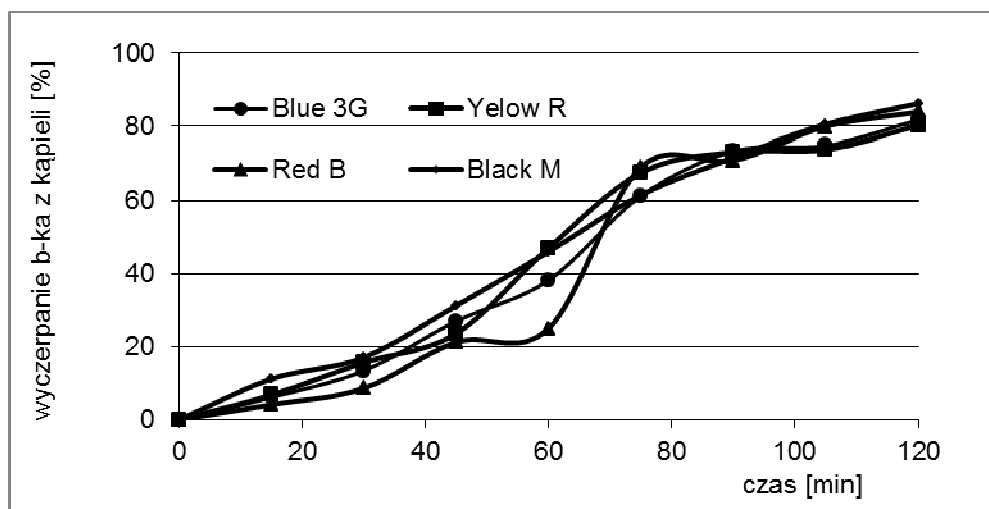
Częściowym rozwiązaniem tego problemu jest obróbka barwionej wełny w kąpieli o obniżonej temperaturze do 80 °C i zmianie pH do słabo alkalicznego (8 – 8,5). W takich warunkach znacznemu osłabieniu ulegają oddziaływania elektrowalencyjne między barwnikiem a włóknem, z tego powodu stwarzane są warunki do dalszej reakcji barwnika nie tylko z grupą aminową, ale także hydroksylową i tiolową włókna. Do zmiany pH kąpieli stosuje się wodę amoniakalną. Można również stosować heksaminę czy wodorosiarczyn sodu.

4. Nowe barwniki do barwienia poliamidu

W barwieniu odzieży sportowej istotny jest żywy, czysty kolor tej odzieży o dostatecznych odpornościach użytkowych na pranie czy wodę w basenach. Clariant poleca w tym celu stosowanie barwników kwasowych Lanasyn, nie zawierających metalu w cząsteczce. Barwniki te są polecane do barwienia poliamidu i mieszanek tego włókna z wełną. Lanasyn Flavin F-5G i Turquoise M-5G na tyle zgodne ze sobą, że są polecane do otrzymywania powtarzalnych czystych zieleni w procesie barwienia lub drukowania. Barwniki te w taki sam sposób reagują w procesie barwienia na zmianę pH kąpieli.

Innym nowym barwnikiem polecanym przez Clariant do barwienia poliamidu jest Nylosan Brilliant Red S-3R. Pozwala on uzyskać lepsze odporności na poliamidzie i jego mieszanek z wełną na pranie (ISO C06 B2S) czy pot alkaliczny, od barwników C.I. Acid Red 131 czy 249.

Niska temperatura zeszklenia włókna poliamidowego powoduje, że barwniki relatywnie łatwo migrują na powierzchnię tych włókien co skutkuje niedostatecznymi odpornościami na czynniki mokre – szczególnie obserwowane dla wybarwień czerwonych. W tym zakresie Huntsman opracował nowe barwniki reaktywne Eriofast z ich trójką chromatyczną plus czerń [6, 7]. Poza możliwością uzyskania wysokich odporności na czynniki mokre, barwniki te charakteryzują się dobrą migracją w kąpieli barwiącej dając równomierne wybarwienia. Barwniki te były przedmiotem realizacji pracy dyplomowej dotyczącej barwienia dzianiny poliamidowej. Ooniżej przedstawiono uzyskane krzywe wyczerpania tych barwników z kąpieli.

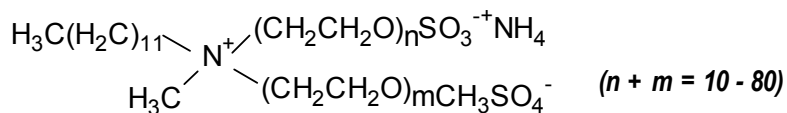


Rys. 3. Krzywe wyczerpania na dzianinę z mikropoliamidu barwników Eriofast w procesie barwienia polecanym przez firmę Huntsman [8]

Jak można zaobserwować na wykresie powyżej wszystkie cztery krzywe wyczerpania barwników Eriofast są bardzo do siebie zbliżone, co świadczy o bardzo dobrej ich zgodności w trójkromatycznym barwieniu mikrowłókna poliamidowego, które było przedmiotem barwienia podczas realizacji wspomnianej wyżej pracy.

5. Środki pomocnicze do barwienia wełny i poliamidu

Środki wyrównujące. Wszyscy producenci barwników reaktywnych do wełny oferują równolegle odpowiednie środki pomocnicze ułatwiające uzyskanie równomiernych wybarwień o charakterze amfoterycznym lub słabo kationowym. Tworzą one z barwnikiem nietrwałe połączenia, a takie kompleksy w niskiej temperaturze kąpieli sprzyjają lepszemu wyczerpaniu i bardziej równomiernemu zabarwieniu włókna. Budowę chemiczną takiego środka pomocniczego przedstawia poniższy przykład.



Zwykle tego typu środka stosuje się w ilości około 1 - 1,5% w stosunku do masy włókna, a dla ciemnych wybarwień stężenie należy zmniejszyć. Zastosowanie zbyt dużej ilości może być przyczyną występowania efektu nadmiernego hamowania wyczerpania barwnika.

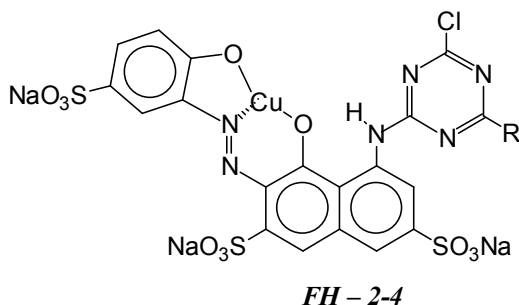
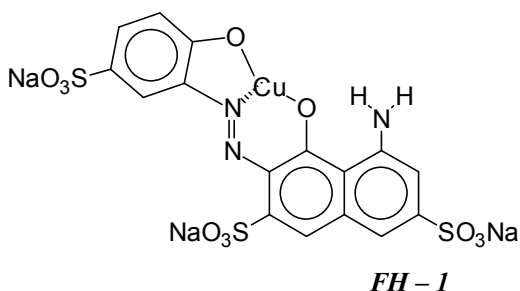
Regulatory pH kąpieli. Huntsman proponuje środek Albatex PS-35, który bardzo powoli uwalnia kwas do obniżenia pH kąpieli tylko w temperaturze powyżej 50°C – optymalne zakwaszenie kąpieli następuje w temperaturze wrzenia. Środek ten pozwala, w zależności od użytej ilości, uzyskać dowolne obniżenie pH kąpieli od neutralnego pH 7.

