

STOWARZYSZENIE POLSKICH CHEMIKÓW KOLORYSTÓW

FUNDACJA ROZWOJU POLSKIEJ KOLORYSTYKI

**XXXV SEMINARIUM**

**POLSKICH KOLORYSTÓW**

Przyszłość Włókiennictwa -  
wyroby włókiennicze przyszłości

ZAKOPANE - KOŚCIELISKO

25.09.-27.09.2019 r.



STOWARZYSZENIE POLSKICH CHEMIKÓW KOLORYSTÓW

FUNDACJA ROZWOJU POLSKIEJ KOLORYSTYKI

**XXXV SEMINARIUM**

**POLSKICH KOLORYSTÓW**

**Przyszłość Włókiennictwa -  
wyroby włókiennicze przyszłości**

ZAKOPANE - KOŚCIELISKO

25.09.-27.09.2019 r.

Copyright© 2019 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 978-83-944176-2-8**



### ***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 XXXV 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:

<b>1. Działania podejmowane w Ministerstwie Przedsiębiorczości i Technologii na rzecz przemysłu lekkiego w Polsce</b> <i>dr inż. Alicja Wołukanis</i>	7
<b>2. Modyfikacja właściwości użytkowych wyrobu włókienniczego plazmą</b> <i>Joanna Borek-Donten, Regis Heyberger</i>	11
<b>3. Dlaczego producenci znanych markowych wyrobów oraz oryginalnych wyposażań wybierają wykończenia funkcyjne Tanatexu?</b> <i>René Hermse, mgr inż. Edyta Grzanka</i>	19
<b>4. SpectraVision – zmierz niemierzalne</b> <i>Fred Olschewski; mgr inż. Aleksandra Markowska</i>	31
<b>5. Tkaniny przeznaczone na odzież ochronną przed czynnikami termicznymi – właściwości, metody badań, wymagania</b> <i>dr inż. Waldemar Machnowski</i>	43
<b>6. Dermo Tekstyli. Wzmocnij swoje ciało z tekstyliami poddanymi obróbce R-Vital</b> <i>Karyn Wallaert, mgr inż. Andrzej Zawadzki</i>	55
<b>7. Jakość użytkowa odzieży ochronnej i roboczej w sektorze wynajmu i serwisowania tekstyliów</b> <i>dr inż. Anna Pinar, dr inż. Izabela Jasińska, dr inż. Elżbieta Mielicka, mgr Marta Zasepa, mgr Matylda Syska-Stasik</i>	73
<b>8. Innowacje w świecie tekstyliów – ITMA 2019</b> <i>mgr inż. Aneta Płóciennik., mgr inż. Tomasz Cieślak</i>	77
<b>9. Co powinniśmy wiedzieć o włóknach. Historia i perspektywy zastosowania w przemyśle włókienniczym</b> <i>mgr inż. Zenon Grabarczyk</i>	83
<b>10. Czernie czarniejsze od czerni Reactive Black 5</b> <i>mgr inż. Stanisław Prus, dr inż. Bogumił Gajdzicki, dr inż. Kazimierz Blus</i>	105
<b>11. Możliwość zastosowania barwników naturalnych w skali przemysłowej</b> <i>dr inż. Bogumił Gajdzicki, dr inż. Anetta Walawska, mgr inż. Joanna Olczyk</i>	121
<b>12. Powlekanie wyrobów włókienniczych apreturą antypalną</b> <i>mgr inż. Magdalena Sobczak</i>	137
<b>Informacja Fundacji Rozwoju Polskiej Kolorystyki o materiałach do badań i oceny odporności wybarwień</b>	6
<b>Spis referatów wygłoszonych i wydrukowanych w materiałach podczas trzydziestu pięciu seminariów Polskich Chemików Kolorystów</b>	154



## Fundacja Rozwoju Polskiej Kolorystyki

Dążąc do ujednoczenia 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
	
<b>Statement of Conformity</b>	
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	
<b>Independent Testing</b>	
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.	
<b>Internal Master Standards</b>	
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.	
<b>Packaging</b>	
Please ensure that the product is retained in its original SDC packaging, which contains the correct batch details. All product packaging is tested to ensure there are no contaminants that could cause product degradation to occur. Pack sizes are measured and approved using UK weights and measures act.	
Signed:	
	M Yare – Managing Director

SDC Enterprises Limited, Unit 29 Pitcliffe Way, Bradford BD5 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.: + 48 516 048 749 – 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.

## **Działania podejmowane w Ministerstwie Przedsiębiorczości i Technologii na rzecz przemysłu lekkiego w Polsce**

*dr inż. Alicja Wołukanis - Radca Ministra,  
Ministerstwo Przedsiębiorczości i Technologii, Departament Innowacji*

Polska gospodarka potrzebuje nowych impulsów rozwojowych, które zapewnią stabilny wzrost konkurencyjności w oparciu o inne niż dotychczas czynniki rozwojowe, a jednocześnie musi uwzględniać wyzwania zewnętrzne warunkujące ten rozwój. Nowy model rozwoju, to przede wszystkim rozwój odpowiedzialny oraz społecznie i terytorialnie zrównoważony. Odnosi się on zarówno do kwestii gospodarczych, społecznych, środowiskowych, terytorialnych, jak i instytucjonalnych.

Wychodząc naprzeciw założonym celom oraz czekających nas wyzwaniom, Minister Przedsiębiorczości i Technologii uczynił wspieranie przedsiębiorczości jednym z kluczowych zadań. W trosce o poprawę sytuacji ekonomicznej naszych przedsiębiorców, podejmujemy liczne inicjatywy legislacyjne, aby ułatwić im prowadzenie firm oraz wzmocnić otoczenie biznesu.

W ubiegłym roku weszła do obiegu prawno-tzw. „Konstytucja biznesu”. Tworzy ją pakiet 5 ustaw, gruntownie zmieniających polską rzeczywistość biznesową. Są to: Prawo przedsiębiorców, Ustawa o Rzeczniku Małych i Średnich Przedsiębiorstw, Ustawa o Centralnej Ewidencji i Informacji o Działalności Gospodarczej i Punkcie Informacji dla Przedsiębiorcy, Ustawa o zasadach uczestnictwa przedsiębiorców zagranicznych i innych osób zagranicznych w obrocie gospodarczym na terytorium RP oraz przepisy wprowadzające ustawę – Prawo przedsiębiorców oraz ustawa o zmianie niektórych ustaw w celu ograniczenia zatorów płatniczych. Ustawa przeciwdziałająca zatorom płatniczym wejdzie w życie 1 stycznia 2020 r. i główne jej rozwiązania dotyczą: skrócenia terminów zapłaty, uprawnienia prezesa UOKiK do ścigania przedsiębiorstw generujących największe zatory, zobowiązania największych firm do raportowania do MPiT swoich praktyk płatniczych, ulgi na złe długi w PIT i CIT (na wzór tej w VAT).

Sektor małych i średnich przedsiębiorstw stanowi dominujące środowisko, w którym powstają i funkcjonują przedsiębiorstwa rodzinne. Mamy świadomość, że w biznesie rodzinnym udana sukcesja jest procesem newralgicznym, gdyż od jej powodzenia zależy rozwój przedsiębiorstwa. Dlatego wychodząc naprzeciw zagrożeniom wynikającym z problemu złożoności sukcesji po zmarłym przedsiębiorcy, Minister Przedsiębiorczości i Technologii wypracował rozwiązania, które wreszcie „umożliwią realną sztafetę pokoleń w polskim biznesie”. Ustawa z dnia 7 czerwca 2018 r. o zarządzie sukcesyjnym przedsiębiorstwem osoby fizycznej stanowi konkretną odpowiedź na powyższe problemy. Od tej chwili jednoosobowe przedsiębiorstwa będą mogły bez problemu kontynuować działalność po śmierci właściciela.

Ww. zmiany legislacyjne dotyczą sektora przemysłu, w tym przedsiębiorstw przemysłu lekkiego. Bezpośrednio, w odniesieniu do sektora przemysłu lekkiego, Ministerstwo Przedsiębiorczości i Technologii było zaangażowane w:

- 1) opiniowanie podstaw programowych kształcenia w zawodach szkolnictwa branżowego oraz dodatkowych umiejętności zawodowych w zakresie wybranych zawodów szkolnictwa branżowego,
- 2) program - AKCELERATOR BRANŻOWY DLA SEKTORA „MODA POLSKA”
- 3) inicjatywę zawiązania partnerstwa na rzecz tłumaczenia opracowania pt. *Wytyczne OECD dotyczące należytej staranności w zakresie odpowiedzialnych łańcuchów dostaw w sektorze tekstylno-odzieżowym i obuwniczym.*

## SZKOLNICTWO ZAWODOWE

Istotnym dokumentem w sprawie szkolnictwa zawodowego jest Rozporządzenie Ministra Edukacji Narodowej z dnia 16 maja 2019 r. w sprawie podstaw programowych kształcenia w zawodach szkolnictwa branżowego oraz dodatkowych umiejętności zawodowych w zakresie wybranych zawodów szkolnictwa branżowego (Dz. U. poz. 991), którego załącznik nr 23 zawiera podstawy programowe kształcenia w zawodach przemysłu mody:

- 1) garbarz skór;
- 2) technik garbarz;
- 3) kaletnik;
- 4) kuśnierz;
- 5) obuwnik;
- 6) technik obuwnik;
- 7) technik technologii wyrobów skórzanych;
- 8) pracownik pomocniczy krawca;
- 9) krawiec;
- 10) technik przemysłu mody;
- 11) operator maszyn w przemyśle włókienniczym;
- 12) rękodzielnik wyrobów włókienniczych;
- 13) technik włókienniczych wyrobów dekoracyjnych;
- 14) technik włókiennik.

W opiniowaniu ww. projektu rozporządzenia, na etapie konsultacji publicznych wzięły udział nieliczne szkoły zainteresowane kształceniem w wymienionych zawodach oraz związki pracodawców. Zachęcamy przedsiębiorców do współpracy ze szkołami branżowymi w zakresie kształtowania programów kształcenia i wymagań stawianych przyszłym pracownikom.

Przyszłość przemysłu wiąże się z inwestycjami w kapitał ludzki, które stanowią podstawowy warunek wzrostu konkurencyjności przedsiębiorstw. Jednocześnie, analiza wsparcia w obszarze przedsiębiorczości wskazuje, że istnieje szereg barier dla podnoszenia kwalifikacji kadr w polskich przedsiębiorstwach. Należą do nich m.in. niskie zapotrzebowanie na wiedzę, słabo rozwinięta kultura uczenia się, brak strategicznego zarządzania wiedzą w przedsiębiorstwach oraz niedostateczne dostosowanie tematyki oferowanych szkoleń do potrzeb przedsiębiorców.

W Polsce prowadzone są prace zmierzające do zmodernizowania krajowego systemu kwalifikacji. Nowy system ma połączyć w uporządkowaną, wewnętrznie spójną całość proces uczenia się przez całe życie i zdobywania kompetencji przez Polaków. Wdrożenie nowego systemu oznacza położenie większego nacisku na efekty uczenia się, a nie na sam proces nauki i zdobywania umiejętności. Nowy Krajowy System Kwalifikacji oznacza, wszystkie ważne kwalifikacje na rynku pracy będą jasno opisane, dając informację, co posiadacz określonego dyplomu czy certyfikatu wie, co umie, i jak potrafi się zachować w swojej roli zawodowej.

Identyfikowanie i dopasowywanie kompetencji i kwalifikacji potrzebnych w gospodarce jest wspierane przez powoływane Rady Sektorowe do spraw Kompetencji. Ich zadaniem jest określanie przy bezpośrednim udziale przedstawicieli danego sektora istniejącego i przyszłego zapotrzebowania na odpowiednie kadry i kompetencje, w które powinny posiadać osoby pracujące w danym sektorze. Zadaniem Rad jest wydawanie rekomendacji w tym zakresie, które następnie będą mogły zostać uwzględnione w procesach edukacyjnych na właściwym poziomie.

Należy podkreślić, że w obszarze szkolnictwa zawodowego działania podejmuje również Rada Sektorowa ds. Kompetencji Sektora Przemysłu Mody i Innowacyjnych Tekstyliów<sup>1</sup>, powołana

---

<sup>1</sup> <http://www.modakompetencje.prywatni.com.pl/>

w ramach projektu finansowanego z Programu Operacyjnego Wiedza Edukacja Rozwój, Oś priorytetowa II – Efektywne polityki publiczne dla rynku pracy, gospodarki i edukacji, Działanie 2.12 Zwiększenie wiedzy o potrzebach kwalifikacyjno-zawodowych (PARP).

Celem Projektu jest umożliwienie oddziaływania przedsiębiorców z sektora przemysłu mody i innowacyjnych tekstyliów na dostawców usług edukacyjnych i rozwojowych, zarówno w sferze edukacji formalnej, jak i pozaformalnej oraz zbudowanie właściwego partnerstwa przedsiębiorstw z tego sektora z instytucjami rynku pracy poprzez powołanie i funkcjonowanie Rady ds. Kompetencji Sektora Przemysłu Mody i Innowacyjnych Tekstyliów w terminie 10.2016-06.2023. Liderem w projekcie jest: Związek Przedsiębiorców Przemysłu Mody Lewiatan, Partnerem PIOT – Związek Pracodawców Przemysłu Odzieżowego i Tekstylnego.

## **AKCELERATOR BRANŻOWY DLA SEKTORA „MODA POLSKA”**

Projekt/program jest wspólnym przedsięwzięciem PFR S.A. i Ministerstwa Przedsiębiorczości i Technologii, we współpracy z Grupą PFR. Program skierowany jest do małych, średnich i dużych przedsiębiorstw, które:

- prowadzą działalność na terytorium Rzeczypospolitej Polskiej;
- mogą być spółkami notowanymi na giełdzie;
- posiadają w swoich zasobach dominujący udział kapitału krajowego;
- koncentrują się głównie na działalności w branży modowej;
- eksportują lub dopiero planują swoją ekspansję na rynki zagraniczne.

Jeżeli aplikacja zostanie oceniona pozytywnie, przedsiębiorca zostaje zaproszony na spotkanie i rozpoczyna pracę nad strategią wejścia na rynek zagraniczny i zapoznaje się z nowymi rozwiązaniami dla eksportu.

Program trwa dwa- trzy miesiące i składa się z następujących komponentów:

1. Strefa Rozwiązań – to dwudniowe spotkanie warsztatowe, podczas którego przedsiębiorca może uzyskać praktyczną wiedzę o narzędziach służących rozwojowi eksportu, oferowanych przez Grupę PFR oraz podmioty współpracujące z Akceleratorem (PFR S.A., MPiT, BGK, PAIH, PARP, KUKE, KUKE Finance, PFR TFI, ARP);
2. Strefa Dialogu – w ramach tego etapu przedsiębiorca ma wpływ na kreowanie nowych rozwiązań dla eksportu. W ramach dialogu z administracją publiczną i ekspertami przedsiębiorcy mają możliwość zidentyfikowania barier rozwoju w swojej branży;
3. Strefa B2B – zorganizowana jest dla przedsiębiorcy spotkanie B2B z instytucjami z Grupy PFR, po to aby indywidualnie dobrać narzędzia wsparcia eksportu do potrzeb firmy.

W 2019 r. program Akceleratora Branżowego dla Sektora „Moda Polska” został zrealizowany w kwietniu i w maju. Zgłosiło się 40 przedsiębiorstw, ale pozytywną weryfikację przeszło 15. Ministerstwo Przedsiębiorczości i Technologii zakłada, że programy w formule akceleratora będą wznawiane również dla innych branż.

## **WYTYCZNE OECD**

Ministerstwo Przedsiębiorczości i Technologii we współpracy z Ministerstwem Inwestycji i Rozwoju zaangażowane jest w działania na rzecz podnoszenia konkurencyjności przedsiębiorstw i od początku popierało inicjatywę zawiazania partnerstwa na rzecz tłumaczenia opracowania pt. *Wytyczne OECD dotyczące należytej staranności w zakresie odpowiedzialnych łańcuchów dostaw w sektorze tekstylno-odzieżowym i obuwniczym*<sup>2</sup>, z zaangażowaniem partnerów z przemysłu tekstylno-odzieżowego i skórzanego. *Wytyczne OECD* stanowią praktyczne narzędzie do identyfikacji potencjalnych negatywnych skutków działalności przedsiębiorstw związanych z poszanowaniem praw człowieka, wdrażaniem odpowiednich standardów bezpieczeństwa i higieny pracy, ochrony środowiska.

---

<sup>2</sup> <https://www.gov.pl/web/inwestycje-rozwoj/wytyczne-oecd>

Firmy mogą również realizować swoją odpowiedzialność społeczną poza procesami biznesowymi, jak na przykład poprzez współpracę z administracją publiczną na rzecz tworzenia różnego rodzaju przepisów prawnych i standardów. Zaangażowanie przedsiębiorców w tłumaczenie *Wytycznych OECD* świadczy o tym, że mogą być one pomocne przedsiębiorcom we wdrożeniu zasad społecznej odpowiedzialności przedsiębiorstw i budowaniu swojej konkurencyjnej pozycji, ale też o tym, że poszerza się ich świadomość w tym obszarze.

Prowadzenie jawnej transparentnej polityki wdrażania zasad społecznej odpowiedzialności biznesu przez przedsiębiorców może być pomocne w przyciąganiu pracowników do przedsiębiorstw przemysłu lekkiego. Warto rozważyć ten aspekt przez przedsiębiorców. Wdrażanie zasad społecznej odpowiedzialności we wszystkich obszarach funkcjonowania firmy to jeden z elementów budowania jej trwałej wartości i przewagi konkurencyjnej.

Tematyka wdrażania zasad odpowiedzialnego biznesu już od dawna pojawiała się w rozmowach z przedstawicielami wspomnianego sektora. Przemysł był informowany o wejściu w życie 6 grudnia 2014 r. Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2014/95/UE z dnia 22 października 2014 r. zmieniająca dyrektywę 2013/34/UE w odniesieniu do ujawniania informacji niefinansowych i informacji dotyczących różnorodności przez niektóre duże jednostki oraz grupy. Pamięamy, że zgodnie z powyższą dyrektywą oczekuje się, że przedsiębiorstwa zatrudniające powyżej 500 osób i spełniające jeden z dwóch warunków finansowych: albo przekraczające 85.000.000 zł sumy aktywów bilansu na koniec roku obrotowego lub 170.000.000 zł przychodów netto ze sprzedaży towarów i produktów za rok obrotowy są zobowiązane do ujawniania informacji na temat polityk stosowanych w firmie w zakresie spraw ochrony środowiska, aspektów społecznych i pracowniczych, poszanowania praw człowieka, kwestii zwalczania korupcji i przekupstwa oraz zachowania równowagi płci w zarządach.