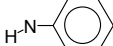
Środki poprawiające odporności wybarwienia. Huntsman dla poprawy odporności wybarwień wykonanych barwnikami kwasowymi czy metalokompleksowymi 1:2 na wyrobach poliamidowych i poliamidowych z elastanem poleca Erional FRN. Dobry efekt poprawy odporności uzyskuje się również dla wyrobów wykonanych z mikrowłókien poliamidowych. Utrwalenie tym środkiem nie wpływa na zmianę odcienia i odporność na światło. Nie powoduje zwiększonego zabrudzenia białego tła wyrobów drukowanych.

Stabilon NY (Huntsman) jest specjalnym środkiem do wyrobów poliamidowych, zgodnym z większością środków zmiękczających, który znacznie zmniejsza możliwość zażółcenia wyrobów białych lub barwionych w jasnych kolorach, szczególnie po obróbce termicznej.

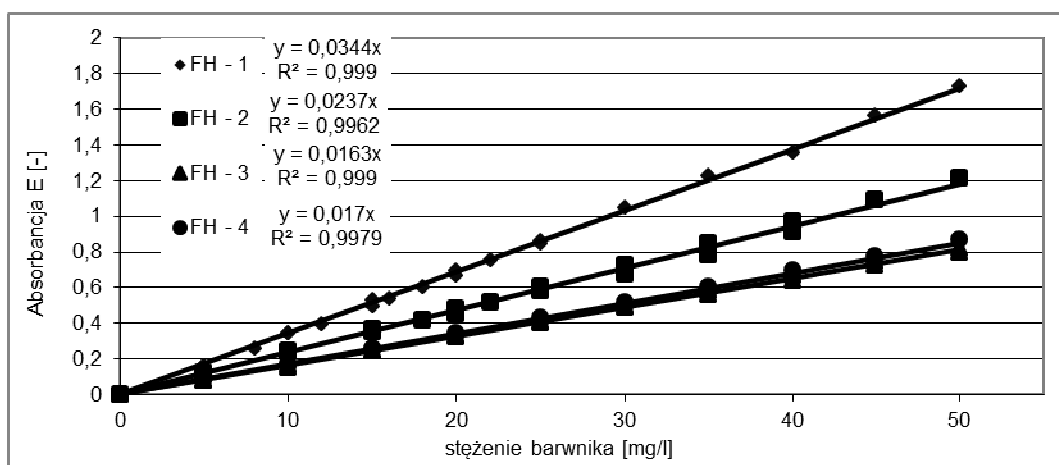
6. Ocena stopnia wyczerpania i przereagowania barwnika z włóknem w zależności od rodzaju układu reaktywnego

Z firmy Boruta, do realizacji kilku prac dyplomowych [9-11], uzyskano cztery barwniki będące produktami w kolejnych etapach syntezy opatentowanego w tamtych czasach barwnika reaktywnego. Barwnik Fiolet helaktynowy D2RN był przedmiotem opisu patentowego: **PL (11) 168108 „Sposób wytwarzania metalokompleksowego fioletu reaktywnego pochodnego s-triazyny”**. Jak podają autorzy wynalazku, barwnik charakteryzuje się wysokim stopniem związania z włóknem celulozowym, a wybarwienia posiadają wysokie odporności na czynniki mokre, tarcie oraz światło. Zastosowane barwniki o symbolach FH -1 do FH - 4 przedstawiono poniżej.



Oznaczenie barwnika	Grupa reaktywna R =	$\lambda_{\max}$ [nm]	k=E/c [-]	R ²
FH - 1	-	560	0,0344	0,999
FH - 2	Cl	545	0,0237	0,996
FH - 3	NH ₂	550	0,0163	0,999
FH - 4		550	0,0170	0,998

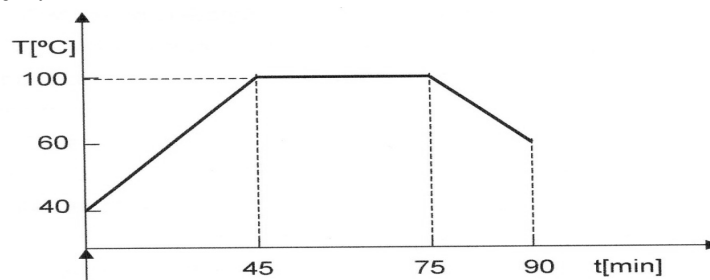
Stosowane w pracy barwniki odpowiednio rozpuszczono w wodzie destylowanej w stężeniu umożliwiającym wykonanie pomiaru absorbancji roztworu na kolorymetrze Spekol 11. Wyznaczono charakterystyczną dla każdego z barwników długość fali światła $\lambda_{\max}$, a następnie, przez pomiar kolejnych roztworów o zmiennym stężeniu, wyznaczono przedstawione poniżej zależności absorbancji w funkcji stężenia barwnika, mg/l. Takie samo postępowanie wykonały osoby realizujące prace w kolejnych latach a wyniki nie różniły się w sposób istotny.



Rys. 4. Krzywe wzorcowe wodnych roztworów barwników FH-1 do FH-4, w roztworze wodnym o pH 7 [1-3]

Wszystkie stosowane barwniki rozpuszczono w wodzie destylowanej w ilości odpowiadającej 1% barwnika w stosunku do masy suchego włókna. Krotność kąpieli 1:25. Do kąpieli dodano środek zwilżający wyrównujący Pintolane ME, który jest niejonowym środkiem pomocniczym, oddziałującym z barwnikiem powodując zmniejszenie szybkości wyczerpywania barwnika z kąpieli, sprzyjając bardziej równomiernym wybarwieniom.

Każdorazowo barwienie tkaniny wełnianej i dzianiny poliamidowej wykonano zgodnie z poniższym schematem.

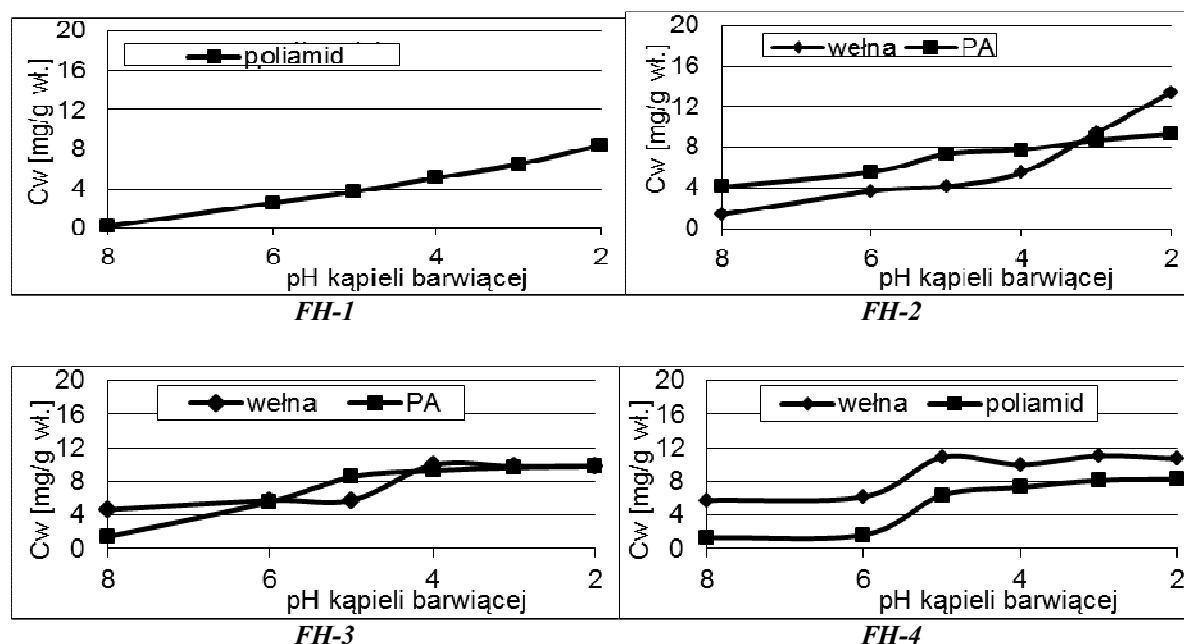


barwnik i środki pomocnicze,
tkanina wełniana lub dzianina poliamidowa

Rys. 5. Schemat procesu barwienia tkaniny wełnianej lub dzianiny poliamidowej stosowany w poniżej opisanych eksperymentach [1-3]