Liczba podmiotów, które wg. REGON zatrudniają powyżej 999 pracowników wynosi 6, natomiast zatrudniających powyżej 249 pracowników jest 84, szacujemy, że wymóg liczby podmiotów zatrudniających powyżej 500 pracowników może spełniać ok. 20-30 przedsiębiorstw z sektora tekstylnego-odzieżowego i skórzanego w Polsce.

Nie tylko przedsiębiorstwa spełniające wymóg wspomnianej dyrektywy zainteresowane są wdrażaniem zasad społecznej odpowiedzialności przedsiębiorstw (ang. *corporate social responsibility*, CSR). Informacje, które docierają do ministerstwa wskazują na to, że wiele firm (tych nie zobligowanych do wdrażania zasad), podnosząc jakość zarządzania przedsiębiorstwem decyduje się na wdrożenie zasad społecznej odpowiedzialności przedsiębiorstw polegającej m.in. na dostrzeganiu ludzi w procesach produkcji, dystrybucji i konsumpcji, a także na odpowiedzialnym, racjonalnym wykorzystywaniu zasobów i dbaniu o środowisko. Podjęcie tego typu działań na rzecz przygotowania i wdrażania zasad CSR wynika również ze współpracy na arenie międzynarodowej, gdzie partnerzy z innych krajów oczekują stosownych dokumentów potwierdzających posiadanie polityki w tym zakresie.

W Polsce w przemyśle tekstylnym funkcjonuje ok. 9 tys. przedsiębiorstw z czego 32 przedsiębiorstwa zatrudniają powyżej 249 osób, w przemyśle odzieżowym zarejestrowanych w systemie REGON jest ok. 25 tys. wśród, których 31 przedsiębiorstw zatrudnia powyżej 249 osób oraz w przemyśle skórzanym ok. 5,6 tys. z czego 10 przedsiębiorstw zatrudnia powyżej 249 osób. W każdym z wymienionych podsektorów przemysłu lekkiego przedsiębiorstwa zatrudniają do 9 zatrudnionych stanowią ok. 90 % firm.

Dane GUS pokazują, że w 2018 r., w branży tekstylnej i odzieżowej zatrudnienie wynosiło odpowiednio 49 tys. osób oraz 69 tys. osób (w zakładach zatrudniających 9 lub więcej osób). W branży skórzanej zatrudnienie wynosiło ok. 22 tys. pracowników.



# Modyfikacja właściwości użytkowych wyrobu włókienniczego plazmą

*Joanna Borek-Donten, Regis Heyberger*

*Molecular Plasma Group*

*Technoport 4B, Rue du Commerce*

*L-3895 Foetz, Luksemburg*

## **ABSTRAKT:**

Poniższy artykuł omawia procesy polimeryzacji plazmowej i nowe możliwości tworzenia ultracienkich funkcjonalnych warstw na szerokiej gamie powierzchni za pomocą unikalnej technologii Molecular Plasma Group. Szczególne przykłady wyrobów włókienniczych i aplikacji przemysłowych są przedstawione wraz z aktualnymi możliwościami technologicznymi i z uwzględnieniem efektywnej produkcji przemysłowej.

## **Plazma – typy i zastosowania**

Plazma, czyli zjonizowany gaz, jest uznawana za czwarty, obok gazów, cieczy i ciał stałych, stan skupienia. Jest to również najbardziej rozpowszechniony typ substancji występujący we wszechświecie, opisujący ponad 99% całej materii, głównie w postaci materiału tworzącego gwiazdy. Pomimo że w skali mikroskopowej, plazma składa się z cząstek naładowanych, wolnych elektronów i cząstek neutralnych, w skali makroskopowej plazma nie posiada ładunku elektrycznego.

Plazma wytworzona w warunkach laboratoryjnych dzieli się warianty wysoko- i niskotemperaturowe. Plazmy wysokotemperaturowe osiągają temperatury rzędu  $10^8$  K i są głównie przedmiotem badań nad reakcjami fuzji jądrowych. Plazmy niskotemperaturowe, również określane plazmami ‘zimnymi’, opisują plazmy o zakresie temperatur od temperatury pokojowej do  $10^3$ - $10^4$  K [1,2].

Od opisu zjawisk plazmowych przez Langmuira w 1927 r., podejmowano wiele prób użytkowania plazmy jako reaktywnego środowiska, w którym można przeprowadzać reakcje chemiczne i tworzyć nowe materiały.

W praktyce, ze względu na bardzo trudną kontrolę potencjalnych reakcji z elektronami, jonami, powstającymi wolnymi rodnikami oraz fotonami UV emitowanymi w plazmie, tylko wyjątkowo stabilne typy substancji chemicznych są w stanie przetrwać kontakt z plazmą tworzoną przez większość typów generatorów. Dodatkowo często się zdarzają wyładowania elektryczne, które powodują krótkotrwałe i niekontrolowany wzrost temperatury – zjawisko przypominające występujący w naturze piorun. Te wszystkie czynniki również komplikują modelowanie procesów zachodzących w plazmie, utrudniając przewidywanie i analizę przebiegów plazmowych procesów chemicznych.

Plazma w ‘zimnej’ postaci jest używana głównie do czyszczenia lub trawienia warstw powierzchniowych materiałów. W kontakcie z reaktywnymi cząstkami plazmy wszelkie organiczne i nieorganiczne zanieczyszczenia są rozkładane, często razem z powierzchniową warstwą materiału [3,4]. Tego typu procesy określa się aktywacją plazmową, gdyż oprócz czyszczenia powierzchni, lokalne utlenianie powierzchni powoduje zwiększenie energii powierzchni poprzez inkorporacje utlenianych grup funkcyjnych. Taka aktywacja nie jest trwała i powierzchnia aktywowana powoli traci swoje właściwości – z zależności od materiału dzieje się to na przestrzeni od kilku godzin do kilku dni.

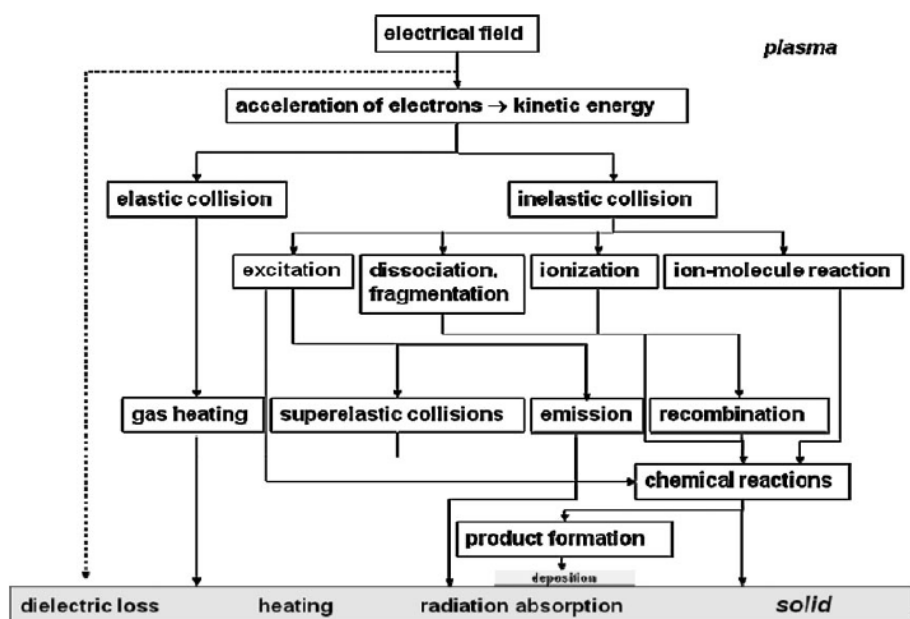
## Polimeryzacja plazmowa

Obniżenie energii plazmy i kontrolowanie dopływu reaktywnych substancji pozwala na deponowanie organicznych warstw polimerowych. Polimery nanoszone plazmowo charakteryzują się dużym stopniem usieciowania, dużą stabilnością termalną i odpornością na rozpuszczalniki oraz czynniki mechaniczne. Jednakże poprzez obecność uwieczonych wolnych rodników oraz często znaczny zakres nienasyceń, powłoki te mogą zachowywać niezerową reaktywność po depozycji, przez co właściwości warstw powierzchniowych zmieniają się z czasem [5,6,]. Rys. 1 pokazuje generalny schemat różnorodności procesów zachodzących podczas reakcji polimeryzacji i depozycji w plazmie. Przy tak dużej liczbie różnych procesów, musi być zachowany bardzo delikatny balans, aby doprowadzić do pokrycia powierzchni odpowiednio rozgałęzionym i usieciowanym polimerem bez defektów czy nieciągłości powłoki.

Z wyżej wymienionych powodów, wdrażanie plazmy jako reaktywnego medium mogącego przyspieszać lub umożliwiać reakcje chemiczne jest wciąż raczej ograniczone i, prócz procesów stricte aktywacyjnych, raczej mało popularne w przemyśle. Przykładem dobrze rozwiniętej technologii plazmowej jest też nanoszenie powłok metalizowanych (głównie w technice próżniowej) czy nieorganicznych, ze względu na dużą odporność tego typu prekursorów na destrukcyjne działanie plazmy [8].

Największą zaletą plazmowego nanoszenia powłok polimerowych jest tworzenie wiązań kowalencyjnych między nanoszoną powłoką a modyfikowaną powierzchnią, co umożliwia trwałe zmienianie właściwości nawet niereaktywnych materiałów. Powłoki nanoszone plazmowo charakteryzują się bardzo wysoką siłą związania do materiału, umożliwiając np. łączenie niekompatybilnych substancji.

W dalszej części tego artykułu przedstawimy unikalne możliwości nanoszenia m.in. organicznych nanopowłok na szeroką gamę materiałów za pomocą atmosferycznej (niepróżniowej) molekularnej plazmy mpg. Zostaną również omówione funkcjonalne powłoki znajdujące zastosowanie w przemyśle włókienniczym.



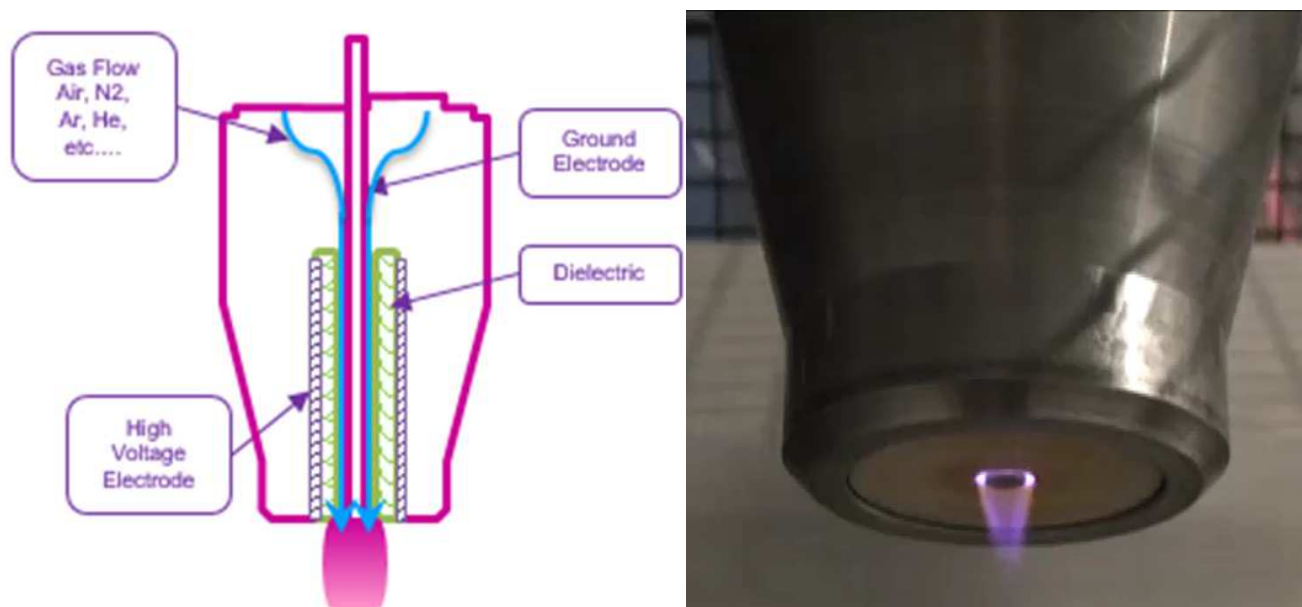
Rysunek 1. Schemat procesów fizycznych i chemicznych przy polimeryzacji plazmowej. Adaptowane z [7]

## MPG – krótka historia

Firma Molecular Plasma Group powstała jako spin-off dwóch instytucji badawczych – VITO (Flemish Institute for Technological Research w Belgii) oraz LIST (Luxembourg Institute of Science and Technology). VITO pracowało nad rozwojem atmosferycznej plazmy molekularnej jako metody nanoszenia różnego rodzaju powłok funkcjonalnych, podczas gdy LIST używał sprzętu dostarczanego przez VITO do rozwoju formulacji nowych powłok. MPG powstało w wyniku połączenia tych dwóch ekspertyz, aby móc dostarczać kompleksowe rozwiązania w zakresie nowoczesnych powłok, od prac nad formulacją po projektowanie i realizację w pełni przemysłowych maszyn produkcyjnych zorientowanych na wydajne realizowanie procesu nanoszenia powłok.

## Koncepty technologiczne w reaktorach plazmowych MPG

Technologia plazmy MPG charakteryzuje się barierą dielektryczną pokrywającą jedną z elektrod [REF XXXXX]. To dodatkowo spowalnia elektrony w plazmie, eliminując zjawisko iskrzenia i wyładowań, co umożliwia większą kontrolę nad kreowaną plazmą oraz powtarzalność i większą przewidywalność reaktywności. Oprócz tego wszelkie procesy zachodzą w tzw. poświacie (plasma afterglow), bez narażania modyfikowanej powierzchni oraz nanoszonego prekursora na bezpośredni kontakt z przestrzenią międzyelektrodową. Rys. 2. demonstruje schemat małego reaktora plazmowego PlasmaSpot®. Składa się on z dwóch koncentrycznych tubularnych elektrod, z których elektroda wysokiego napięcia jest pokryta ceramiczną barierą dielektryczną. Gaz, który przepływa między elektrodami, jest wzbudzany do stanu plazmy i przy ujściu elektrod wchodzi w kontakt z prekursorem (czyli substancją nanoszoną) w formie aerozolu oraz równocześnie aktywuje modyfikowaną powierzchnię substratu.



Rysunek 2. Po lewej: Schemat głowicy plazmowej PlasmaSpot® MPG. Po prawej: zdjęcie głowicy PlasmaSpot® z widoczną poświatą plazmy azotowej

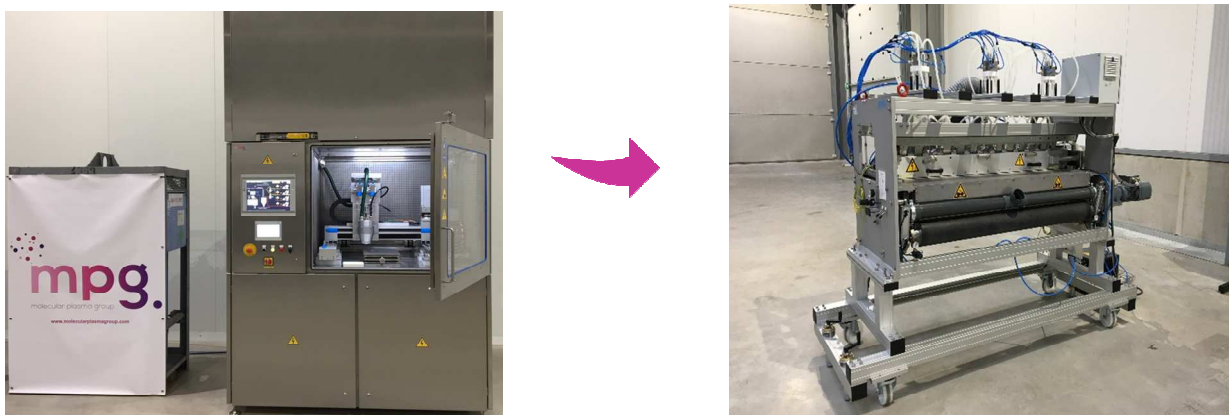
## Prekursory chemiczne i gazy generujące plazmę

Projekt generatorów plazmowych został zrealizowany tak, aby umożliwić generację plazmy z wielu gazów, jak np. azotu, powietrza, argonu, helu, dwutlenku węgla i innych. Dobór gazu umożliwia lepszą kontrolę reaktywności z dostarczaną procesowi mocy oraz pozwala na dalsze obniżenie siły plazmy. Proces zachodzi w temperaturze otoczenia. Pozwala to na wprowadzanie i tworzenie powłok z aktywowanych plazmowo organicznych prekursorów, a nawet nanoszenie bezpośrednio biocząsteczek (jak np. przeciwciała) i kowalencyjne przytwierdzenie ich do poddanej działaniu plazmy powierzchni.

Proces nanoszenia pozwala uzyskać powłoki o grubości od nanometra do ok. 100 nm w prostej, jednostopniowej reakcji. Prekursor jest wprowadzany bezpośrednio w formie aerozolu do reaktora, co eliminuje energo- i materiałochłonne etapy kąpieli oraz nie generuje ścieków przemysłowych. Tworzenie powłok nanometrowych pozwala również ograniczyć ilość zużywanych monomerów czy prekursorów w porównaniu z tradycyjnymi metodami pokrycia, tworzącymi powłoki o grubości kilku mikrometrów.