Barwienie wykonano w kubkach barwiarki laboratoryjnej Polimat z automatyczną kontrolą temperatury i czasu procesu barwienia. Stężenie barwnika mierzono kolorymetrycznie przed

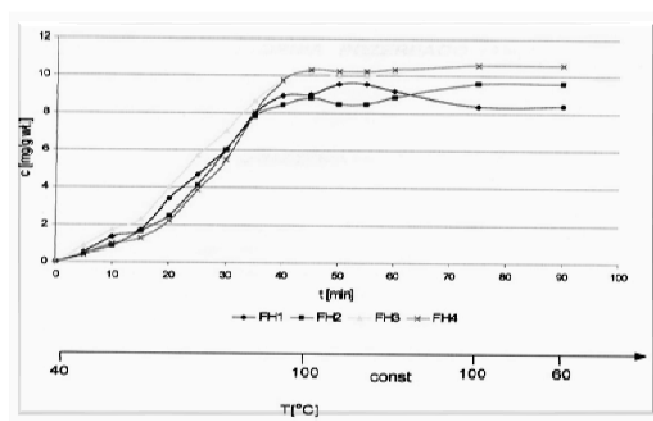
i po procesie barwienia. Wszystkie procesy barwienia wykonano dwukrotnie a przedstawione wyniki są średnią z uzyskanych wartości. Wymagane pH uzyskano dodając do kąpeli odpowiednio dla: pH 2 – kwas chlorowodorowy i kwas octowy, pH 3 – 5 kwas octowy, pH 8 węglan sodu.



Rys. 6. Wpływ pH kąpeli na wyczerpanie zastosowanych w ilości 1% w stosunku do masy włókna barwników z kąpeli o temperaturze 100⁰C po czasie 90 min [9, 10]

Z przedstawionych powyżej zależności wynika, że barwnik kwasowy FH-1 jak i wszystkie jego analogi z grupą reaktywną zwiększają wyczerpanie z kąpeli na włókno zarówno wełniane jak i poliamidowe wraz ze wzrostem kwasowości kąpeli. Barwniki, które uzyskano w kolejnych etapach syntezy układu reaktywnego nie różnią się w sposób istotny swoimi właściwościami w barwieniu włókna wełny czy poliamidu. O ile w przypadku barwnika FH-1 jego oddziaływanie zarówno z wełną jak i poliamidem jest tylko elektrowalencyjne to w przypadku pozostałych barwników FH – 2-4 zachodzi również reakcja barwnika z aktywnymi grupami włókna.

W kolejnym etapie zbadano szybkość wyczerpania barwnika z kąpeli o pH 3 w warunkach barwienia jak pokazano na rys. 4. Uzyskane wyniki przedstawiono poniżej na rys. 6 i 7

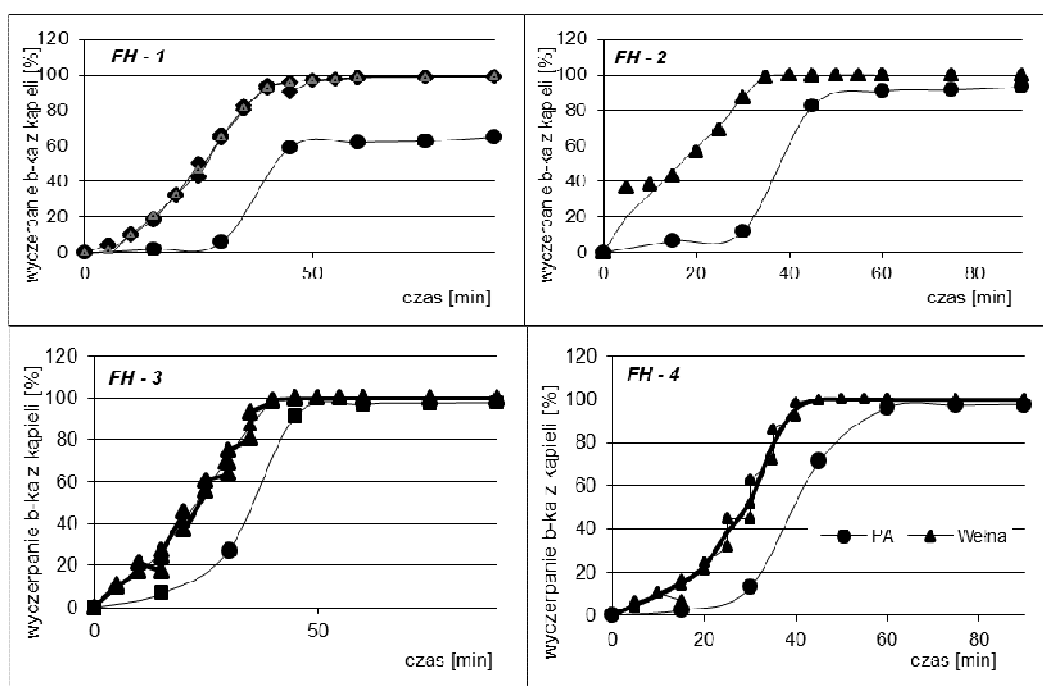


Rys. 7. Zmiana stężenia barwnika na włóknie wełnianym w czasie procesu barwienia w kąpeli o pH 3

Jak można zaobserwować z rysunku 7, wpływ układu reaktywnego w niewielkim stopniu zmienia substantywność barwnika do włókien o charakterze kationowym. W przypadku każdego

badanego barwnika już po ok. 40 minutach barwienia wełny, a więc już po uzyskaniu temperatury wrzenia kąpiel, następuje ustalenie stanu równowagi w przemieszczaniu się barwnika do włókna. Najwyższe stężenie barwnika na włóknie wełnianym stwierdzono dla barwnika FH – 4 z dwoma potencjalnymi układami reaktywnymi. Najmniejsza ilość barwnika na włóknie jest obserwowana dla barwnika kwasowego bez układów reaktywnych. O takiej zróżnicowanej intensywności wybarwienia wełny może decydować różnica w wielkości cząsteczki barwnika wynikająca z dołączenia układu reaktywnego i fakt reakcji tego barwnika z włóknom. Reakcja chemiczna w zdecydowany sposób ogranicza migrację barwnika we włóknie wpływając negatywnie na równomierność wybarwienia.

Przedstawiono na rys. 8. krzywe wyczerpywania analizowanych barwników na włóknie wełnianym i poliamidowym, wykonane były w dwóch różnych pracach dyplomowych. Z analizy tych danych wynika, że stosowane barwniki nieco wolniej zabarwiają dzianinę poliamidową, jak tkaninę wełnianą. Zgodne jest to z uzyskaniem relatywnie równomiernych wybarwień na dzianinie poliamidowej, chociaż końcowe wyczerpanie barwnika reaktywnego z kąpiel na włókno wełny i poliamidu praktycznie nie różni się.



Rys. 8. Szybkość wyczerpania barwnika FH 1-4 z kąpeli o pH 3 w czasie barwienia.

Krytycznie analizując przedstawione na rys. 7. wyniki należy stwierdzić, że w praktyce zwykle wełna wolniej barwi się barwnikiem kwasowym w niższej temperaturze kąpeli od poliamidu.

Ocena stopnia przereagowania barwnika reaktywnego z włóknem

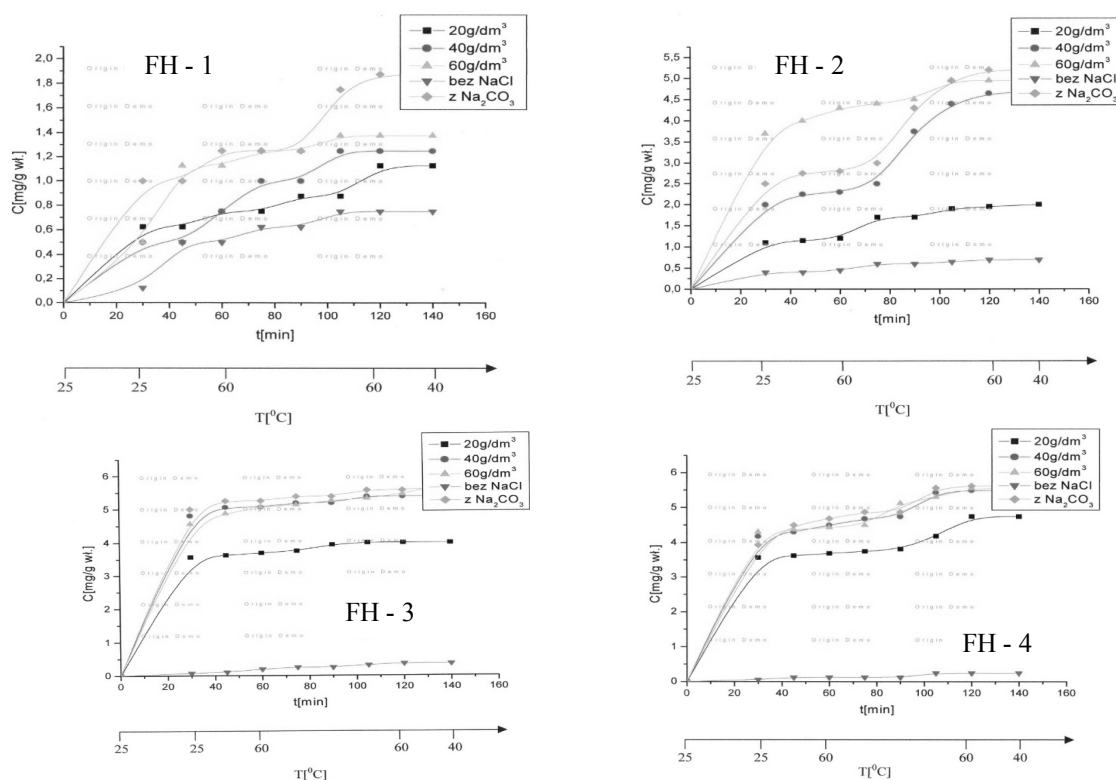
Wybarwienia, zarówno wełny jak i poliamidu otrzymane barwiąc włókno w kąpeli o pH 3, poddano ekstrakcji w wodnym roztworze mocznika (300 g/l) i środka powierzchniowo-czynnego (Pintolane ME 3 g/l) w temperaturze wrzenia kąpeli. Ekstrakcję wykonano w kilku kolejnych kąpielach, w zależności od potrzeby do czasu aż ostatnia kąpiel nie zabarwiała się. Roztwory zbierano w kolbie miarowej do stałej objętości. Stężenie barwnika w kąpeli określono kolorymetrycznie, po wcześniejszym wyznaczeniu krzywych wzorcowych dla analizowanych barwników w roztworze mocznika. Dla barwionych wyrobów włókienniczych w kąpeli o pH 3 otrzymano następujące stopnie przereagowania barwnika z włóknem poliamidowym 6 i wełną.

	poliamid 6	wełna
barwnik FH – 1	0% (1.22%),	3,53%
barwnik FH - 2	39,24%.	7,81%
barwnik FH - 3	45,36%,	27,60%
barwnik FH - 4	54,21%,	57,38%

Jak można zaobserwować najwyższy stopień przereagowania uzyskano, na obu rodzajach włókien, dla barwnika reaktywnego FH – 4. Oczywiście nie są to wysokie stopnie przereagowania ale przedmiotem prac nie była optymalizacja warunków barwienia a tylko porównanie właściwości barwiarских barwnika w zależności od zmieniającej się budowy.

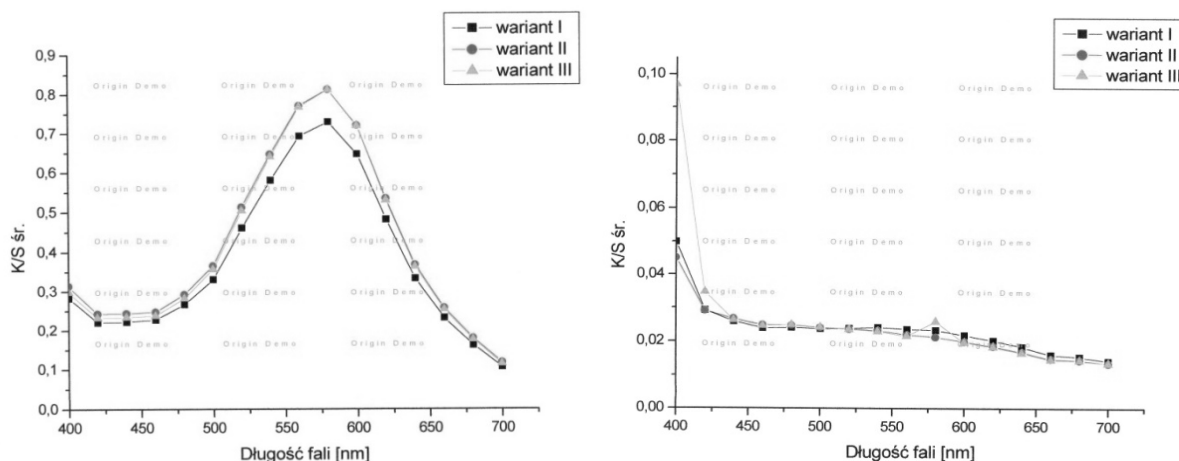
6.2. Ocena właściwości badanych barwników w procesie barwienia włókna bawełny

Stosując opisane wyżej barwniki do barwienia włókna bawełny, na poniższym rys. 9. wykazano oczywistą różnicę między stopniem zabarwienia włókna celulozowego z barwnikiem reaktywnym i bez układu reaktywnego. Barwnik FH – 1 bez układu reaktywnego wykazuje, w zastosowanych warunkach barwienia, niewielkie powinowactwo do włókna. Powinowactwo to zależy od ilości zastosowanego elektrolitu w kąpeli i wzrasta wraz ze wzrostem ilości NaCl w kąpeli. Również widoczny jest wpływ węglań sodu na wzrost wyczerpania tego barwnika kwasowego z kąpeli na włókno. Krzywa oznaczona na rys. 8 „z Na₂CO₃” ilustruje wyczerpanie barwnika z kąpeli zawierającej 40 g/l elektrolitu i węgiel sodu w ilości do uzyskania pH 10. Wszystkie trzy barwniki reaktywne, co jest oczywiste, znacznie bardziej intensywnie barwią włókno bawełny. Jedynie w kąpeli bez elektrolitu, jak widać na poniższym rysunku, intensywność zabarwienia włókna nie zmienia się niezależnie od budowy barwnika. Najbardziej wrażliwy na warunki barwienia włókna celulozowego jest barwnik reaktywny dichlorotriazynowy. W bardzo podobny sposób zachowują się barwniki FH – 3 i FH – 4 chociaż barwnik FH – 3 jako barwnik monochlorotriazynowy w kąpeli o temperaturze 60°C, wydaje się powinien mieć mniej korzystne warunki do reakcji z grupami hydroksylowymi włókna.