Ważnym aspektem technologii powłok plazmowych jest ograniczenie modyfikacji materiału do warstwy powierzchniowej, co pozwala na zachowanie charakterystycznych właściwości materiału, takich jak odporność mechaniczna.

## Możliwości technologii reaktorów – od systemów badawczych do linii przemysłowych



Rysunek 3. Po lewej: reaktor plazmowy PlasmaSpot®. Po prawej: reaktor plazmowy PlasmaLine® o szerokości głowicy 120 cm, przystosowany do integracji w produkcji roll-to-roll

PlasmaSpot® – mniejszy reaktor plazmowy, z średnicą strumienia plazmy ok. 1 cm. PlasmaSpot® pozwala na tworzenie powłok plazmowych na substratach do rozmiarów A4 i szybką zmianę prekursorów czy gazów procesowych. Jest to reaktor służący do modyfikacji małych powierzchni lub prac nad formułacjami.

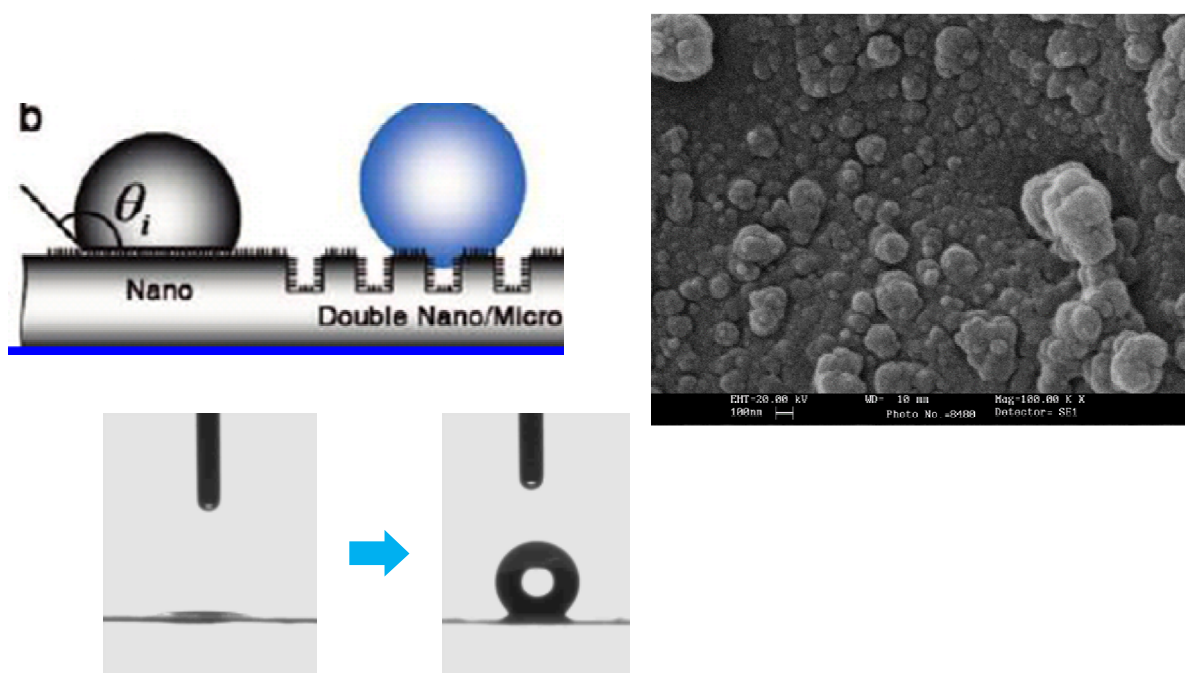
PlasmaLine® – linia reaktorów podłużnych, o szerokości głowicy od 20 do 120 cm. Pozwalają na modyfikację większych ilości materiałów, integrację z produkcją on line czy systemami roll-to-roll. Na zamówienie mpg może opracować szerszy reaktor. W odróżnieniu od systemów koronowych, gdzie systemy liniowe są złożone z rzędu małych strumieni, PlasmaLine® charakteryzuje się nieprzerwaną kurtyną plazmy na całej szerokości głowicy reaktora.

## Przykłady zastosowania atmosferycznej plazmy molekularnej do zmieniania właściwości powierzchniowych wyrobów włókienniczych

Szerokie możliwości nanoszenia różnorodnych substancji chemicznych na wiele rodzajów materiałów, pozwalają dobrać substancje w taki sposób, aby wyeksponować docelowe grupy funkcyjne na modyfikowanej powierzchni i długotrwale zmienić właściwości powierzchniowe substratu. W zależności od odpowiedniego doboru prekursorów, można m.in. osiągnąć następujące właściwości:

### **Zwilżanie / hydrofilowość oraz hydrofobowość**

Polimeryzacja plazmowa pozwala na uzyskanie szerokiej gamy właściwości hydrofilowych oraz hydrofobowych [10,11]. Za pomocą prekursorów fluorowych, można uzyskać powłoki superhydrofobowe/superoleofobowe dzięki nanostrukturze i naturze chemicznej polimeru, rys. 4. Za pomocą prekursorów hydrofobowych, można również uzyskać powłoki hydrofobowe bez użycia fluoru.



Rysunek 4. Przykładowa morfologia superhydrofobowej powłoki uzyskanej z fluoropolimeru naniesionego plazmowo [10]

### **Klejenie / adhezja**

Wiele problemów z adhezją wynika z niskiej energii powierzchniowej danego materiału lub braku kompatybilności z reaktywnym systemem klejącym (jak na przykład klejem epoksydowym czy poliuretanami). Poprzez deponowanie warstw o wysokiej energii powierzchniowej (np. akrylowych) lub nanoszenie prekursorów z odpowiednimi grupami funkcyjnymi, które mogą brać udział w reakcji utwardzania. Za pomocą cienkiej nanopowłoki plazmowej, można uzyskać bardzo silną adhezję, nawet na trudno modyfikowalnych materiałach [12], jak np. teflon.

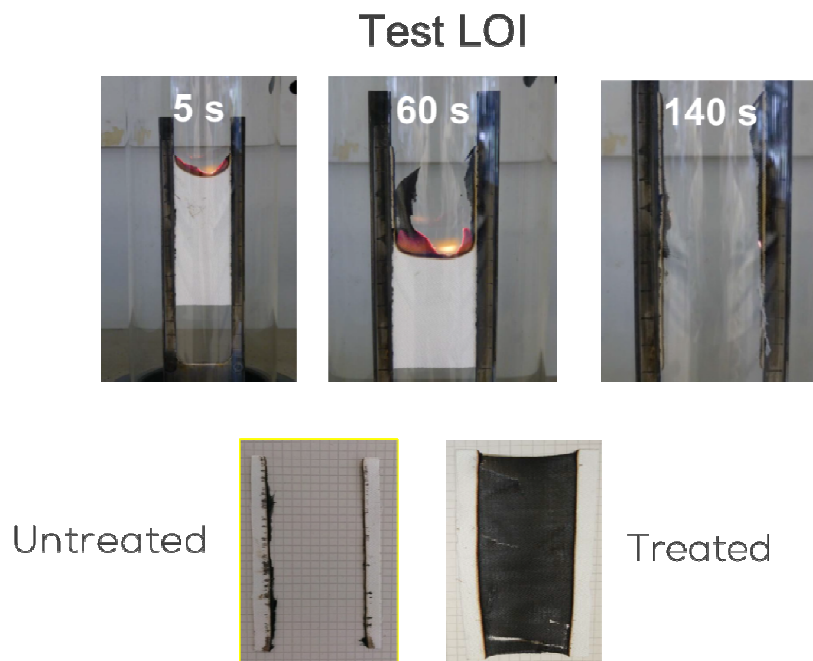
### **Antybakteryjność**

Powłoki antybakteryjne można uzyskiwać na kilka sposobów. Kilkoma przykładami są powłoki hydrofobowe, które zapobiegają przyczepianiu się mikroorganizmów do danej powierzchni, po-

włoki organosilanowe, które ze względu na dużą szorstkość powłoki mogą rozerwać ściany bakteryjne. Często wykorzystywane są również związki zawierające czwartorzędowe sole amonowe lub nanocząstki metalowe. Za pomocą polimeryzacji plazmowej, można uzyskać trwałe powłoki, które ze względu na kowalencyjny charakter uwiązania cienkiej powłoki, są odporne na kontakt z wodą czy innymi rozpuszczalnikami [13].

### **Ognioodporność**

Dodatkowe działanie ognioodporne jest z reguły uzyskiwane za pomocą organofosforanów. Cienkie powłoki nanoszone plazmą mogą wspomóc opóźnianie zapłonu czy wygaszanie płomienia, jednak efektywność jest ograniczona grubością materiału podstawowego. Bardzo dobre efekty są osiągnięte dla tkanin lekkich, zaś trudniej jest powstrzymać tlenie się materiału wewnątrz, gdzie nie ma powłoki plazmowej. Rys. 5. Demonstruje poprawę właściwości ognioodpornych papieru celulozowego po powleczeniu materiału cienką warstwą polimeru organofosforanowego [14].



Rysunek 5. Przykładowy wynik testu spalania dla zmodyfikowanego plazmą papieru celulozowego [14]

### **Rodzaje materiałów, które można poddać modyfikacji plazmą molekularną**

Największą zaletą metod plazmowych jest bardzo szeroka gama materiałów, które można modyfikować poprzez nanoszenie trwałych powłok. Zimna plazma atmosferyczna pozwala na modyfikowanie materiałów, które są wrażliwe na działanie temperatury i rozpuszczalników (np. jedwab lub biodegradowalne polimery) a także tych materiałów, na które ciężko nanieść powłoki (np. teflon czy włókna aramidowe) poprzez odpowiedni dobór parametrów procesowych.

Z tego względu, każdy typ powłoki powinien być rozpatrywany indywidualnie i oprócz funkcji, rodzaj materiału i odpowiedni prekursor chemiczny dla danej powłoki musi być wzięty pod uwagę. Niewątpliwie wraz z rozpowszechnianiem technologii, będą się pojawiać uniwersalne rozwiązania – z nabytych doświadczeń wynika, że najlepsze rezultaty są osiągnięte przy indywidualnym podejściu do każdego problemu. Wymaga to fazy wstępnych badań i rozwoju formułacji wraz z producentem materiałów. Dlatego też technologia molekularnej plazmy atmosferycznej



w założeniu ma raczej pozwalać na rozwój nowych i oryginalnych rozwiązań, gdzie bardziej tradycyjne metody zawodzą, a nie zastępowaniem już istniejących technologii.

## **Podsumowanie**

Powyższy artykuł miał na celu opisanie technologii plazmy atmosferycznej rozwijanej przez Molecular Plasma Group, jako środka umożliwiającego deponowanie trwale związanych powłok polimerowych o szerokiej gamie funkcjonalności. Plazma atmosferyczna MPG pozwala nawet na bezpośrednie deponowanie biocząsteczek, jak np. przeciwciał i oferowanie rozwiązań w zagadnieniach, gdzie tradycyjne metody polimeryzacji i modyfikacji powierzchniowej nie dają satysfakcjonujących wyników.

Metoda plazmowa pozwala na nanoszenie nanometrowych powłok i eksponowanie różnorodnych grup funkcyjnych na powierzchni materiału, umożliwiając dalsze reakcje bądź nadając nowe właściwości powierzchniowe, bez zmieniania ogólnych charakterystyk materiału, jak np. wytrzymałość mechaniczna. Z drugiej strony nie jest to odpowiednia metoda do nanoszenia bardzo grubych powłok, w skali mikrometrów.

Każda nowa formułacja jest dobierana indywidualnie do docelowego przeznaczenia materiału i powłoki a na jej podstawie jest opracowywany proces produkcyjny. Obecnie, systemy plazmy molekularnej oferują rozwiązania od małych reaktorów do systemów roll-to-roll o szerokości do 1.2 m i w przyszłości do 2 m. Proces nanoszenia plazmowego jest procesem suchym, jednostopniowym, bez wielokrotnych kapieli, a więc eliminujący szkodliwe ścieki. Jest to proces atrakcyjny zarówno ze względu na ochronę środowiska jak i ekonomiczny – pozwalający na oszczędności materiałów.

## **Bibliografia:**

1. C. Tendero, T. Tixier, P. Tristant, J. Desmaison, P. Leprince ; *Spectrochimica Acta B* 61 (2006), 2-30
2. A. Bogaerts, E. Neyts, R. Gijbels, J. van der Mullen: *Spectrochimica Acta B* 57 (2002) 609-658
3. J. Friedrich, P. Rohrer, W. Saur, T. Gross, A. Lippitz, W. Unger; *Surface and Coatings Technology* 59 (1993), 371-378
4. M. Noeske, J. Degenhardt, S. Strudthoff, U. Lommatzsch; *International Journal of Adhesion and Adhesives* 24 (2004), 171-177
5. J. Friedrich, I. Retzko, G. Kuhn, W. Unger, A. Lippitz; *Surface and Coatings Technology* 142 (2001) 460
6. T. Scott, K. Chu, M. Venugopalan, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 16 (1978), 3213
7. J. Friedrich, *Plasma Processes and Polymers* 8 (2011) 783
8. M. Benmalek, H. Dunlop; *Surface and Coatings Technology*, 76–77 (1995) 821-826
9. International Patent # WO2004028220A1
10. International Patent # WO2013/113875A1
11. J. Chemin, S. Bulou, K. Baba, C. Fontaine, T. Sindzingre, N. Boscher, P. Choquet ; *Scientific Reports* 8 (2018) 9603
12. M. Moreno-Couranjou, A. Manakhov, N. Boscher, J. Pireaux, P. Choquet ; *ACS Applied Materials and Interfaces* 5 (2013) 8446-8456
13. D. Dudaya, C. Vreuls, M. Moreno, G. Frache, N. Boscher, G. Zocchi, C. Archambeau, C. Van De Weerd, J. Martial, P. Choquet; *Surface and Coatings Technology* 218 (2013) 152-161
14. F. Hilt, N. Boscher, D. Duday, N. Desbenoit, J. Levalois-Grützmacher, P. Choquet; *ACS Applied Materials and Interfaces* 6 (2014) 18418-18422





## **Dlaczego znane marki oraz producenci oryginalnych wyposażeń wybierają wykończenia funkcyjne Tanatexu?**

*René Hermse, Global BU Manager Performance Textile Solutions Tanatex Chemicals B.V.  
Edyta Grzanka, Tanachem*

# **Dlaczego producenci znanych marek oraz oryginalnych wyposażeń wybierają wykończenia funkcyjne Tanatexu?**

26-09-2019

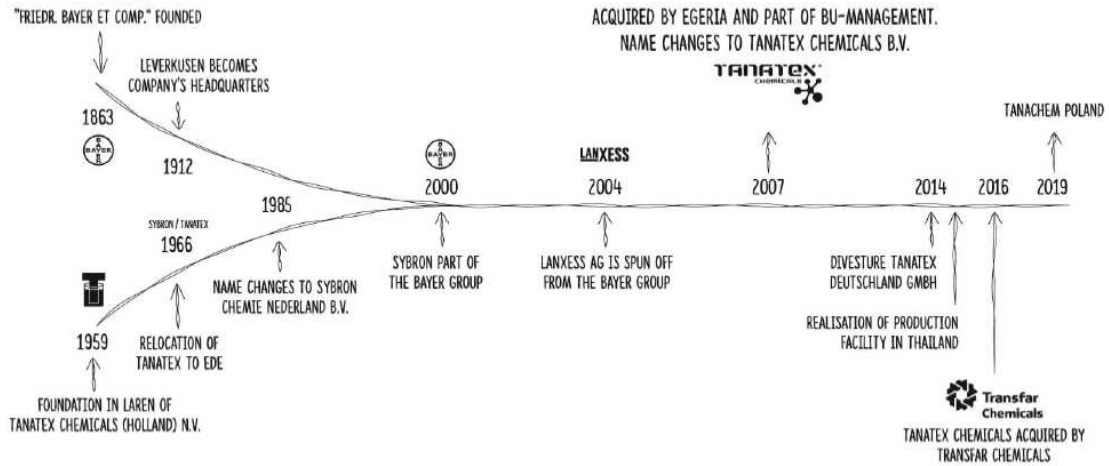


**Na pierwszy rzut oka**

**TANATEX CHEMICALS OPRACOWUJE INNOWACYJNE  
ROZWIĄZANIA W ZAKRESIE OBRÓBKI TEKSTYLIÓW,  
POCZĄWSZY OD WSTĘPNEJ OBRÓBKI PO WYKOŃCZENIA.**



## History



3 ADDING PASSION TO TEXTILES.



# Przyszłość przemysłu tekstylnego

Nowe doświadczenia, które poprawiają ludzkie życie



## Dobre samopoczucie

Ludzie poświęcają coraz więcej czasu swojemu samopoczuciu fizycznemu jak i psychicznemu.

Globalna gospodarka wellness wzrosła do 3.7 bln USD w 2015 roku.

5

ADDING PASSION TO TEXTILES.

TANATEX  
CHEMICALS

## Witalność

Czasy, w których konsumenci zakładają jedynie trampki i dresy już minęły.

Zdrowie i witalność znalazły się w głównym nurcie. Dziś konsumenci potrzebują najnowszego sprzętu do biegania, najlepszego obuwia i najinteligentniejszej technologii.

6

ADDING PASSION TO TEXTILES.

TANATEX  
CHEMICALS



## Ochrona

Żołnierze potrzebują specjalnej odzieży, która jest elastyczna, wodoodporna i odstrasza owady.

Ale nie tylko oni potrzebują ochrony.

7

ADDING PASSION TO TEXTILES.

TANATEX<sup>®</sup>  
CHEMICALS

## Zrównoważony rozwój

Nie umieszczamy środowiska, jako jednego z punktów dnia, zamiast tego potraktujmy je, jako priorytetową zasadę.

Wzrost ekonomiczny oraz zasoby naturalne nie wykluczają się nawzajem ale torują drogę do stabilnych relacji zarówno z Ziemią jak i klientami.

8

ADDING PASSION TO TEXTILES.

TANATEX<sup>®</sup>  
CHEMICALS

## Jakość

Zwycięzcy branży mają wiele tajemnic, ale jakość nie jest jedną z nich.