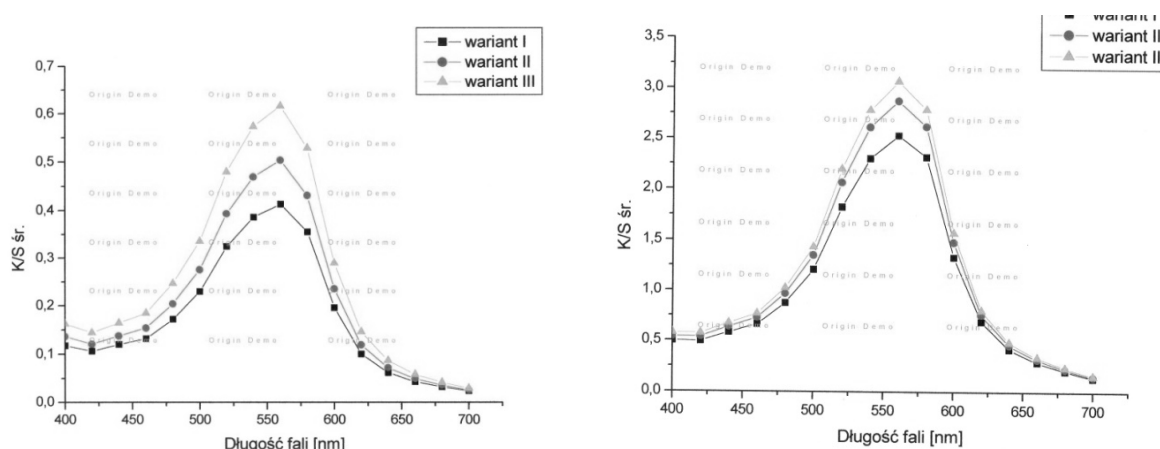


Rys. 9. Krzywe wyczerpania barwnika FH -1 do 4 w procesie barwienia bawełny w kąpeli o różnym udziale elektrolitu (NaCl) oraz z dodatkiem węglań sodu

Wybarwioną tkaninę bawełnianą analizowanymi barwnikami w kąpeli zawierającej 40 g/l NaCl i odpowiednio: 20g/l Na_2CO_3 – wariant I; 40g/l Na_2CO_3 – wariant II; i 60g/l Na_2CO_3 – wariant III, poddano ekstrakcji, tak jak w przypadku wybarwień wełny i poliamidu, w wodnym roztworze mocznika ze środkiem powierzchniowoczynnym. Po ekstrakcji próbki tkaniny zmierzono na spektrofotometrze Macbeth wyznaczając zależność K/S w funkcji długości światła. Otrzymane wyniki pomiaru próbek po barwieniu – przed ekstrakcją i po wykonanym procesie ekstrakcji przedstawiono na rysunkach 10, 11 i 12.

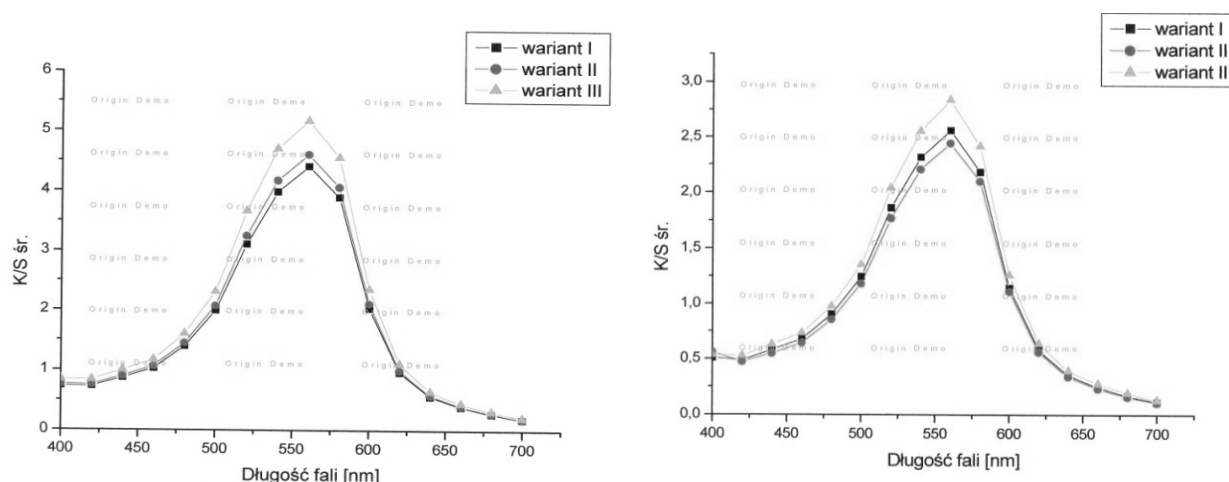


Rys. 10. Wartości K/S wybarwionej tkaniny bawełnianej po procesie barwienia w kąpeli z barwnikiem FH – 1 i po ekstrakcji



Rys. 11. Wartości K/S wybarwionej tkaniny bawełnianej po procesie barwienia w kąpeli z barwnikiem FH – 3 i po ekstrakcji

Oczywistym jest, że barwnik FH – 1, nie zawierający układu reaktywnego nie reaguje z włóknem i po ekstrakcji nie obserwuje się charakterystycznego dla zabarwionej tkaniny piku na rysunku 9 po prawej stronie. Najwyższy stopień przereagowania, jak należało się spodziewać, uzyskano dla barwnika dwureaktywnego FH – 4 w granicach 60%, rysunek 11. W przypadku zarówno barwnika FH – 3 i FH – 4 widoczny jest wpływ ilości węgla sodu na wyczerpanie barwnika z kąpeli jak i jego przereagowania z włóknem. Dla barwnika z monochlorotriazynowym układem reaktywnym zastosowano zbyt niską temperaturę kąpeli do reakcji tego barwnika z grupami hydroksylowymi włókna, dlatego najprawdopodobniej relatywnie niski stopień przereagowania uzyskano. W tym przypadku widoczne są również największe różnice w przereagowaniu barwnika w zależności od ilości środka zasadowego w kąpeli.



Rys. 12. Wartości K/S wybarwionej tkaniny bawełnianej po procesie barwienia w kąpeli z barwnikiem FH – 4 i po ekstrakcji

7. Wnioski

Przedstawione w opracowaniu wyniki prac dyplomowych dotyczą wykazania możliwości zabarwienia włókien o charakterze kationowym takich jak wełna czy poliamid i włókna celulozowego. Nie miały te prace na celu optymalizowanie procesu barwienia poszczególnych włókien ale wykazanie jak barwniki o znanej budowie chemicznej mogą w określonych, porównywalnych warunkach zabarwiać te włókna. Abstrahując od dokładności wykonanych eksperymentów, realizowanych przez niedoświadczonych jeszcze studentów, przedstawienie takich zbiorczych wyników wydaje się być interesujące. Zamieszczone powyżej wyniki wskazać jak zmieniają się oddziaływania barwnika z włóknem w zależności od modyfikacji układu reaktywnego. Jak na właściwości barwnika wpływa obecność w cząsteczce grupy reaktywnej zarówno w stosunku do włókien kationowych jak i celulozy. Stosując wodny roztwór mocznika do ekstrakcji barwnika, który nie przereagował z włóknem wykazano, że najwyższy stopień przereagowania uzyskują barwniki z dwoma różnymi układami reaktywnymi.

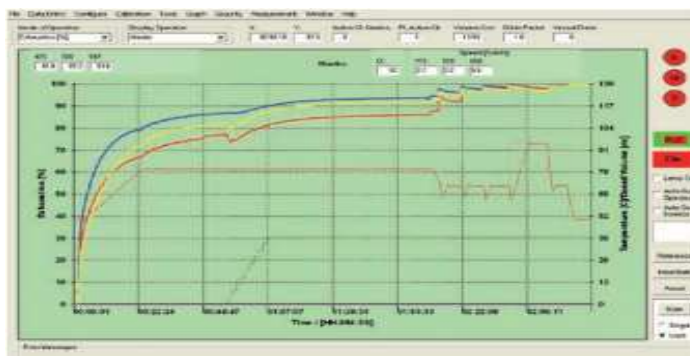
8. Literatura

1. Wódka T., Gajdzicki B., Możliwość racjonalnego wykorzystania włókien poliamidowych, XVIII Seminarium Polskich Kolorystów, Szczyrk 2002,
2. Zahra S. i inni "Disperse dyeing and antibacterial properties of nylon and wool fibres using two novel nanosized copper (II) complexes bearing phosphoramidate ligands", Arabian Journal of Chemistry (2017) **10** 944-955.
3. Blus K., Barwniki kwasowe do barwienia włókien poliamidowych, XXV Seminarium Polskich Kolorystów, Tarnów 2009,
4. Burkinshaw S. M., Maseka K. D., Cox S. D., The dyeing of Nylon 6,6 Microfibre, Dyes and Pigments 30, nr 2 (1996) p 105-127,
5. Cui L., Yuan J., Wang P., Wang X., Fan X., Wang Q., An ecofriendly phosphorylation of wool using Mailard reaction for improving cationic dye absorption, J. of Cleaner Production 178, (2018) 611-617,
6. Pogoda M., Poliamid jako funkcjonalne włókno na odzież sportową oraz wysokiej jakości bieliznę z najwyższymi opornościami na czynniki mokre, XXIII Seminarium Polskich Kolorystów, Elbląg 2007,
7. Kucharska M., Wyrębska Ł., Kwiecień A., Goślowski S., Eriofast – reaktywne barwniki do barwienia poliamidu, XXV Seminarium Polskich Kolorystów, Tarnów 2009,
8. Skobel R., Praca dyplomowa magisterska, Instytut Architektury Tekstyliów, Zakład ChOWW PŁ, 1999 r.
9. Monika Werner, praca dyplomowa magisterska, Katedra Chemicznej Obróbki Wyrobów Włókienniczych PŁ, 1999 r.
10. Wioletta Wolniak-Polka, praca dyplomowa magisterska, Katedra Chemicznej Obróbki Wyrobów Włókienniczych PŁ, 2001 r.
11. Beata Kamińska, praca dyplomowa magisterska, Katedra Chemicznej Obróbki Wyrobów Włókienniczych PŁ, 2002 r.

Monitorowanie kąpieli barwiarskiej i optymalizacja procesów według SYSTEMU MATHIS SMART-LIQUOR®

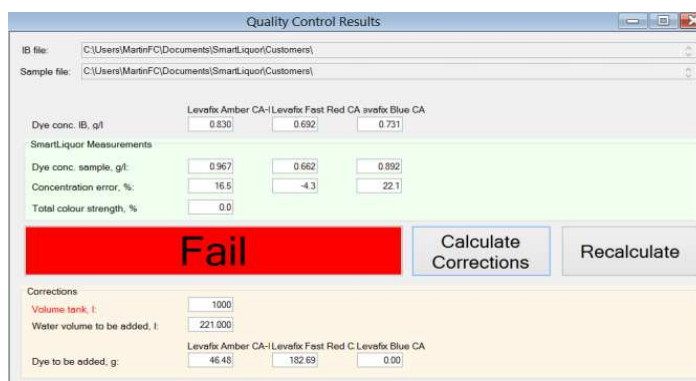
Francesco Miotti,
Mathis AG, Switzerland

„SMART LIQUOR SL-AZ” Analiza Spektrofotometryczna kąpieli barwiącej w barwieniu metoda wyczerpywania.



SMART LIQUOR® służy do analizy i optymalizacji procesów barwienia przy użyciu metody wyciągowej. Składa się z wysokiej jakości spektrofotometru i oprzyrządowania zarówno do ciągłego pomiaru on-line jak i off-line dla indywidualnych rozwiązań. Bogate oprogramowanie umożliwia monitorowanie do sześciu barwników jednocześnie. System może być w zasadzie podłączony do dowolnej barwiarki w laboratorium i podczas produkcji. System można skonfigurować na różne sposoby zgodnie z wymaganiami.

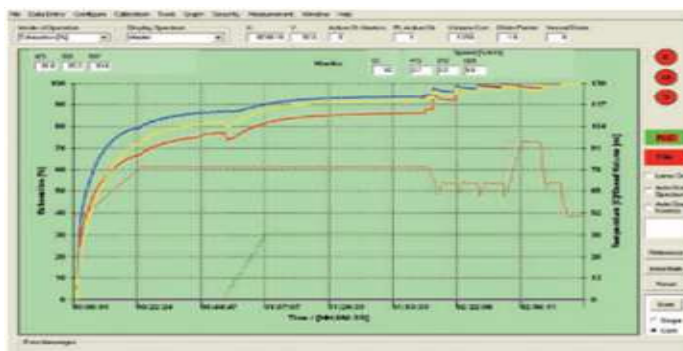
„SMART LIQUOR SL-AT” Analiza spektrofotometryczna kąpieli barwiącej w barwieniu metodą Cold Pad Batch (CPB).



Smart Liquor «SL-AT» to najnowocześniejszy system do pomiarów off-line roztworów barwników. Składa się ze spektrofotometru, pompy do transportu cieczy i zmechanizowanego zmniejszania pojemników, kontrolowanego przez oprogramowanie. Został on zaprojektowany dla półciągłych (CPB) i ciągłych metod barwienia zawierający oprogramowanie do analizy roztworów barwników w zbiornikach magazynowych na wejściu i wyjściu (pass / fail).

Dyebath Monitoring & Process Optimisation by MATHIS SMART-LIQUOR® SYSTEMS

«SMART LIQUOR TYPE SL-AZ» Spectrophotometric analysis of the dye bath for Exhaust Dyeing



SMART LIQUOR®, for the analysis and optimization of dyeing processes using the exhaust method. It consists of a high quality spectrophotometer and accessories both for continuous on-line and off-line measurement of individual solutions. The powerful software allows monitoring of up to six dyestuffs at the same time. The system can in principle be connected to any dyeing machine in the laboratory and in production. The system can be configured in different ways according to requirements.

«SMART LIQUOR TYPE SL-AT» Spectrophotometric analysis of the dye bath for Cold Pad Batch (CPB)



SmartLiquor «SL-AT» is a state-of-the-art system for the off-line measurement of dye liquors. It is composed of hardware with spectrophotometer, pump for liquid transport and motorized cell changer, controlled by software. It has been designed for the requirements of semi-continuous (Cold Pad Batch, CPB) and continuous dyeing and includes software for the pass/fail analysis of stock tank solutions.

Dariusz Naroska¹, Edyta Grzanka²

¹⁾TANATEX Chemicals , ²⁾New TANATEX Polska Sp. z o.o.