Jakość jest widoczna, daje się udowodnić i mówi sama za siebie. Chcesz znaleźć drogę do serc swoich klientów? Więc po prostu bądź najlepszym, co mogą dostać.



9

ADDING PASSION TO TEXTILES.

TANATEX  
CHEMICALS

## Trwałe Wykończenia Kosmetyczne

Ludzie wyraźnie szukają poczucia luksusu, który teraz możesz dodać do swoich tekstyliów dzięki naszym Trwałym Wykończeniom Kosmetycznym.

Funkcje:

- Antycypujesz w trendzie wellbeing
- Rynek inteligentnych tekstyliów szybko wzrasta
- Produkty ekologiczne i odporne na pranie

10

ADDING PASSION TO TEXTILES.

TANATEX  
CHEMICALS





## Trwałe Wykończenia Kosmetyczne

### Wykończenia Termiczne

Upewnij się, że Twoi klienci czują się komfortowo podczas intensywnego treningu. Wykończenia termiczne uwalniają aktywne składniki do ciała użytkownika, które ochładzają je lub utrzymają w cieple.

- Bazują na technologii **TASTEX®**
- Wielowarstwowe micelle aktywowane wilgocią
- Trwałe do 30 prań

11



## Trwałe Wykończenia Kosmetyczne

### Wykończenia Aroma Wellness

Zwiększ poziom energii swoich klientów aromatami kawy podczas sesji jogi. Następnie ukoj ich rumiankiem po długiej kąpieli.

- Bazuje na technologii **BAYSCENT®**
- Olejek eteryczny w mikrokapsułach
- Trwałe do 30 prań

12



## Trwałe Wykończenia Kosmetyczne

### Wykończenia zapachowe

Ubrania stają się jeszcze bardziej luksusowe, kiedy pachną niesamowicie. Dodaj wykończenia zapachowe do swoich tekstyliów i nadaj im nutkę lata, świeżego powietrza, a nawet znanych perfum.

- Bazuje na technologii **BAYSCENT**<sup>®</sup>
- Zapachy w mikrokapsułach
- Trwałe do 30 prań



13

## Trwałe Wykończenia Kosmetyczne

### Wykończenia do pielęgnacji skóry

Ludzie z napiętym harmonogramem nie mają czasu na wolno wchłaniające się kremy do skóry. Stwórz najlepszy wyrób, który nawilży ich skórę w drodze!

- Bazuje na technologii **TANA**<sup>®</sup>**CARE** lub **TASTEX**<sup>®</sup>
- Mikrokapsuły albo wielowarstwowe micelle
- Aktywowane tarcieniem lub wilgocią
- Trwałe do 30 prań



14

## Koncepcja Pure Performance

Gotowy zestaw narzędzi zwiększający wydajność wykończeń poliuretanowych.

Wybierz wzmacniacz wydajności z funkcjami takimi jak anty-pilling, odporność na ścieranie, regeneracja po rozciąganiu, miękki chwyt, właściwości oddychające i więcej...

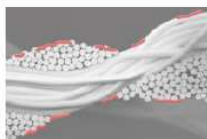


15

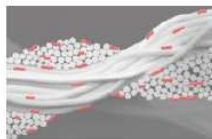
## Poliuretan sieciujący

**TANA®PUR ONE** to unikalny i bardzo drobno zdyspergowany samosieciujący polieter poliuretan, pokrywający i penetrujący głęboko we włókno. Zapewni to unikalne właściwości i możliwości zastosowania.

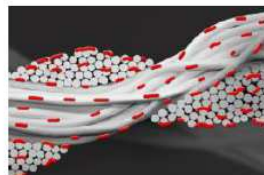
Makro dyspersja PU



Mikro dyspersja PU



**TANA®PUR ONE**



16 ADDING PASSION TO TEXTILES.



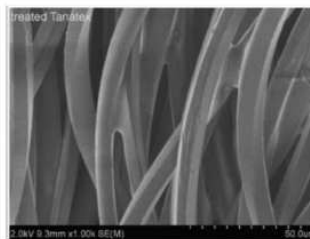


## Wytrzymały i trwały

**TANA®PUR ONE** tworzy wytrzymały i trwały film, dzięki temu nie tylko zapewnia wysoką trwałość i odporność na pranie samemu produktowi, ale również innym produktom zastosowanym w receptce wykończeniowej.



*TANA®PUR ONE zastosowany jako wzmacniacz trwałości w technologii mikrokapsuł.*



*Prezentacja rzeczywistych możliwości formowania filmu przez produkt TANA®PUR ONE*

## TANA®PUR ONE

**Miękki i elastyczny samosieciujący poliuretan  
podnoszący jakość Twoich tekstyliów**

- Zaskakująco wszechstronne narzędzie do rozwiązywania problemów
- Możliwość aplikacji na wszystkich rodzajach włókien
- Zwiększa komfort użytkowania Twojego artykułu

Stosowany szeroko w branżach:

- Denim
- Bielizna
- Garnitury
- Uniformy
- Wyroby sportowe
- Itp.

## Qi-tex®

Formuła **Qi-tex®** zawiera specjalnie wyselekcjonowane minerały, z których każdy ma określoną funkcjonalność i razem tworzą synergetyczną mieszankę zwiększającą Twoją równowagę.

Minerały zastosowane w **Qi-tex®** skutecznie adsorbują energię podczerwieni, a następnie emitują ją z powrotem do organizmu. Taki rodzaj recyklingu! Ciało wykorzystuje tę ekstra energię by wzmocnić równowagę rdzenia i poprawić postawę, podobnie jak Twoje Chi.



## Trudnopalna CORDURA®

## Trudnopalna CORDURA® do zastosowań wojskowych

### Pożądane właściwości

- Trudnopalność
- Trwałość
- Wodoszczelność
- Wodoodporność

### Wyzwanie dla badaczy

- Właściwości FR wyrobów CORDURA®/PA
- Wodoodporność kontra właściwości trudnopalne
- Trwała wodoszczelność przy zachowaniu parametrów



21

©2019 CORDURA is a trademark of INVISTA.

TANATEX  
CHEMICALS

## Trudnopalna CORDURA® do zastosowań wojskowych

### Nasze rozwiązanie

- Napawanie wstępne 20 g/l BAYGARD® CLEAN
- Powlekanie 80-100 g/m<sup>2</sup> TANACOAT® FRC

Właściwości trudnopalne	Właściwości wodoodporne	Właściwości wodoszczelne
DIN 4102-B1	ISO 4920	ISO 811
Pass	Rating 5	>5000 mm
		

22

ADDING PASSION TO TEXTILES.

TANATEX  
CHEMICALS

ADDING PASSION TO TEXTILES.

TANATEX Chemicals  
a company of  Transfer Chemicals

TANATEX  
CHEMICALS 

# SpectraVision – zmierz niemierzalne

*Fred Olschewski, Datacolor*

*Aleksandra Markowska, CLARCHEM*



Datacolor All Rights Reserved 2016

1

**datacolor** 

Przedstawiamy SpectraVision



Datacolor All Rights Reserved 2016

2

**datacolor** 

Przedstawiamy SpectraVision



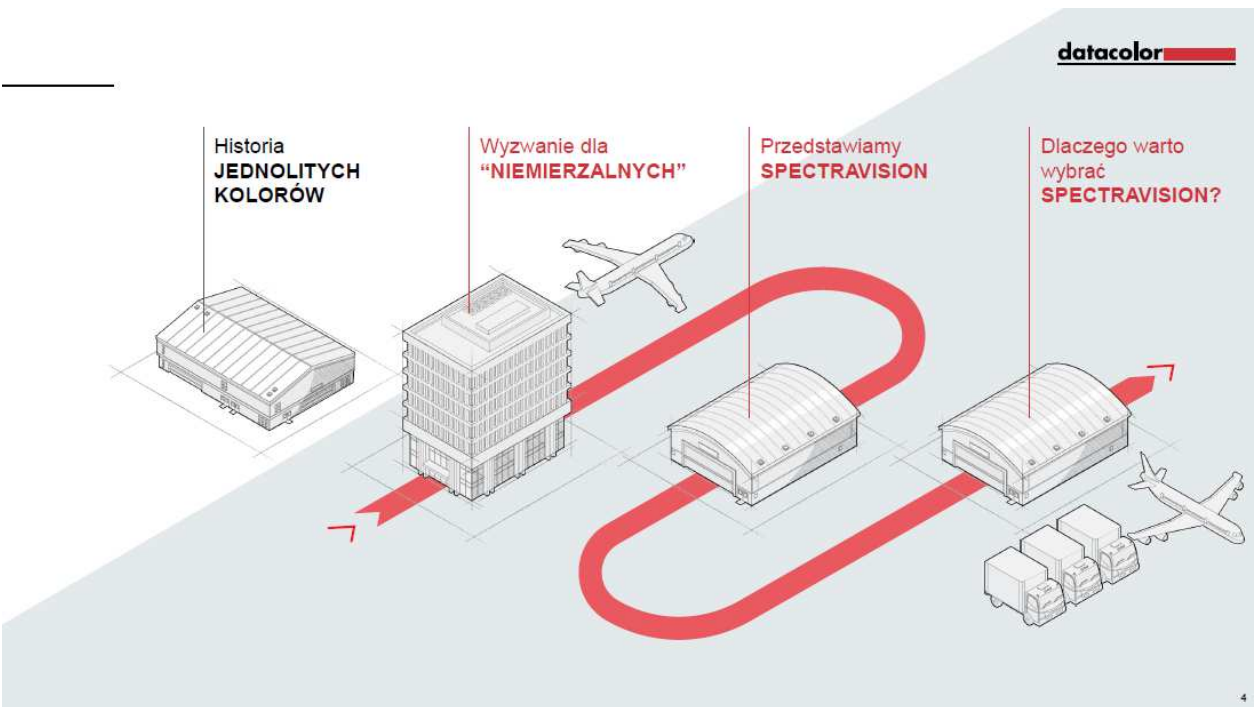


**datacolor**

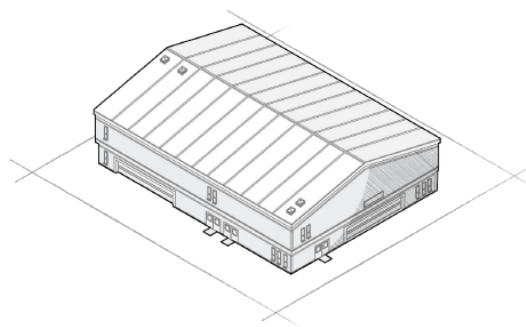
Przedstawiamy SpectraVision

Datacolor All Rights Reserved 2018

3



Historia  
JEDNOLITYCH KOLORÓW



Historia JEDNOLITYCH KOLORÓW



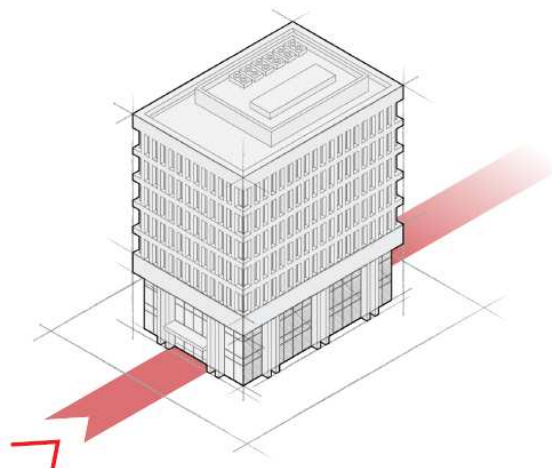
  **Nieskuteczna**  
**Kosztowna**  
**Wysoce subiektywna**

   **Wydajna**  
**Opłacalna**  
**Obiektywna & dokładna**

**Określ i kontroluj jednolity kolor tkaniny w całym łańcuchu dostaw**

**Datacolor jest liderem na rynku tekstylnym i stawia na innowacje**

Wyzwanie dla  
"NIEMIERZALNYCH"



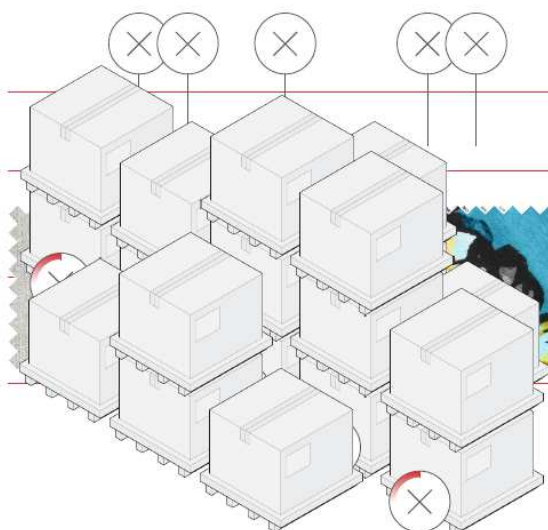
Wyzwanie dla "NIEMIERZALNYCH"

Ponad 50% tekstyliów jest „nie do zmierzenia”

Dostawcy muszą przesłać „nie do zmierzenia” próbki do wizualnego przeglądu

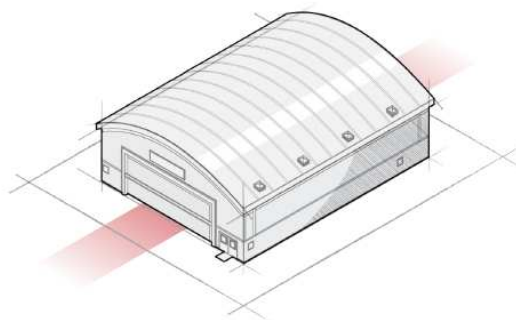
Odrzucone próbki podlegają dalszym przeglądom, co wydłuża czas od pomysłu do konsumenta

Detaliści ponoszą ogromne koszty i czas, aby zapewnić spójność kolorów





Przedstawiamy  
**SPECTRAVISION**



Przedstawiamy **SPECTRAVISION**



Obiektywnie zmierz i zamień na  
cyfrowy kolor „nie do zmierzenia”

**Dlaczego wybrać SPECTRAVISION?**

Zapewnia spójne, powtarzalne wyniki

Zaoszczędza do 50% kosztów procesu zatwierdzania kolorów

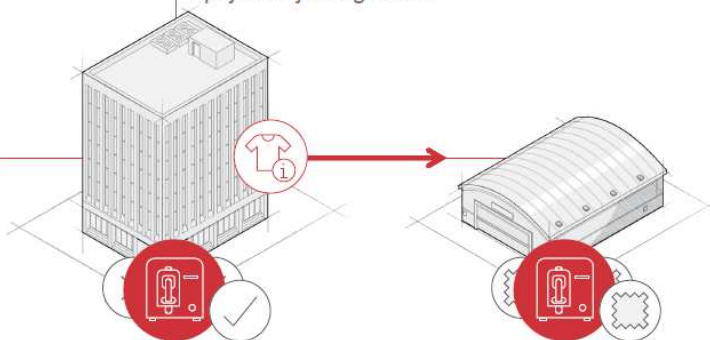
Eliminuje tygodnie w procesie rozwoju i produkcji



**PROSTY OBIEKTYWNY POMIAR  
ODDZIELNIE I OBIEKTYWNIE OKREŚLONY ILOŚCIOWO WIELE KOLORÓW LUB  
MATERIAŁÓW**



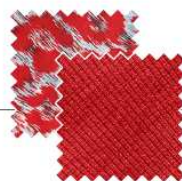
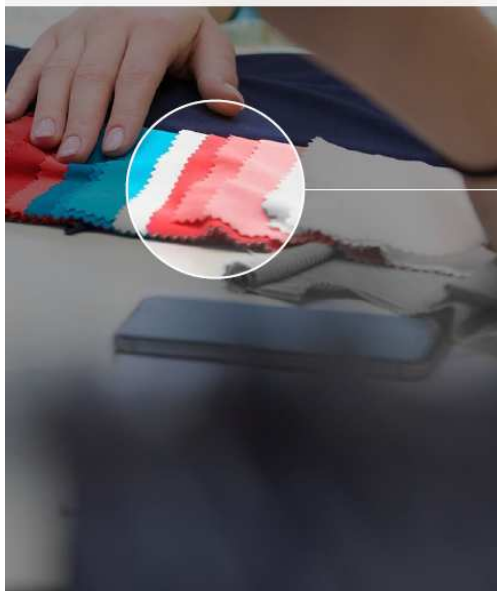
SpectraVision dokonuje obiektywnych pomiarów w celu oceny ilościowej całej próbki  
Czas i logistyka poświęcona na zapewnienie spójności jest ogromna



**Oszczędzaj czas i popraw wydajność przepływu pracy**

## BRAK SUBIEKTYWNOŚCI OZNACZA WYŻSZĄ JAKOŚĆ

**datacolor**



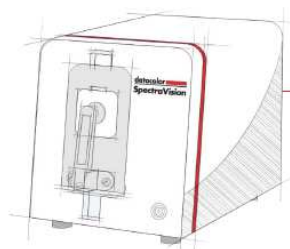
Subiektywność oglądającego

Zmęczenie oczu

Warunki oglądania



Większa niezawodność pojawia się tylko wtedy, gdy subiektywność jest usunięta



Trzeba usunąć błąd ludzki, aby uzyskać lepszą jakość i bardziej wiarygodne wyniki

Datacolor All Rights Reserved 2018



16

## WYSOKA ZGODNOŚĆ MIĘDZY - INSTRUMENTALNA ZGODNOŚĆ W CAŁYM ŁAŃCUCHU DOSTAW

**datacolor**

**Dostawca 1**    
Tkanina podstawowa

Dostawcy dobierają

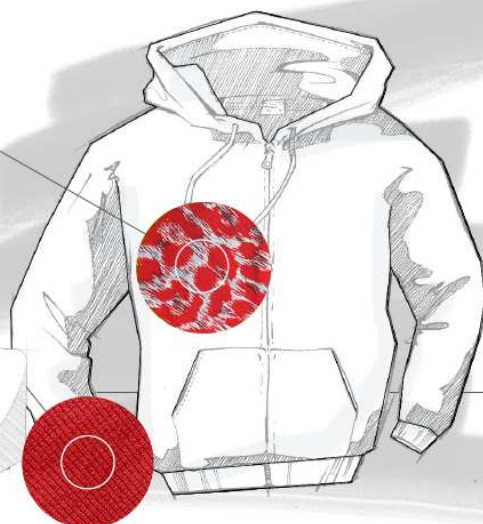
**Dostawca 2**    
Ozdobne dodatki

**SpectraVision zapewnia spójność przy minimalnym wysiłku**



Złe dopasowanie kolorów może wpływać na cykle przeglądu i szkodzić wizerunkowi marki

Wielu dostawców przyczynia się do powstania jednego produktu



Datacolor All Rights Reserved 2018

17

**KOMPATYBILNY Z ISTNIEJĄCYMI NORMAMI**

Sprzedawcy mają już ogromne biblioteki wzorców jednolitych kolorów



**SpectraVision jest wstecznie kompatybilny z istniejącymi rozwiązaniami Datacolor**

**Oszczędza czas i poprawia kompatybilność w całej bibliotece kolorów**



**Dlaczego wybiera się SPECTRAVISION?**

Zapewnia spójne, powtarzalne wyniki

Oszczędza do 50% kosztów procesu zatwierdzania kolorów

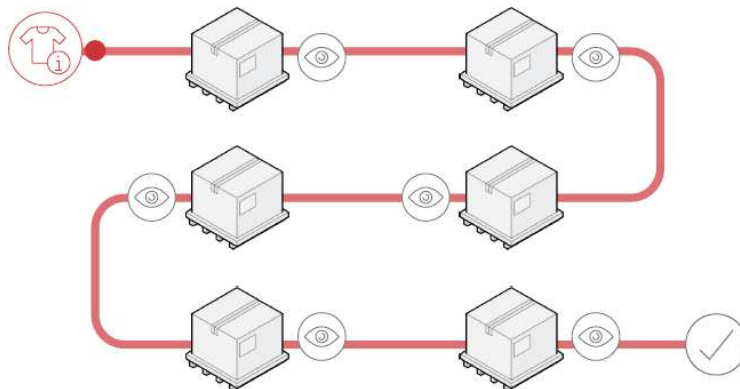
Eliminuje tygodnie w procesie rozwoju i produkcji



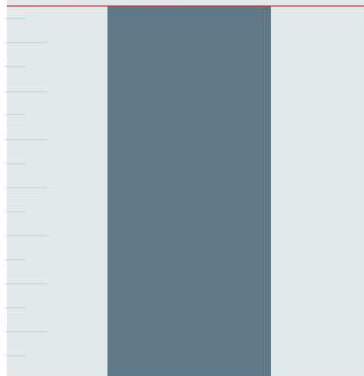


**MNIEJ ZATWIERDZEŃ I ETAPÓW PRZEGLĄDU**

Wizualne sprawdzanie jest kosztowne:  
odsunięcie decydentów od kluczowych zadań biznesowych



Zmniejsza ilość zatwierdzeń nawet o 2/3 dzięki cyfrowemu pomiarowi „nie mierzalnych”\*



**Koszt**

\*Na podstawie wyników uzyskanych od klientów stosujących sprawdzanie jednolitych kolorów.

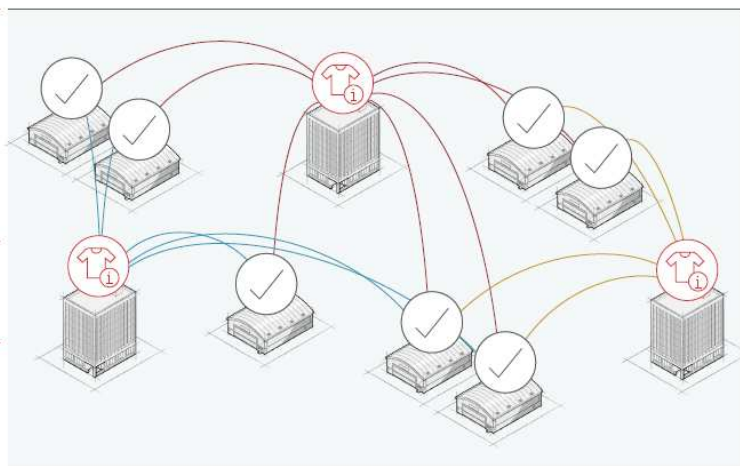
**OBNIŻA POTRZEBĘ PRZESYŁANIA FIZYCZNYCH PRÓBEK**

Wysyłka jest kosztowna i czasochłonna



Dostawcy mogą mierzyć i zatwierdzać lokalnie

Bez potrzeby drogiej wysyłki detaliści oszczędzają czas i pieniądze



**Oś czasu**



**Kto wybiera  
SPECTRAVISION?**

Zapewnia spójne, powtarzalne wyniki

Oszczędza do 50% kosztów  
procesu zatwierdzania kolorów

Eliminuje tygodnie w procesie rozwoju i  
produkcji



**DOPASOWANIE KOMPONENTÓW W UBRANIU LUB DOPASOWANIE KOLORÓW  
W ZESTAWACH KOORDYNUJĄCYCH**

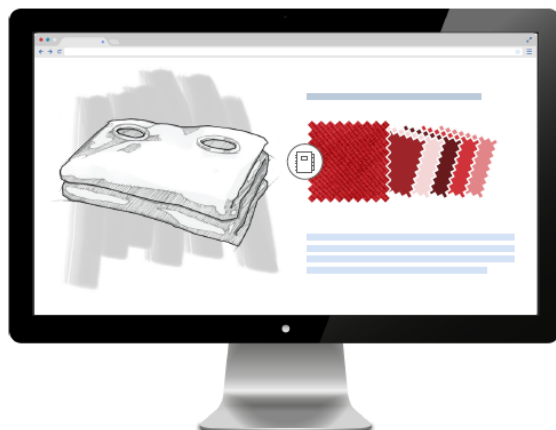


**SpectraVision zapewnia detalistom i dostawcom  
pracę z jednolitym profilem kolorów w całej  
gamie produktów**



**Pełna niezawodność kolorów**

Detaliści muszą szybko reagować na trendy w  
modzie

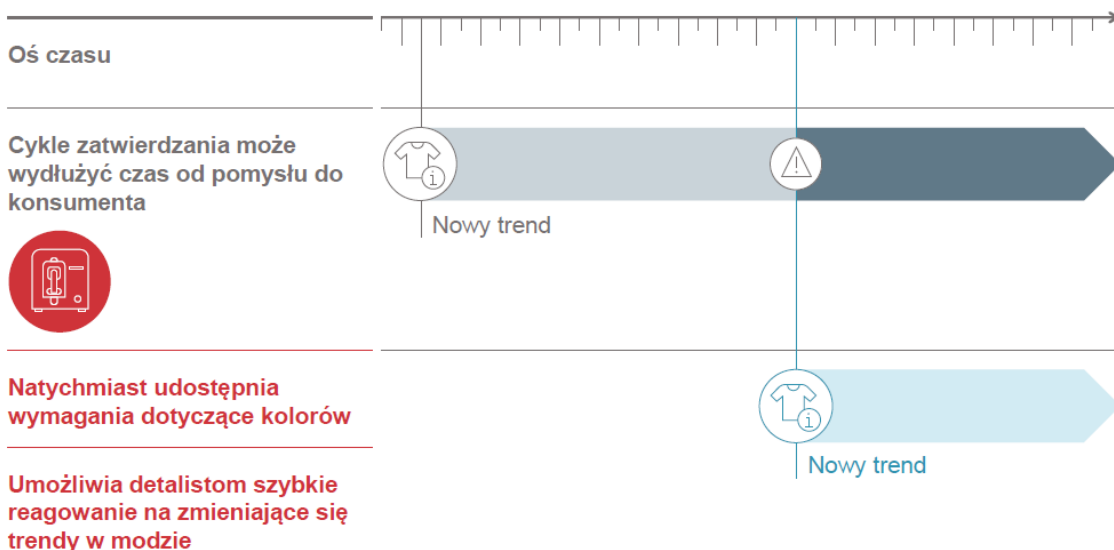


Trendy w modzie mogą być przekazywane natychmiast

Natychmiast udostępnia profile kolorów, aby reagować na trendy tak szybko, jak są tworzone

Podjęwane są decyzje szybko i dokładnie

## SKRÓCONY CYKL ZATWIERDZANIA



Kto wybiera  
**SPECTRAVISION?**

Zapewnia spójne, powtarzalne wyniki

Oszczędza do 50% kosztów  
procesu zatwierdzania kolorów

Eliminuje tygodnie w procesie rozwoju i  
produkcji



THANK YOU



# **Tkaniny przeznaczone na odzież chroniącą przed czynnikami termicznymi – właściwości, metody badań, wymagania**

## *Textiles intended for thermal protective clothing: properties, test methods and requirements*

**Waldemar Machnowski**

*Katedra Materiałoznawstwa, Towaroznawstwa i Metrologii Włókienniczej*

*Politechnika Łódzka*

### **Streszczenie**

Odzież przeznaczona do ochrony przed czynnikami termicznymi ma przede wszystkim zapobiegać poparzeniom skóry. Odzież powinna chronić użytkowników (spawaczy, operatorów odlewni, metalurgów, strażaków) przed oddziaływaniem płomienia i powietrza o wysokiej temperaturze, promieniowaniem cieplnym oraz przypadkowym kontaktem z chemikaliami lub rozpryskami stopionego metalu. Wielowarstwowa odzież ochronna zapewnia skuteczną ochronę przed ciepłem, jednak znacznie zmniejsza komfort użytkowania odzieży i może powodować wysoki poziom stresu cieplnego użytkownika.

Poziom właściwości ochronnych odzieży określa się na podstawie wyników badań przeprowadzonych zgodnie z normami ISO i EN. W referacie wymieniono podstawowe znormalizowane metody badania odzieży chroniącej przed czynnikami termicznymi. Omówiono również najważniejsze parametry, które określają właściwości ochronne i komfort użytkowania odzieży (odporność na płomień i ciepło, izolacyjność termiczna, właściwości mechaniczne). Dokonano krótkiego przeglądu włókien trudnopalnych (poliamidy aromatyczne, PBI, PBO i włókna poliimidowe), a także trudnopalnych tkanin bawełnianych i wełnianych stosowanych w produkcji odzieży ochronnej.

### **Summary**

Thermal protective clothing is primarily designed to provide protection from different kind of thermal hazards and prevent skin burn. The clothing should protect the users (welders, operators in foundries, metallurgists, firefighters) against possible flame impingement, high air temperatures, radiant heat and accidental contact with chemicals or molten metal splash. The multilayer protective clothing provides high heat resistance, however, this thick system significantly reduces the comfort performance of clothing and induces high levels of heat stress.

The level of thermal protection properties of functional clothing is measured on the basis of the tests results performed according to ISO and EN standards. The main standard methods for testing thermal protective clothing are listed in this paper. The most essential parameters which defined the thermal protection and comfort properties of clothing (flame and thermal resistance, thermal insulation performance, mechanical performance) have also been discussed. The flame retardant fibers (aromatic polyamides, PBI, PBO and polyimide) as well as flame retardant cotton and wool textile products used in the production of protective clothing are briefly reviewed.

### **Wprowadzenie**

Na wielu stanowiskach pracy występują, bądź mogą występować, różne czynniki niebezpieczne lub szkodliwe dla zdrowia osób tam zatrudnionych. W istniejących w Polsce uregulowaniach prawnych – Kodeks Pracy [1], Rozporządzenie Ministra Pracy i Polityki Socjalnej z dnia 26 września 1997 r. [2], Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 21 grudnia 2005 r. [3] – zostały określone obowiązki pracowników i pracodawców w zakresie zapewnienia bezpieczeń-

stwa na stanowiskach pracy. Kodeks Pracy w Rozdziale IX „Środki ochrony indywidualnej oraz odzież i obuwie robocze” podaje zasady przydziału, stosowania i konserwacji środków ochrony indywidualnej. Istotna, zarówno dla pracowników jak i dla pracodawców, jest treść Art. 237<sup>6</sup> § 1. *Pracodawca jest obowiązany dostarczyć pracownikowi nieodpłatnie środki ochrony indywidualnej zabezpieczające przed działaniem niebezpiecznych i szkodliwych dla zdrowia czynników występujących w środowisku pracy oraz informować go o sposobach posługiwania się tymi środkami.* Rozporządzenie [2] nakłada na pracodawców obowiązek stosowania rozwiązań organizacyjnych i technicznych w celu ograniczenia wpływu występujących zagrożeń na zdrowie i bezpieczeństwo pracowników. Jeśli zastosowanie tych rozwiązań nie przyniesie dostatecznej poprawy warunków pracy, *pracodawca jest obowiązany zapewnić pracownikom środki ochrony indywidualnej, odpowiednie do rodzaju i poziomu zagrożeń*” (§39 Rozporządzenia).

Doceniając znaczenie zagadnienia ochrony zdrowia i bezpieczeństwa pracowników, a w szczególności problematyki projektowania i produkcji środków ochrony indywidualnej, jak również określania wymagań i metod badania tych środków, Rada Wspólnot Europejskich w dniu 21 grudnia 1989 r. przyjęła Dyrektywę nr 89/686/EWG w sprawie zbliżenia ustawodawstw Państw Członkowskich odnoszących się do wyposażenia ochrony osobistej [4]. *Postanowienia tej Dyrektywy zostały* przeniesione do prawa polskiego na mocy Rozporządzenia Ministra Gospodarki z dnia 21 grudnia 2005 r. w sprawie zasadniczych wymagań dla środków ochrony indywidualnej [3]. Wielokrotnie zmieniana i uzupełniana Dyrektywa 89/686/EWG obowiązywała do marca 2016 r., kiedy to została zastąpiona Rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2016/425 [5]. Konsekwencją uchylenia Dyrektywy 89/686/EWG było uchylenie (w dniu 22 maja 2019 r. [6]) powiązanego z tą Dyrektywą Rozporządzenia Ministra Gospodarki z dnia 21 grudnia 2005 r. [3].

Na wielu stanowiskach pracy w różnych gałęziach przemysłu, m.in. w hutach metali i szkła, odlewniach, koksowniach, zakładach metalurgicznych, a także w piekarniach, kuchniach restauracyjnych pracownicy narażeni są na działanie jednego lub kilku czynników gorących, takich jak: płomień, strumień gorącego powietrza, promieniowanie cieplne, rozpryski stopionego metalu, powierzchnie przedmiotów rozgrzanych do wysokiej temperatury. Ekspozycja na niektóre z ww. czynników termicznych zagraża również osobom wykonującym określone zawody, np. strażakom, ratownikom, spawaczom. Prawidłowe zidentyfikowanie zagrożeń na stanowisku pracy oraz właściwy dobór odzieży ochronnej pozwalają skutecznie chronić pracownika przed powstaniem groźnych poparzeń skóry. Należy jednak zaznaczyć, że niebezpieczeństwo powstania poparzeń nie jest jedynym rodzajem zagrożenia powodowanego występowaniem w środowisku pracy czynników termicznych. Praca w warunkach mikroklimatu gorącego może również powodować odczuwalny stres cieplny i zmęczenie, a także zaburzenia podstawowych funkcji organizmu człowieka. Stosowana specjalistyczna odzież, wykonana zwykle z wielowarstwowych układów materiałów, efektywnie zapobiegająca przed poparzeniami, nie ogranicza w dostatecznym stopniu negatywnego wpływu mikroklimatu gorącego na organizm pracownika, a może nawet stanowić dla niego dodatkowe obciążenie cieplne. Jest to bardzo złożona problematyka, na którą

składają się zagadnienia m.in. z zakresu materiałoznawstwa i metrologii, a także ergonomii i fizjologii.

Metoda oceny obciążenia termicznego pracowników w warunkach mikroklimatu gorącego, przy różnych poziomach wysiłku fizycznego, polegająca na wyznaczaniu wskaźnika WBGT (temperatura wilgotnego termometru i poczernionej kuli) została opisana w normie PN-EN ISO 7243 [7]. Podstawą prawną do stosowania tej metody oceny ryzyka występującego w mikroklimacie gorącym jest Rozporządzenie Ministra Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 12 czerwca 2018 r. [8]. Rozporządzenie to podaje dopuszczalne wartości wskaźnika WBGT odnoszące się do różnych stopni wysiłku pracownika (praca lekka, praca średnio ciężka, praca ciężka i bardzo ciężka). Dzięki temu możliwe jest określenie i stworzenie takich warunków pracy, które uchronią pracownika przed przekroczeniem maksymalnej dopuszczalnej temperatury wewnętrznej organizmu (38°C), a tym samym nie będą powodować u niego trwałych szkodliwych skutków zdrowotnych.

### **Asortyment odzieży ochronnej przeznaczonej dla pracowników narażonych na działanie czynników gorących**

Na niektórych stanowiskach pracy w przemyśle, a także podczas prowadzenia akcji ratowniczych czy innych aktywności zawodowych, pracownicy mogą być narażeni na działanie jednego lub kilku różnych czynników gorących występujących w postaci:

- płomienia,
- ciepła konwekcyjnego (np. działanie strumienia gorącego powietrza),
- promieniowania cieplnego,
- ciepła kontaktowego (np. zetknięcie z powierzchnią przedmiotu rozgrzanego do wysokiej temperatury),
- rozprysków stopionego metalu.

Zapewnienie pracownikom skutecznej ochrony przed ww. zagrożeniami wymaga, co oczywiste, stosowania specjalistycznej odzieży. Należy jednak zaznaczyć, że z uwagi na różną naturę zjawisk fizycznych determinujących stopień zagrożenia powodowany przez poszczególne czynniki gorące, nie jest możliwa efektywna ochrona przed wszystkimi ww. czynnikami przy użyciu jednego, uniwersalnego modelu odzieży. Stąd też zidentyfikowanie rodzaju i poziomu występujących zagrożeń, a następnie prawidłowy, adekwatny do istniejących zagrożeń dobór odzieży ochronnej jest zagadnieniem o kluczowym znaczeniu dla zapewnienia bezpiecznych warunków pracy.

Asortyment odzieży przeznaczonej do ochrony przed czynnikami gorącymi oznaczany jest zgodnie z normą PN-EN ISO 11612 [9], przez podanie wskaźnika odporności na poszczególne czynniki, wyrażanego za pomocą kodu literowego:

A – odporność na zapalenie,

B – odporność na ciepło konwekcyjne,

- C – odporność na promieniowanie cieplne,
- D – odporność na rozpryski płynnych metali (aluminium),
- E – odporność na rozpryski płynnych metali (żelazo),
- F – odporność na ciepło kontaktowe.