XXXIV SEMINARIUM POLSKICH KOLORYSTÓW

CIECHOCINEK 19.09 – 21.09. 2018 r.

Dariusz Naroska - Business Development Manager, Classical Textiles

ADDING PASSION TO TEXTILES.



W skrócie

TANATEX CHEMICALS OPRACOWUJE INNOWACYJNE
ROZWIĄZANIA W ZAKRESIE OBRÓBKI TEKSTYLÓW,
POCZĄWSZY OD WSTĘPNEJ OBRÓBKİ PO WYKOŃCZENIA.

2

ADDING PASSION TO TEXTILES.



New TANATEX Polska Sp. z o.o.

New TANATEX SPA jest wyłącznym przedstawicielem firmy TANATEX Chemicals od 2005 roku i pragnąc podkreślić swoją obecność na rynku polskim, jednym z najbardziej interesujących rynków tekstylnych w Europie postanowił:

- Otworzyć nową firmę w Polsce, której właścicielem jest New TANATEX SPA:
New TANATEX Polska Sp. z o.o.
- Prowadzić magazyn w Zduńskiej Woli

Naszą filozofią jest wspólna praca nad poprawą jakości i wielkości produkcji wraz z klientami, oferując im nasze wsparcie oraz szeroki zakres wiedzy.

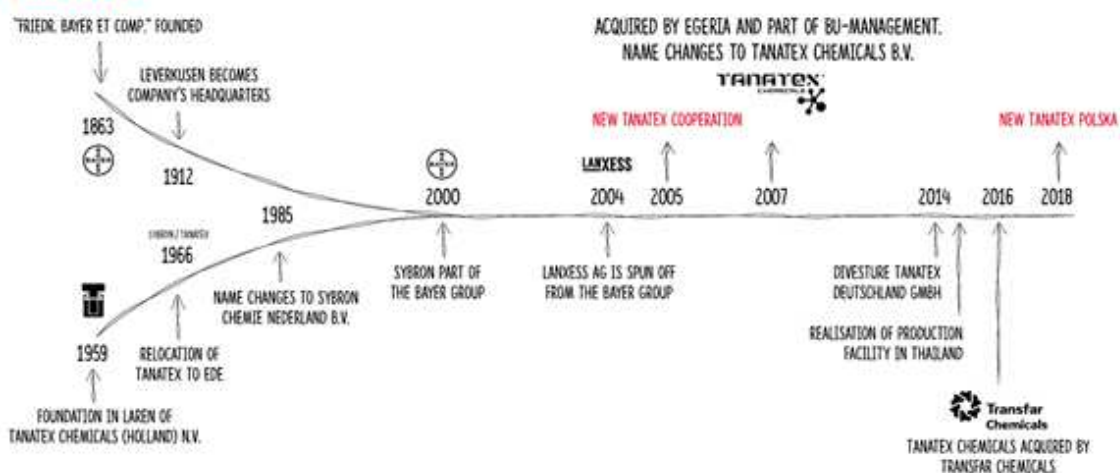
Prezesem Spółki jest p. Paolo Rosaspina

Przedstawicielem handlowym jest p. Edyta Grzanka





Historia



Zrównoważony koncept firmy TANATEX dla procesów włókienniczych

- Zielona technologia z zastosowaniem GLINEK w procesach tekstylnych
- Zrównoważony koncept firmy Tanatex dla procesów barwienia
- Technologia kontroli nieprzyjemnych zapachów bazująca na minerałach (Zeolitach)
- Backlit – powłoczenie pod zadruk z zastosowaniem środków trudnopalnych
- Nowe przygotowanie pod druk cyfrowy niezawierające mocznika

7: ADDING PASSION TO TEXTILES.

TANATEX
CHEMICALS

Wprowadzenie : MINERAŁY

Matka Ziemia dostarcza nam różnorodnych minerałów

- **Ok. 4000 różnych minerałów jest znanych na świecie**, wiele z nich jest przyjemnych ale nie wszystkie można wykorzystać do celów technicznych



Kwarc Różowy



Rodolit



Biotyt



Kaolinit



Rosazyt



Topaz

- 99% ziemi składa się z tylko 8 minerałów
- **Mineralna grupa krzemianów** jest najważniejszą i najlepiej poznaną:
 - **Glinki** - aluminium/tlenki metali + dwutlenek krzemu
 - **Zeolity** - aluminium/tlenki metali + dwutlenek krzemu
 - **Krzemiany** - tlenki metali + dwutlenek krzemu

5: ADDING PASSION TO TEXTILES.

TANATEX
CHEMICALS

GLINKA

- Gdy **GLINKĘ** zanurzymy w wodzie następuje silne pęcznienie warstw (efekt zagęstnika)
- Gdy intensywnie potrzemy wilgotną glinę (działanie dyspergujące), krystaliczna struktura ulega deformacji i oddzielają się warstwy gliny
- **Poprzez dyspersję, aktywna powierzchnia** gliny jest powiększona do **700 m²/g** gliny



Minerały w Procesach Tekstylnych

W ciągu ostatnich 20 lat TANATEX opracował produkty do procesów włókienniczych bazujące na minerałach:

GLINKA

TANNEX® GEO (stabilizator do okresowego bielenia nadtlenkiem wodoru)

TANNEX® NOVECO („all-in” wielofunkcyjny produkt do okresowego bielenia nadtlenkiem wodoru)

TANNEX® TERGEO („all-in” wielofunkcyjny środek do okresowego bielenia nadtlenkiem z efektem zwilżenia)

TANATERGE® ELB (bezpieczny środek zwilżający i emulgator do eliminacji olejów i wosków)

ZEOLITY

TANAPAL® M-RE (środek do opierania wyrobów celulozowych barwionych barwnikami reaktywnymi)

KRZEMIANY

TANNEX® RENA Liq. 01 (stabilizator do alkalicznego bielenia nadtlenkiem wodoru)

TANASPERSE® MDA 01 (środek dyspergujący, silnie buferujący do odklejania włókien syntetycznych)

Zrównoważony koncept firmy TANATEX dla procesów barwienia

- TANATEX oferuje zrównoważone koncepty dla procesów barwienia poliamidu, poliestru i celulozy redukujące energię, wodę i ścieki.
- Dla większości kolorów można uniknąć oddzielnego opierania bez negatywnego wpływu na proces barwienia.
- Proces 2-w-1: opieranie i barwienie w jednym
 - Poliamid
DIADAVIN® EPF 01 będzie zastosowany jako specjalny środek piorząco/emulgujący w kąpeli barwiącej
 - Poliester
TANALEV® EP 2015 będzie zastosowany podczas barwienia PES
 - Bawełna/Celuloza
TANALEV® EP 2027 będzie zastosowany do opierania i barwienia jednokąpielowego