Oznakowanie odzieży zawiera oznaczenie literowe (od A do F) wskazujące na rodzaj jej odporności, a tym samym funkcje ochronne, jakie ta odzież może spełnić oraz oznaczenie cyfrowe wyrażające tzw. poziom skuteczności. Wyższa wartość „poziomu skuteczności” oznacza bardziej skuteczną ochronę. Dla przykładu, w Tabeli 1 podano wymagania, jakie muszą spełniać wyroby odzieżowe, o różnych poziomach skuteczności, przeznaczone do ochrony przed promieniowaniem cieplnym (kod literowy „C”). Podstawą oceny i klasyfikacji tego asortymentu odzieży ochronnej jest wartość *Współczynnika przenikania promieniowania cieplnego*,  $RHTI_{24}$  (ang. *Radiant Heat Transfer Index*) wyznaczanego według metody opisanej w normie PN-EN ISO 6942 [10]. W normie PN-EN ISO 11612, analogicznie podano również wymagania dotyczące właściwości wszystkich pozostałych grup odzieży chroniącej przed czynnikami gorącymi, tj. odzieży znakowanej kodami literowymi A, B, D lub F.

**Tabela 1.** Odzież chroniąca przed promieniowaniem cieplnym – poziomy skuteczności [9]

Poziom skuteczności	Współczynnik przenikania promieniowania cieplnego * [10] ( $RHTI_{24}$ ), s	
	min.	max.
C1	7,0	< 20,0
C2	20,0	< 50
C3	50,0	< 95,0
C4	95,0	

\*/ - czas wzrostu temperatury wewnętrznej strony pakietu odzieżowego o 24 °C, gdy na zewnętrzną stronę tego pakietu pada promieniowanie cieplne o gęstości strumienia 20 kW/m<sup>2</sup>

W Tabeli 2 zestawiono asortyment odzieży chroniącej przed zagrożeniami termicznymi, sposób oznakowania oraz normy, zgodnie z którymi dokonywana jest ocena właściwości ochronnych poszczególnych grup odzieży [9].

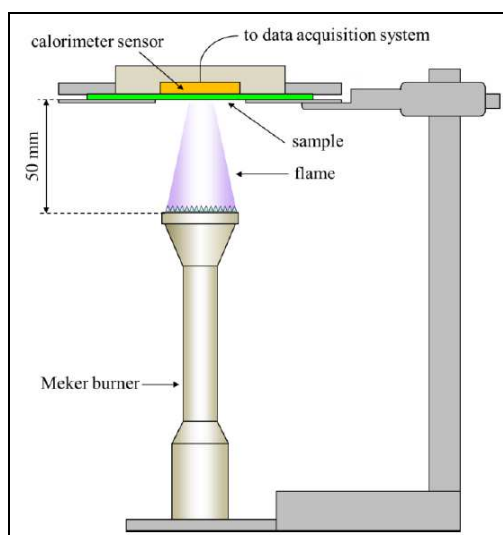
**Tabela 2.** Odzież do ochrony przed płomieniem i zagrożeniami termicznymi – klasyfikacja

Rodzaj zagrożenia	Kod literowy	Metoda badania
Płomień	A1 lub (A1 i A2)	PN-EN ISO 15025 [11]
Ciepło konwekcyjne	B1 – B3	PN-EN ISO 9151 [12]
Promieniowanie cieplne	C1 – C4	PN-EN ISO 6942 [10]
Rozpryski stopionego aluminium	D1 – D3	PN-EN ISO 9185 [13]
Rozpryski stopionego żelaza	E1 – E3	PN-EN ISO 9185 [13]
Ciepło kontaktowe	F1 – F3	PN-EN ISO 12127-1 [14]

Odzież przeznaczona do ochrony przed czynnikami gorącymi, aby spełnić wymagania normy PN-EN ISO 11612 musi charakteryzować się odpornością na zapalenie (kod literowy A) oraz odpornością na przynajmniej jeden spośród pozostałych, wymienionych w Tabeli 2 czynników termicznych. Przedstawiony system oznakowania odzieży ułatwia dobór odpowiedniego jej typu/modelu do istniejących na danym stanowisku pracy rodzajów zagrożenia.

Analizując rodzaje zagrożeń termicznych oraz metody badania opisane w normach zestawionych w Tabeli 2 zauważa się, że skuteczna ochrona przed tymi zagrożeniami, w większości przypadków (pięciu spośród sześciu uwzględnionych w normie), oznaczonych kodami literowymi od B do F, możliwa jest jedynie przez układy odzieżowe charakteryzujące się wysokim poziomem izolacyjności termicznej, występujące najczęściej w postaci układów wielowarstwowych. Na rys.1 przedstawiono schemat obrazujący zasadę wyznaczania przenikania ciepła przez odzież ochronną w warunkach oddziaływania płomienia. Metoda ta opisana w normie PN-EN ISO 9151, odzwierciedla zagrożenie termiczne, oznaczone kodem literowym B (ciepło konwekcyjne). Płomień palnika Mekera, będący źródłem intensywnego strumienia ciepła o gęstości  $80 \text{ kW/m}^2$ , kierowany jest na zewnętrzną (użytkową) powierzchnię próbki testowanego układu odzieżowego. Dokonując za pomocą specjalnego kalorymetru pomiaru wzrostu temperatury wewnętrznej strony tego układu, określa się wskaźnik względnego przenikania ciepła, który jest podstawą do klasyfikowania odzieży [9].

Wymagania dotyczące odzieży przeznaczonej jedynie do ochrony przed płomieniem, tzn. odzieży, która nie powinna ulec zapaleniu na skutek przypadkowego, krótkotrwałego kontaktu z niewielkim płomieniem, od której nie oczekuje się wykazywania odporności na inne zagrożenia termiczne, określa norma PN-EN ISO 14116 [15]. Ten rodzaj odzieży ochronnej charakteryzowany jest przez podanie *Wskaźnika ograniczonego rozprzestrzeniania płomienia*, wyznaczanego na podstawie badania według normy PN-EN ISO 15025 [11].



**Rys. 1.** Schemat stanowiska do badania układów odzieżowych według PN-EN ISO 9151 [16]

Liczną grupę zawodową użytkowników odzieży chroniącej przed czynnikami gorącymi stanowią strażacy. Odzież przeznaczona do stosowania podczas akcji ratowniczo-gaśniczych,

oprócz oczywistej odporności na zapalenie, powinna spełniać jednocześnie wiele innych wymagań, z których najistotniejsze to odpowiednio niski stopień przenikania ciepła w warunkach ekspozycji na działanie płomienia i promieniowania cieplnego oraz odporność na przesiąkanie substancji chemicznych (kwasów, alkaliów, rozpuszczalników organicznych). Minimalne wymagania dotyczące tego asortymentu odzieży oraz znormalizowane metody badawcze służące do wyznaczania jej parametrów użytkowych określone zostały w normie PN-EN 469:2008 [17].

Aby odzież chroniąca przed czynnikami gorącymi właściwie spełniała swoje funkcje, oprócz odporności na wskazane wyżej rodzaje zagrożeń termicznych, musi wykazywać również inne istotne właściwości, odpowiednie dla danego miejsca i warunków jej użytkowania. Można wymienić tu m.in. wodoodporność i parametry mechaniczne (wytrzymałość na rozciąganie i rozdzieranie) tkanin stanowiących zewnętrzną warstwę użytkową odzieży oraz przepuszczalność powietrza i opór przenikania pary wodnej. Te dwa ostatnie parametry odzieży, w warunkach mikroklimatu gorącego, w zasadniczy sposób wpływają na obciążenie termiczne organizmu pracownika, a tym samym decydują o jego bezpieczeństwie oraz możliwości efektywnego wykonywania pracy. Stąd też niektóre grupy odzieży ochronnej (np. odzież specjalna przeznaczona do akcji przeciwpożarowej) poddawane są badaniom podstawowych właściwości fizjologicznych metodą manekina termicznego [18] według metody opisanej w normie PN-EN ISO 15831 [19].

Odrębnym, bardzo ważnym z praktycznego punktu widzenia zagadnieniem jest nadzór nad jakością (stanem technicznym) odzieży ochronnej w okresie jej użytkowania. Destrukcyjne oddziaływanie różnych czynników (termicznych, mechanicznych, chemicznych oraz promieniowania UV) na wyroby odzieżowe może prowadzić do znacznego pogorszenia, a nawet utraty ich właściwości ochronnych. Należy zaznaczyć, że w licznych przypadkach nawet bardzo istotne pogorszenie parametrów ochronnych odzieży, nie manifestuje się zmianami jej cech, możliwymi do stwierdzenia poprzez ocenę organoleptyczną. Zadaniem pracodawcy jest zatem wprowadzenie takich rozwiązań organizacyjnych i logistycznych, aby minimalizować prawdopodobieństwo wystąpienia przypadków stosowania przez pracowników odzieży, która po pewnym okresie użytkowania utraciła już zdolność do skutecznej ochrony przed czynnikami termicznymi.

### **Trudnopalne i odporne termicznie tkaniny stosowane do wytwarzania odzieży ochronnej**

Wytworzenie wyrobów odzieżowych skutecznie chroniących przed zagrożeniami termicznymi na różnych stanowiskach pracy wymaga zastosowania odpowiedniej jakości produktów tekstylnych – najczęściej tkanin, ale również włókien i dzianin. Podstawową cechą, jaką muszą wykazywać wszystkie przeznaczone do tego celu wyroby tekstylne jest odporność na zapalenie. Istnieją trzy zasadnicze sposoby wytwarzania trudnopalnych wyrobów włókienniczych:

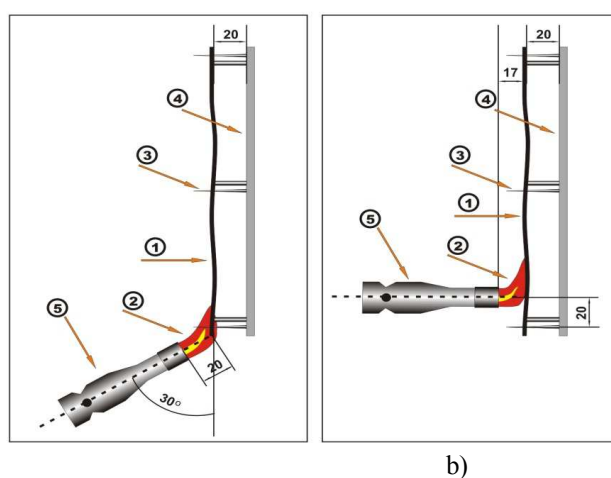
- użycie włókien chemicznych, których tworzywem jest polimer wykazujący właściwości trudnopalne (np. włókna poliamidowe, poliimidowe, polichlorowinyłowe),



- o użycie włókien chemicznych, którym właściwości trudnopalne nadano wprowadzając do rozworu/stopu polimeru, w etapie ich formowania, związki przeciwpalne (np. Trevira CS, Lenzing FR, Visil AP),
- o poddanie wykończeniu przeciwpalnemu (apreturowaniu, powlekaniu) wyrobu wytworzonego z powszechnie stosowanych włókien, np. bawełny, wełny, włókien poliestrowych.

Należy jednak wyraźnie podkreślić, że nie wszystkie wyroby wykazujące odporność na zapalenie mogą być wykorzystywane do produkcji odzieży chroniącej przed czynnikami gorącymi. Niedopuszczalne jest stosowanie do tego celu wyrobów tekstylnych, które na skutek kontaktu z płomieniem lub oddziaływania na nie strumienia promieniowania cieplnego ulegają silnemu wykurczeniu, deformacji lub topnieniu. Takie zachowanie wyrobu tekstylnego stanowiącego element odzieży ochronnej, w przypadku wystąpienia zagrożenia, mimo iż nie nastąpiłoby jego zapalenie, stworzyłoby realne niebezpieczeństwo dla pracownika. Normy podające wymagania użytkowe dotyczące odzieży ochronnej przeznaczonej do stosowania na różnych stanowiskach pracy, na których mogą występować zagrożenia termiczne [9,15,17], określają wyraźny warunek, że w żadnej próbce wyrobu, badanej według procedury A normy PN-EN ISO 15025, nie może powstać dziura. Badanie to polega na trwającym 10s oddziaływaniu testowego płomienia zapalającego na powierzchnię usytuowanej pionowo próbki wyrobu włókienniczego (Rys. 2b). Na podstawie wyników wielu testów przeprowadzonych na różnych wyrobach tekstylnych można stwierdzić z całą pewnością, że wyroby włókiennicze wykonane z termoplastycznych włókien trudnopalnych (np. Trevira CS), a także wykończone przeciwpalnie wyroby z powszechnie stosowanych włókien poliamidowych lub poliestrowych nie spełniają postawionego warunku. Już po 2–3s oddziaływania płomienia zapalającego na badane próbki tych wyrobów obserwowane jest topnienie włókien i powstawanie otworu [20].

Z powyższego wynika, że właściwości termiczne tkanin, z których wytwarzany jest omawiany asortyment wyrobów odzieżowych są drugą, po odporności na zapalenie, podstawową cechą, decydującą o ich parametrach użytkowych.



**Rys. 2.** Usytuowanie palnika względem próbki w badaniu według normy PN-EN ISO 15025 [20]

a) zapalenie dolnej krawędzi,

b) zapalenie powierzchni.

Oznaczenia: 1 – próbka, 2 – płomień, 3 – igła, 4 – ramka, 5 – palnik

Jest w pełni zrozumiałe, że wyroby tekstylne użyte do produkcji odzieży ochronnej, eksponowanej na działanie różnych czynników termicznych, muszą w tych warunkach zachować podstawowe parametry użytkowe, w tym stabilność wymiarów i wytrzymałość mechaniczną. Stąd też w normie PN-EN ISO 11612 przewidziano konieczność przeprowadzania badań tzw. *Odporności na ciepło*. Badania te, w przypadku odzieżowych wyrobów wielowarstwowych wykonywane dla wszystkich elementów tworzących ten wyrób, polegają na umieszczeniu próbek w suszarce (w temperaturze 180°C lub opcjonalnie 260°C) w czasie 5 min. Próbkę po tym czasie ekspozycji nie powinny wykazywać oznak topnienia, a ich wykurczenie nie może przekraczać odpowiednio 5% i 10%. Norma PN-EN 469 przewiduje ponadto badanie wytrzymałości na rozciąganie próbek tkanin po ich ekspozycji na promieniowanie cieplne (gęstość strumienia 10 kW/m<sup>2</sup>). Wartości siły zrywającej dla próbek poddanych oddziaływaniu promieniowania cieplnego, wyznaczone według metodyki normy PN-EN ISO 13934-1 [21] powinny wynosić co najmniej 450N.

Przedstawione wyżej obowiązujące obecnie podstawowe wymagania odnośnie właściwości tkanin przeznaczonych do produkcji odzieży chroniącej przed czynnikami gorącymi oraz istniejące technologiczne możliwości wytwarzania trudnopalnych i odpornych termicznie wyrobów tekstylnych zdecydowały o rodzajach włókien wykorzystywanych do produkcji tego asortymentu odzieży. Największe znaczenie w tym obszarze odgrywają obecnie nietermoplastyczne trudnopalne włókna polimerowe (poliaramidowe, poliimidowe, poliazolowe) oraz wykończone przeciwpalnie wyroby z włókien bawełny i wełny.

### Włókna poliaramidowe

Pierwsze włókno poliaramidowe o nazwie HT-1 (późniejsza nazwa NOMEX), produkt firmy Du Pont, pojawiło się na rynku w 1962 r. NOMEX jest włóknem meta-aramidowym o znacznie wyższej odporności termicznej niż produkowane już wcześniej poliamidy alifatyczne (PA 6 i PA 6.6). NOMEX nie topi się, w temp. > 370°C zostaje zapoczątkowany proces zwęglania włókien. Wykazuje bardzo dobrą termiczną stabilność wymiarową (w powietrzu o temperaturze 190°C wykurcza się tylko ok. 0,5%) oraz trudnopalność (LOI 28-29%), a także dużą wytrzymałość na rozciąganie i doskonałą odporność na ścieranie. Kilka lat później, w roku 1966 w koncernie Du Pont, zespół badaczy pod kierunkiem Stefanii Kwołek, opracował technologię wytwarzania włókien para-aramidowych o nazwie KEVLAR. Włókna te posiadają wszystkie zalety włókien NOMEX, a ponadto cechują się wyraźnie wyższą odpornością termiczną (wykazują temperaturę zeszklenia ok. 300°C, można je długotrwale stosować w temperaturze ponad 250°C), zwiększoną odpornością na zapalenie (LOI 29–30%), bardzo wysoką wytrzymałością na rozciąganie (powyżej 220 cN/tex) oraz wysoką odpornością chemiczną.

Wymienione cechy włókien poliaramidowych, zarówno meta-aramidowych, jak i para-aramidowych, czynią je doskonałym surowcem do wytwarzania tkanin, włóknin, nici stosowanych w produkcji wyrobów odzieżowych do ochrony przed płomieniem i czynnikami termicznymi. Istotną wadą włókien poliaramidowych jest ich wrażliwość na promieniowanie UV. Inne nazwy handlowe włókien tej grupy to m.in. Conex, Twaron, Technora.

### Włókna poliiimidowe

Makrocząsteczka poliiimidu utworzona jest z bezpośrednio połączonych pierścieni aromatycznych i heterocyklicznych (z atomem azotu, tlenu lub siarki). Włókna te odznaczają się wyjątkową, wyższą od włókien poliaramidowych odpornością termiczną; ogrzewane w powietrzu do temperatury 400°C kurczą się tylko o 2%. Nie topią się w kontakcie z płomieniem, ulegają pirolizie po przekroczeniu temperatury 440°C. Cechują się wysokim stopniem trudnopalności – LOI 38%. Wykazują pełną odporność na działanie większości rozpuszczalników organicznych. Przy dość dobrej wytrzymałości na rozciąganie (30–40 cN/tex) przejawiają wysoką wartość wydłużenia zrywającego na poziomie 20–30%. Na rynku występują pod nazwami handlowymi: PRD-14 (Du Pont), Lenzing P-84 (Lenzing).