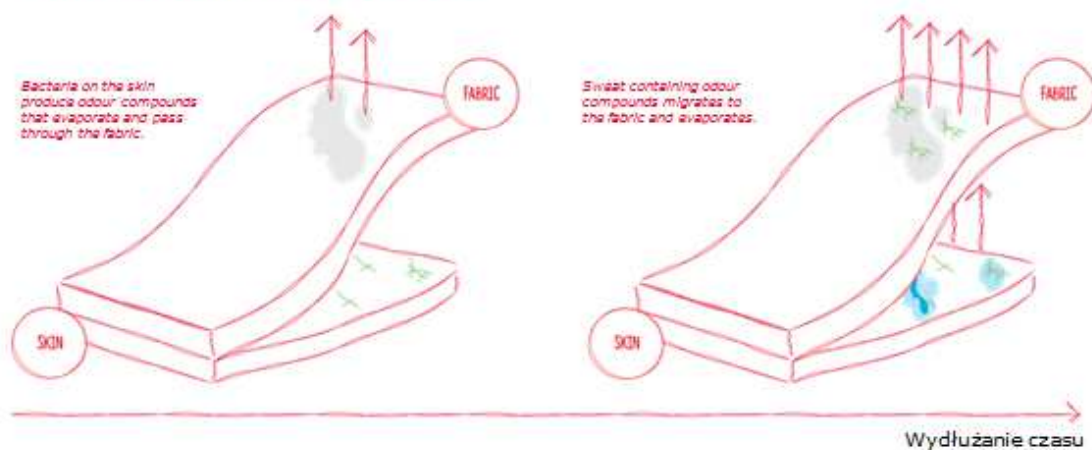


Zrównoważony koncept firmy TANATEX dla procesów barwienia

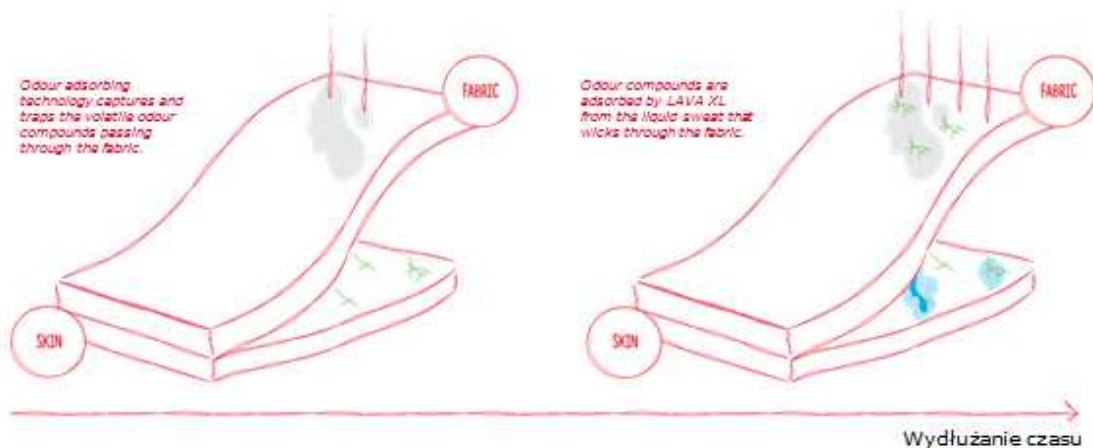
Technologia kontroli nieprzyjemnych zapachów bazująca na minerałach (Zeolity):

- **Sciensent LAVA XL™** wychwytuje i adsorbuje zapachy – nie maskuje ich
- **Sciensent LAVA XL™** jest odporny na pranie (aż do **50** prai)
- **Sciensent LAVA XL™** może być stosowany na szerokim zakresie wyrobów – od odzieżowych przez materace do wyrobów obiciowych
- **Sciensent LAVA XL™** jest powierzchniowo-czynną kombinacją minerałów:
 - Posiadającą ekstremalnie dużą powierzchnię
 - Wychwytującą różnego rodzaju cząsteczki
 - Trwałą i łatwo aplikowaną
 - Nie będącą biocydem
 - Samo-regenerującą pomiędzy praniem
 - Technologia potrójnego działania: przyciąga, adsorbuje i degraduje związki zapachowe ciała

Jak to działa bez LAVA XL™



Jak to działa z LAVA XL™



Zrównoważony koncept firmy TANATEX dla procesów wykończeniowych

Backlit – powleczenie pod zadruk z zastosowaniem środków trudnopalnych:

- Zapewnienie unikalnych, indywidualnych, dostosowanych do potrzeb rozwiązań, by sprostać coraz bardziej wymagającym wyzwaniom naszych klientów



Projekt Backlit

Jakie są specyfikacje?

- Trudnopalne (halogen free)
- OBA- rozjaśniacze optyczne
- Wodoodporne
- Pod zadruk, cyfrowy czy transferowy
- Jednorodne rozpraszanie światła
- Bardzo miękki chwyt
- Składanie nie powoduje powstawania białych śladów



TANA®JET- Zrównoważony koncept firmy TANATEX do przygotowania pod druk atramentowy

TANA®JET, elastyczna koncepcja uwzględniająca różne potrzeby klientów dla różnych:

- Substartów i artykułów
- Procesów aplikacji preparacji

Różnica w stosunku do klasycznego druku:

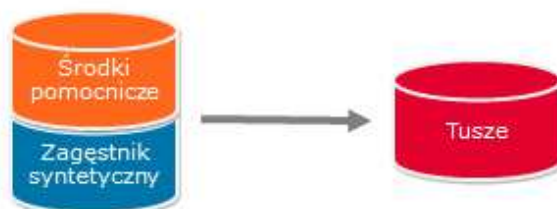
- W produkcji występuje dodatkowy krok: **preparacja inkjet**



Preparacja Inkjet

Wszystkie środki chemiczne w jednej kąpeli do preparacji

- Zagęstnik: by zapobiec migracji, gwarantuje dobrą ostrość i głębię koloru
- Środki pomocnicze: ustawienie odpowiedniego pH, mocznik, inne środki pomocnicze



Możliwe są różne procesy aplikacji, najczęściej stosowana jest aplikacja na fulardzie

TANA®JET – główne produkty

- Dla różnych substratów i wyrobów opracowano szereg zagęszczaczy i inhibitorów migracji
- Produkty te są głównie odpowiedzialne za uzyskanie głębokich i jaskrawych odcieni i dobrej ostrości

Produkty	Typ włókna				
	Celuloza	Poliamid	Poliester	Wełna	Jedwab
TANA®JET M 4003	•	•	•		•
TANA®JET M 4019	•	•	•	•	•
TANA®JET A 4100		•		•	•
TANA®JET D 4201		(•)	•		
TANA®JET EP 4300	•	•			

* M, A and D stand for Multiple, Acid or Disperse Ink

TANA®JET – pozostałe produkty

- Oprócz podstawowych produktów oferowane są dodatkowe środki pomocnicze do poprawy wyników drukowania

Type	Products *	Fibertype				
		Cellulosic	Polyamide	Polyester	Wool	Silk
Penetration	TANA®JET Wet R	✖				
Shade depth	TANA®JET Wet A		✖			
Sharpness	TANA®JET Wet PT	✖		✖		
Anti-reducing agent	TANA®JET Oxi R	✖			✖	✖
Fixation accelerators	TANA®JET EP 4028		✖		✖	✖
	TANA®JET EP 4031	✖				
Defoamer & deaerator	TANA®JET Air NF	✖	✖	✖	✖	✖

* M, A and D stand for Multiple, Acid or Disperse Ink

TANA®JET- Zrównoważony koncept firmy TANATEX do przygotowania pod druk atramentowy

TANATEX opracował dwa różne zamienniki mocznika:

- Dla poliamidu, jedwabiu i wełny do preparacji pod druk tuszami opartymi na barwnikach kwasowych
- Dla bawełny i wiskozy do preparacji pod druk tuszami opartymi na barwnikach reaktywnych

Zalety środków niezawierających mocznika:

- Mocznik może być całkowicie lub częściowo wyeliminowany
- Brak strat w wydajności i jaskrawości koloru w porównaniu do aplikacji z mocznikiem
- Produkty w płynie, łatwo mieszalne z wodą
- Zmniejszenie zatykania rur i przewodów
- Znacząca redukcja azotu w ściekach

Dziękujemy za uwagę!

Zachęcamy do zadawania pytań!

ISBN 978-83-944176-1-1