Podobnymi właściwościami charakteryzują się włókna o nazwie handlowej KERMEL (Rhône-Poulenc), których tworzywem jest poliiimidoamid.

### Włókna poliazolowe

Do tej grupy należą włókna polibenzimidazolowe (PBI), które wykazują najwyższą odporność termiczną wśród włókien z polimerów organicznych (temperatura zeszklenia wynosi ok. 400°C) oraz wysoką odporność na zapalenie (LOI 41%). Charakteryzują się dość wysoką, zależną od metody otrzymywania, wytrzymałością na rozciąganie (45–55 cN/tex). Ich zaletą jest również wysoka, porównywalna z włóknami bawełny, zdolność do sorpcji wilgoci, co bardzo korzystnie wpływa na komfort użytkowania odzieży.

Innym przedstawicielem włókien poliazolowych są włókna polibenzoksazolowe (PBO) cechujące się szczególnie wysoką wartością wskaźnika LOI 68% oraz bardzo dużą wytrzymałością na rozciąganie (350 cN/tex). Znane są pod nazwą handlową Zylon (Toyobo).

### Trudnopalne wyroby z włókien bawełny

Technologia trwałego, skutecznego przeciwpalnego wykończenia tkanin bawełnianych ma już ponad 50-letnią historię. Ciągłe doskonalone środki chemiczne oraz metody ich aplikacji pozwalają uzyskiwać wyroby bawełniane charakteryzujące się wysokim stopniem odporności na zapalenie, zachowujące przy tym korzystne właściwości, typowe dla produktów bawełnianych. Od wielu lat, do chwili obecnej, największe znaczenie mają dwie metody wykończenia: technologia PROBAN opracowana w firmie Albright & Wilson oraz środek przeciwpalny PYROVATEX wprowadzony przez firmę Ciba. W technologii PROBAN tkaniny napawane roztworem chlorku tetra(hydroksymetylo)-fosfoniowego (THPX) i mocznika, po wysuszeniu, poddawane są obróbce (sieciovaniu) w specjalnej komorze gazowym amoniakiem. Efektem jest utworzenie we wnętrzu wyrobu tekstylnego wysoko usieciovanego polimeru zawierającego ugrupowania  $-NH-CH_2-P-$ . Dzięki rozbudowanej przestrzennej strukturze tego polimeru nadany wyrobom efekt trudnopalności jest trwały w różnych warunkach użytkowania i konserwacji, mimo że pomiędzy powstałą strukturą polimerową a celulozą nie wytwarzają się wiązania chemiczne [21]. W przypadku środka PYROVATEX CP stosuje się klasyczną metodę aplikacji, tj. *napawanie-suszenie-dogrzewanie*. Podstawowy składnik tego produktu, N-metylolo-dimetoksyfosfono-propionoamid, naniesiony na tkaninę bawełnianą w układzie ze środkiem sieciującym i dodatkiem kwasu fosfo-

rowego, tworzy z grupami hydroksylowymi celulozy trwałe połączenia chemiczne, co zapewnia uzyskanemu efektowi trudnopalności tkaniny odporność na wielokrotne pranie, zarówno wodne jak i rozpuszczalnikowe.

#### Trudnopalne wyroby z włókien wełny

Włókna wełny charakteryzują się najmniejszą skłonnością do palenia spośród wszystkich powszechnie stosowanych surowców włókienniczych (LOI 25–25,5%). Powszechnie stosowaną od wielu lat metodą trwałego wykończenia przeciwpalnego wyrobów wełnianych jest metoda ZIRPRO polegająca na użyciu sześćofluorotytanianu lub sześćofluoro-cyrkonianu 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%. 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]. Istniejące technologiczne możliwości nadawania wyrobom wełnianym wysokiego stopnia odporności na zapalenie oraz bardzo dobre ich właściwości termoizolacyjne powodują, że trudnopalne tkaniny wełniane stanowią cenny surowiec do produkcji odzieży ochronnej przeznaczonej do stosowania na stanowiskach pracy, gdzie występują ekstremalnie wysokie temperatury (np. niektóre stanowiska w przemyśle metalurgicznym).

#### **Podsumowanie**

Postęp techniczno-technologiczny w obszarze przemysłowych procesów produkcyjnych prowadzi w licznych przypadkach do znaczącego ograniczenia uciążliwości warunków pracy, m.in. poprzez ograniczanie lub eliminowanie czynników zagrażających zdrowiu pracowników. Jednak w wielu zakładach produkcyjnych, a także w innych miejscach, podczas wykonywania niektórych czynności zawodowych, osoby tam zatrudnione narażone są na różne czynniki szkodliwe, w tym m.in. na zagrożenia termiczne. Dlatego też wyposażenie pracowników w odpowiednią, wysokiej jakości odzież ochronną jest obowiązkiem pracodawców, zarówno z prawnego, jak i etycznego punktu widzenia. Odpowiednia jakość odzieży ochronnej w znacznym stopniu uwarunkowana jest właściwym doбором surowców i metod wytwarzania wyrobów tekstylnych przeznaczonych do jej produkcji, a także prawidłowością procesu badań i certyfikacji. Rozwój metod wytwarzania i funkcjonalizacji wyrobów włókienniczych, a także pojawianie się w praktycznych zastosowaniach najnowszych osiągnięć z dziedziny „smart textiles” przyczyni się z pewnością w najbliższych latach do dalszego doskonalenia odzieży chroniącej przed zagrożeniami termicznymi, a w efekcie doprowadzi do poprawy warunków pracy na stanowiskach, gdzie te zagrożenia występują.

## Literatura

1. Kodeks Pracy. Ustawa z dnia 26 czerwca 1974 r. (Dz. U. 1974 Nr 24 poz. 141, z późn. zm.)
2. Rozporządzenie Ministra Pracy i Polityki Socjalnej z dnia 26 września 1997 r. w sprawie ogólnych przepisów bezpieczeństwa i higieny pracy (Dz.U. 1997 nr 129 poz. 844, z późn. zm.)
3. Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 21 grudnia 2005 r. w sprawie zasadniczych wymagań dla środków ochrony indywidualnej (Dz.U. 2005 nr 259 poz. 2173, z późn. zm.)
4. Dyrektywa Rady nr 89/686/EWG z dnia 21 grudnia 1989 r. w sprawie zbliżenia ustawodawstw Państw Członkowskich odnoszących się do wyposażenia ochrony osobistej (Dz.Urz.WE L 399 z dnia 30.12.1989 z późn. zm.)
5. 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
6. Rozporządzenie Ministra Przedsiębiorczości i Technologii z dnia 10 maja 2019 r. uchylające rozporządzenie w sprawie zasadniczych wymagań dla środków ochrony indywidualnej (Dz.U. 2019 poz.966)
7. PN-EN ISO 7243:2018-01 Ergonomia środowiska termicznego - Ocena obciążenia cieplnego za pomocą wskaźnika WBGT (temperatura wilgotnego termometru i poczerwionej kuli)
8. Rozporządzenie Ministra Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 12 czerwca 2018 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy (Dz.U. 2018 poz.1286)
9. PN-EN ISO 11612:2015-11 Odzież ochronna - Odzież do ochrony przed czynnikami gorącymi i płomieniem - Minimalne wymagania dotyczące skuteczności
10. PN-EN ISO 6942:2005 Odzież ochronna - Ochrona przed gorącym i ogniem - Metoda badania: Ocena materiałów i zestawów materiałów poddanych działaniu promieniowania cieplnego
11. PN-EN ISO 15025:2017-02 Odzież ochronna - Ochrona przed płomieniem - Metoda badania ograniczonego rozprzestrzeniania płomienia
12. PN-EN ISO 9151:2017-02 Odzież chroniąca przed czynnikami gorącymi i płomieniem -Wyznaczanie przenikania ciepła przy działaniu płomienia
13. PN-EN ISO 9185:2009 Odzież ochronna - Ocena odporności materiałów na działanie rozprysków stopionego metalu
14. PN-EN ISO 12127-1:2016-02 Odzież chroniąca przed ciepłem i płomieniem - Wyznaczanie przenikania ciepła kontaktowego przez odzież ochronną lub materiały na nią przeznaczone - Część 1: Ciepło kontaktowe wytwarzane przez cylinder grzejny
15. PN-EN ISO 14116:2015-12 Odzież ochronna - Ochrona przed płomieniem - Materiały, zestawy materiałów i odzież o ograniczonym rozprzestrzenianiu płomienia
16. A.K. Puszkarz, W. Machnowski, Application of computational fluid dynamics to analyze heat transfer through protective clothing caused by exposure to flame, Proceedings of the 15<sup>th</sup> International Fire Science & Engineering Conference, InterFlam 2019, 1-3 July, London
17. PN-EN 469:2008 Odzież ochronna dla strażaków - Wymagania użytkowe dotyczące odzieży ochronnej przeznaczonej do akcji przeciwpożarowej
18. G. Song, S. Mandal, R.M. Rossi, Thermal protective clothing for firefighters, Woodhead Publishing Series in Textiles: Number 189, Amsterdam 2017
19. PN-EN ISO 15831:2006 Odzież - Właściwości fizjologiczne - Pomiar izolacyjności cieplnej z zastosowaniem manekina termicznego
20. W. Machnowski, Wpływ składu surowcowego i struktury włókienniczych wyrobów wyposażenia wewnątrz na ich właściwości palne, Zeszyty Naukowe SGSP Nr 42, Warszawa 2011, 141-155
21. PN-EN ISO 13934-1:2013-07 Tekstylnia - Właściwości płaskich wyrobów przy rozciąganiu - Wyznaczanie maksymalnej siły i wydłużenia względnego przy maksymalnej sile metodą paska
22. A.R. Horrocks, Flame retardant challenges for textiles and fibres: New chemistry versus innovatory solutions, Polymer Degradation and Stability 96 (2011) 377-392.





## Dermo Tekstylia. Wzmocnij swoje ciało z tekstyliami poddanymi obróbce R-Vital

*Karyn Wallaert, Devan  
Andrzej Zawadzki, Thorex*



### DERMO TEKSTYLIA WZMOCNIJ SWOJE CIAŁO

z tekstyliami poddanymi obróbce R-Vital

Speaker: Karyn Wallaert, Andrzej Zawadzki  
Date: September 2019



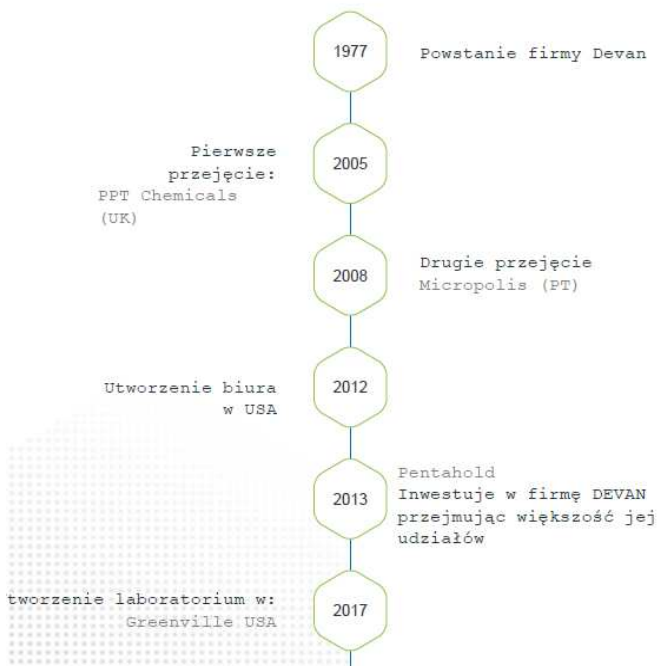
### CZYM JEST DEVAN?



JESTEŚMY NAUKOWCAMI, WYNAJDUJEMY INTELIGENTNE ROZWIĄZANIA DLA  
TEKSTYLÓW



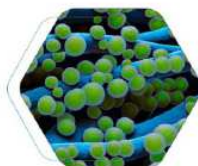
Moov&COOL



## SPECJALIZUJEMY SIĘ W



POLIMERACH



MIKROKAPSULACH



DODATKACH DO  
MASTERBACZY



WYKOŃCZENIACH  
TRUDNO  
ZAPALNYCH

devan

## NASZE RYNKI TO



UBRANIA



WYPOSAŻENIE  
SYPIALNI &  
ŁAZIENEK



TRANSPORT



TEKSTYLIA  
DOMOWE



TEKSTYLIA  
TECHNICZNE

devan

## NASZE REFERENCJE



## NASZE WARTOŚCI

- Rozwiązania techniczne które są trwałe i przyjazne dla środowiska naturalnego
- Bluesign® system partner
- Nie drażniące dla skóry i zgodne z Oeko-tex®
- Zarejestrowane i zgodne z REACH, BPR, EPA
- Członkostwo w AATCC, inda, edana, ....





## DO WASZYCH USŁUG NA CAŁYM ŚWIECIE

- Współpracujemy na całym świecie z wieloma markami, takimi jak M&S, Next, ASDA, Puma, TempurSealy, TESCO, BekaertDeslee, ...
- Oferujemy wiedzę fachową i wsparcie techniczne naszym lokalnym partnerom i ich klientom za pośrednictwem lokalnych biur, przedstawicieli i dystrybutorów



devan

devan

## WZMOCNIJ SWOJE CIAŁO

Z tekstyliami poddanyymi obróbce R-Vital



# DŁUGOWIECZNOŚĆ



'WSZYSCY CHCEMY ŻYĆ  
DŁUGO, ZDROWO  
I CIĄGLE DOBRZE  
WYGLĄDAĆ'

devon

## EKSPOZYCJA

W życiu codziennym nasze ciało jest narażone na działanie wielu czynników :

- Światło słoneczne, promienie UV, zanieczyszczenie, stres, ...
- Czynniki te mogą zwiększać ilość wolnych rodników w naszym ciele.
- Z wiekiem naturalny mechanizm obronny naszego organizmu przed wolnymi rodnikami zmniejsza się, a nasza skóra starzeje się.





## WYSIŁEK WYCZYNOWY

Ciężkie ćwiczenia zwiększają produkcję szkodliwych substancji, takich jak wolne rodniki.

- Intensywne sesje treningowe zwiększają poziom stresu oksydacyjnego w naszym ciele i zwiększają ilość wolnych rodników.



## WOLNE RODNIKI

= atom lub grupa atomów, która ma niesparowany elektron, a zatem jest niestabilna i wysoce reaktywna.

Powstają one:

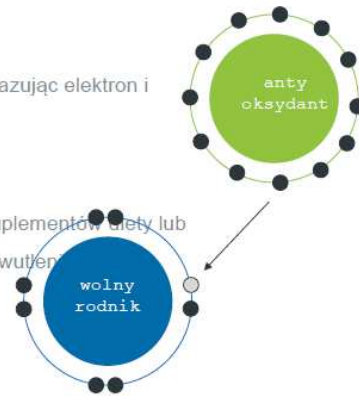
- Wewnętrznie: poprzez naturalne procesy fizjologiczne (niewielka ilość w celu ochrony przed patogenami).
- Zewnętrznie: spowodowane to jest czynnikami środowiskowymi, takimi jak zanieczyszczenia powietrza, ekspozycja na światło słoneczne, stres,
- Wynik: wolne rodniki kradną elektron z sąsiedniej cząsteczki, aby się ustabilizować. Gdy odniesie to sukces, jego ofiara zmieni się w wolny rodnik.



## ANTYOKSYDANTY

= naturalny mechanizm obronny naszego organizmu przed wolnymi rodnikami.

- Antyutleniacze powodują, że wolne rodniki są nieszkodliwe, przekazując elektron i zapobiegając uszkodzeniu DNA.
- Z wiekiem ten mechanizm będzie działał gorzej.
- Możemy to spowolnić poprzez zdrowe odżywianie i stosowanie suplementów diety lub produktów do pielęgnacji, które zawierają wysokie stężenie przeciwutleniaczy.



devan

## WOLNE RODNIKI I ANTYOKSYDANTY

- Normalna, zdrowa sytuacja:



- Sytuacja stresowa: stres oksydacyjny, spowodowany

brakiem równowagi między wolnymi

rodnikami i przeciwutleniaczami,

niszczy komórki, powodując

przedwczesne starzenie się i choroby.



devan

## ANTYOKSYDANTY

Jak możemy zwiększyć ilość przeciwutleniaczy w naszym ciele?

- Zdrowe jedzenie
- Suplementy diety
- Odżywiające kremy na skórę
- Tekstylia poddane obróbce R-Vital



## NASZE ODPOWIEDZI



SKIN+  
tomorrow's skin care

- Technologia ochrony i regeneracji
- Gama dobrze znanych antyoksydantów
- Mikrokapsułkowanie

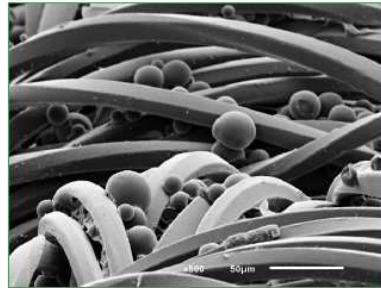
- Kapsułkowany Cannabidiol
- Nie THC
- Wiele znanych korzyści
- Technologia pielęgnacji skóry
- Kapsułkowane probiotyki
- Ciągła produkcja karotenoidów



## TEKSTYLIA PODDANE OBRÓBCE R-VITAL

AKTYWNE SKŁADNIKI SĄ ZAMKNIĘTE W MIKROKAPSUŁACH

- Mikrokapsułkowanie to zapewnienie mikro pojemnika, który chroni jego zawartość przed:
  - parowaniem
  - utlenianiem
  - zanieczyszczeniem
- Aż do momentu uwolnienia zawartości wywołanej poprzez tarcie.
- **Technologia opatentowana WO/2006/117702.**
- Innowacyjna forma zamocowania mikrocząstek do powierzchni włókien.



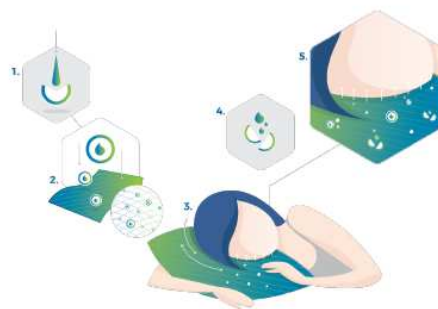
devan

## TEKSTYLIA PODDANE OBRÓBCE R-VITAL

Odzież sportowa i  
ubrania tradycyjne



pościel



devan



## ANTYOKSYDANTY

Nasza oferta przeciwutleniaczy i innych substancji aktywnych:

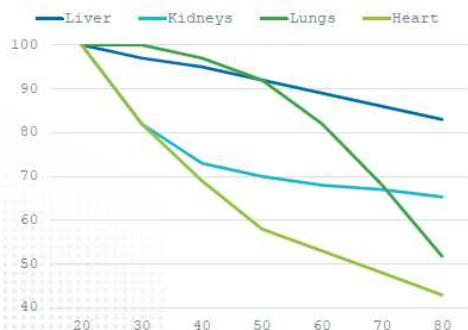
- **Aloe Vera:** koi i zmiękoza skórę.
- **Witamina E:** chroni skórę przed wolnymi rodnikami i przedwczesnym starzeniem się.
- **Sea kelp:** poprawia ukrwienie i koloryt skóry.
- **Rooibos:** stosowany przeciwko różnym problemom skórny i podrażnieniom skóry.
- **Olej tymiankowy:** poprawia wygląd skóry, krążenie krwi i wzmacnia układ odpornościowy.
- **Zielona herbata:** ma działanie przeciwstarzeniowe i przeciwutleniające.
- **Ubiquinol- CoQ10**
- **CBD** : nowość



## UBIQUINOL

### Ubiquinol versus starzenie

Osoby w dojrzałym wieku powracają do zdrowia i aktywności fizycznej wolniej ze względu na obniżony poziom ubiquinolu w organizmie.



## UBIQUINOL

- Zredukowana, aktywna forma przeciwutleniacza CoQ10
- Ubiquitos = wszechobecny, występujący wszędzie
- 96% CoQ10 w naszym ciele ma postać ubiquinolu
- Aktywna / przystosowana do ciała (łatwo przyswajalna) forma CoQ10
- Silny przeciwutleniacz rozpuszczalny w tłuszczach
- Produkt naturalny, uzyskiwany przez fermentację drożdżową
- NIE sklasyfikowany jako suplement poprawiający wydajność (lista kolońska substancji bez dopingu)

devan



## STWÓRZ WŁASNĄ MIESZANKĘ R-VITAL

Jako 100% faworyt wszystkich członków Jury w 11/2018 została wybrana:

Mieszanka ubiquinolu (Q10), alg morskich i olejku tymiankowego, która poprawia regenerację po wysiłku fizycznym

- ✓ **Ubiquinol** : wszechstronny przeciwutleniacz, przeciwdziałający starzeniu i poprawiający transport energii
- ✓ **Sea kelp**: poprawia ukrwienie i koloryt skóry
- ✓ **Thyme oil**: poprawia wygląd skóry, krążenie krwi i wzmacnia układ odpornościowy

devan





# CBD

KONOPIE  
WOLNY OD THC



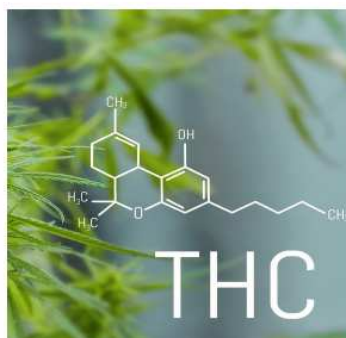
## CBD

- CBD = Kannabidiol
- Ekstrakt z konopi
- Konopie uprawiane są w naturalny sposób, bez pestycydów i chemikaliów
- BEZ właściwości psychoaktywnych
- Rośliny konopne i CBD są legalne w wielu krajach.



## THC

- THC = Tetrahydrokannabinol
- Ekstrakt z niektórych odmian Cannabis Sativa
- Rośliny marihuany są uprawiane w kontrolowanym środowisku i zawierają dużą ilość THC (ok. 35%)
- THC posiada właściwości psychoaktywne
- Plantacje marihuany i THC są nielegalne



## CBD, CO TO JEST ?

- Badania naukowe i kliniczne wykazały, że CBD może być korzystne w przypadku wielu schorzeń, w tym przewlekłego bólu, lęku, zaburzeń snu, właściwości uspokajających ...



SKIN+  
tomorrow's skin care

SKIN+ to przełomowa technologia w pielęgnacji skóry oparta na opatentowanej technologii probiotycznej.

Nie musisz spędzać czasu przed lustrem w łazience, nakładając wiele balsamów i kremów.



WAKE UP TO  
THE SKIN CARE  
REVOLUTION

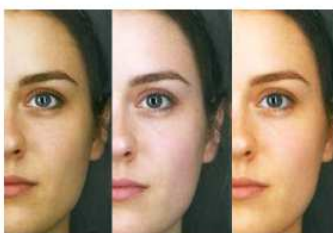
BEAUTIFY &  
PROTECT  
YOUR SKIN

devan

SKIN<sup>+</sup>  
tomorrow's skin care

## Probiotyki wytwarzające karetonoidy Karetonoidy i Zdrowa Skóra

- Karetonoidy posiadają **właściwości antyoksydacyjne**
- Wiele badań klinicznych wykazało korzyści dla skóry wynikające ze stosowania karetonoidów podawanych miejscowo lub doustnie lub połączonych doustnych i miejscowych sposobów leczenia w celu **poprawy wyglądu skóry**.



Opalona      Naturalna      Karetonoidy

devan

## DANE NAUKOWE I TESTOWANIE NA KAŻDYM ETAPIE OD 1-> 5



## POMYSŁY NA ZASTOSOWANIE



ODZIEŻ  
SPORTOWA



ODZIEŻ  
DOMOWA



ODZIEŻ NA  
NOC



ODZIEŻ  
RELAKSACYJNA

devan

## INNE PRODUKTY W Z GAMY POPRAWIAJĄCEJ NASZE ZDROWIE I KONDYCJĘ



### Kontrola alergenów

- Kapsułkowane probiotyki
- Zmniejszenie objawów alergii
- Spokojny sen



### Aromatoterapia

- Kapsułkowane zapachy
- Promowanie snu, relaks i orzeźwienie
- Wybierz swój zapach

devan





Współtwórzmy przyszłość!  
Wierzymy w współtworzenie i rozwój razem  
z naszymi klientami



## POZOSTAŃ Z NAMI W KONTAKCIE

### WORLDWIDE HEADQUARTERS BELGIUM

Tel. +32 55 23 01 10  
info@devan-be.com

### UK

Tel. +44 1773 85 79 67  
info@devan-uk.com

### PORTUGAL

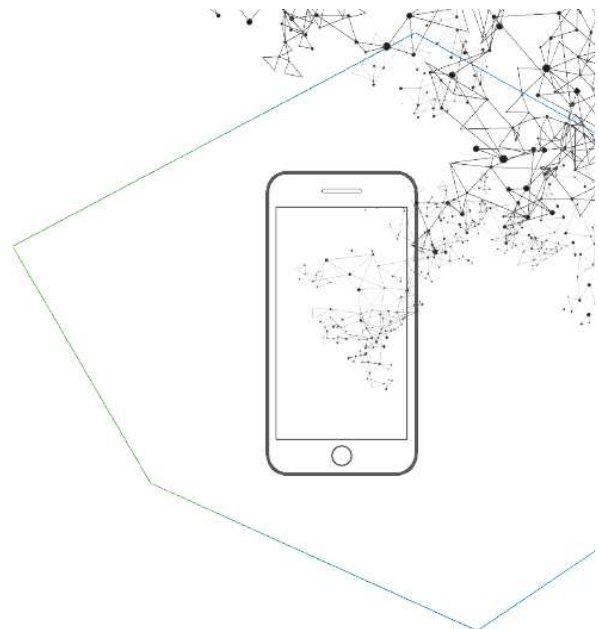
Tel. +351 220 110 190  
info@devan-pt.com

### USA

Tel. +1 803 493 4490  
info@devan-us.com

### POLAND

Andrzej Zawadzki  
Mobile +48 783 401 999  
azawadzki@thorex.com.pl



devan





# Jakość użytkowa odzieży ochronnej i roboczej w sektorze wynajmu i serwisowania tekstyliów

Usable quality of protective and work wear clothing in the textile rental and servicing sector

Anna Pinar\*

Izabela Jasińska\*

Elżbieta Mielicka\*

Marta Zasepa\*\*

Matylda Syska-Stasik\*\*

\*Sieć Badawcza Łukasiewicz-Institut Włókiennictwa

\*\* Odzież Robocza Sp. Jawna Drela i Wspólnicy

## Streszczenie

System wynajmu i serwisowania wyrobów tekstylnych staje się coraz bardziej rozwojowym rozwiązaniem logistycznym firm obsługujących odbiorców takich usług. Korzystne aspekty rozwiązania obejmują nie tylko możliwość wyeliminowania zakupu wyrobów ograniczając tym koszty operacyjne, ale również wpływają na wzrost wykorzystania potencjału w rozwoju działalności firmy. W sektorze obsługi odzieży ochronnej i roboczej obserwuje się w ostatnich latach wzrost zastosowania rozwiązań opartych o systemy wynajmu i serwisowania wyrobów. Rynek krajowy w tym obszarze rozwija się obecnie znacznie szybciej niż sprzedaż wyrobów. W obszarze tekstyliów odzieżowych, kierowanych do obsługi w systemie najmu, istotnym zagadnieniem jest trwałość i jakość użytkowa wyrobów poddawanych konserwacji w warunkach przemysłowych. Ważny kierunek rozwoju prac badawczych w zakresie technologii tej grupy tekstyliów stanowią procesy wykończenia wraz z obecnie oferowanymi produktami chemicznego sektora przemysłowego i komercyjnego. Oczekiwania firm obsługujących odbiorców odzieży ochronnej i roboczej stanowią wydłużenie czasu przydatności użytkowej wyrobów poprzez zwiększenie m.in. stabilności wymiarowej tekstyliów i trwałości wybarwień, odporności na zmechacenie czy pilling, a także walorów estetycznych.

## Abstract

The system of renting and servicing textile products is becoming an increasingly developmental logistics solution for companies serving recipients of such services. Beneficial aspects of the solution include not only the possibility of eliminating the purchase of products, limiting operational costs, but also increase the use of potential in the development of the company's business. In recent years the use of solutions based on product rental and service systems has been increasing in the sector of protective and work clothing handling. The domestic market in this area is currently developing much faster than the sale of products. In the area of clothing textiles, directed to service in the rental system, an important issue is durability and usability qualities of products subjected to maintenance processes in industrial conditions. An important direction of the research development in the field of technology in this group of textiles can be the finishing processes together with currently offered products of the chemical industry and commercial sector. The expectations of companies servicing the recipients of protective and work wear clothing are include the extension of useful life of products by increasing, among others dimensional stability of textiles and durability of dyeing, resistance to pilling or pilling, as well as aesthetic values.

## 1. Wprowadzenie

Wiodące pozycje na rynku najmu i serwisowania tekstyliów zajmują obecnie kraje Europy Zachodniej (Austria, Szwajcaria, Niemcy, Holandia, Belgia, Luksemburg, Francja, Hiszpania, Włochy i Wielka Brytania). W ostatnich latach obserwuje się zainteresowanie tego typu usługami również w krajach Europy Wschodniej, w tym w Polsce. Największy rozwój na rynku wynajmu tekstyliów występuje obecnie w branży hotelowej i gastronomicznej. W perspektywach

rozwoju usług istotne znaczenie przypisuje się również odzieży ochronnej i roboczej, zajmującej wysoką pozycję rynkową w sektorze wyrobów tekstylnych. System usługowego najmu jest istotnym rozwiązaniem logistycznym firm obsługujących sektor odzieżowy. Zapewnia przede wszystkim redukcję kosztów operacyjnych i możliwość wzrostu potencjału produkcyjnego firmy, ale jest także ważny w aspekcie przepisów Kodeksu pracy (art. 2379 § 1.) z uwagi na wdrażanie działań mających na celu zwiększenie trwałości użytkowej wyrobów. Utrzymanie wydajności funkcjonalnej wyrobów ochronnych poprzez wydłużenie czasu ich użytkowania stanowi obecnie jedną z potrzeb, rozważanych w zakresie usuwania zagrożeń i instytucjonalizacji procedur bezpieczeństwa.

W systemie najmu tekstyliów istotnym czynnikiem jest konserwacja (pranie i suszenie/ wykończenie) wyrobów, gdzie stosowane są usługi profesjonalnych pralni przemysłowych. System najmu w tym zakresie wykazuje z jednej strony ważny aspekt ekologiczny z uwagi na ograniczenie zużycia chemikaliów w odniesieniu do warunków personalnych, natomiast z drugiej strony determinuje potrzebę rozwoju technologii tekstyliów w obszarze trwałości i jakości użytkowej wyrobów na warunki pralni przemysłowej. Wielokrotnie stosowane procedury przemysłowego prania i suszenia skutkują nie tylko obniżeniem walorów estetycznych odzieży (np. zmiana barwy, zagniecenia, pilling, deformacja kształtu itp.), ale wpływają także na obniżenie odporności tekstyliów i wyrobów na działanie czynników mechanicznych zwiększając tym np. podatność odzieży na rozdieranie czy występowanie przetarć. Zmiana wymiarów odzieży wynikająca z procesów konserwacji stanowi nie tylko czynnik negatywnie wpływający na walory estetyczne wyrobu lecz także może nieść za sobą skutki w postaci obniżenia funkcjonalności odzieży roboczej czy braku zapewnienia wymaganego poziomu bezpieczeństwa w zastosowaniu odzieży ochronnej. Oczekiwania w zakresie zwiększenia trwałości cech użytkowych odzieży obsługiwanej i serwisowanej w systemie najmu stanowią ważny aspekt zarówno w zakresie funkcji ochronnych jak i estetyki wyrobów.

## **2. Ocena odzieży ochronnej i roboczej przeznaczonej do konserwacji przemysłowej**

Do oceny właściwości tekstyliów, odzieży roboczej i ochronnej przeznaczonej do konserwacji przemysłowej zastosowanie znajduje dokument normatywny PN-EN ISO 15797: 2018. *Tekstyli. Procedury przemysłowego prania i wykończania do badań odzieży roboczej*. Odtworzenie procesów prania przemysłowego (tj. pranie wodne i suszenie/wykończenie) nie jest w pełni możliwe w warunkach laboratoryjnych, natomiast ocena materiałów tekstylnych w rygorystycznych warunkach pralni przemysłowych nie jest rozwiązaniem praktycznym, zwłaszcza na etapie prac projektowo-badawczych w obszarze odzieży przeznaczonej do konserwacji przemysłowej. Norma PN-EN ISO 15797 nie określa instrukcji i specyfikacji dotyczących procedur i urządzeń stosowanych w warunkach pralni przemysłowych. Pozwala natomiast na znormalizowaną ocenę tekstyliów przy zastosowaniu określonych urządzeń i procedur badań oraz stanowi podstawę do oceny odpowiednich właściwości tekstyliów i wyrobów takich jak np. stabilność wymiarowa, trwałość wybarwień, układalność materiału i szwów, zmiany powierzchni itp.

Normatywnie powołane dokumenty normy PN-EN ISO 15797: 2018 to: ISO 139 Tekstyli. *Klimaty normalne do aklimatyzacji i badań.*; ISO 3071. Tekstyli. *Oznaczanie pH ekstraktów wodnych.*; ISO 3759. Tekstyli. *Przygotowanie, znakowanie i pomiar próbek płaskiego wyrobu i odzieży do wyznaczania zmiany wymiarów.*

### **2.1. Procedury konserwacji przemysłowej tekstyliów w warunkach laboratoryjnych**

Cykl procesu pralniczego według normy PN-EN ISO 15797 składa się z jednej procedury prania (wodnego) i jednej procedury suszenia/wykończenia. Proces prania przemysłowego definiowany jest jako „profesjonalne pranie”, realizowane w ilościach większych niż w warunkach prania domowego. Procedura prania przemysłowego tekstyliów obejmuje stosowanie normatywnie określonych detergentów wzorcowych („z wybielaczem optycznym”, który można stosować do wszystkich badań z wyjątkiem oceny parametrów wybarwień, „bez wybielacza optycznego”) i dodatków stanowiących roztwory bielące na bazie kwasu nadoctowego, chloru i nadtlenu wo-

doru. Temperatura procesu prania tekstyliów czy wyrobów odzieżowych wynosi tu 75-85°C, a czas prania od momentu określonej temperatury kąpieli wynosi 20 minut. Znormalizowane warunki procesu prania obejmują zastosowanie pralnicy bębnowej i stanowią m.in.:

- objętość bębna wewnętrznego aparatury piorącej: 220-250 litrów;
- ogrzewanie: parą bezpośrednią lub elektryczne, regulowane termostatem;
- programowane prędkości wirowania;
- czas obracania bębna przy pełnej prędkości prania w stosunku do całkowitego czasu prania: 80 %.

Wartość pH tekstyliów po procesie prania powinno mieścić się w zakresie 5,5-7. Do regulacji odczynu pH próbki procedura normatywna obejmuje stosowanie kwasu octowego.

Procedury suszenia/wykończenia tekstyliów i wyrobów odzieżowych przeznaczonych do konserwacji przemysłowej stanowią „suszenie bębnowe” oraz „wykończanie w urządzeniach tunelowych/komorowych”. Parametry tych etapów konserwacji przemysłowej stanowią m.in.:

- objętość bębna wewnętrznego suszarki: 600-720 litrów;
- dokładność pomiarowa wilgoci w powietrzu wylotowym suszarki:  $\pm 5$  %;
- regulacja temperatury suszenia: termostatyczna;
- nominalny wskaźnik odparowania: 45 l/h  $\pm 20$  %;
- pojemność urządzenia wykończalniczego: (8 do 18) sztuk/wyrobów odzieżowych;
- ciśnienie rozpylanej pary: 2-5 barów (200-500 kPa);
- objętościowe natężenie przepływu (wewnątrz komory): 6 900-8 900 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> h;
- kierunek przepływu powietrza: góra-dół.

Wymagania normatywne w zakresie parametrów wody stosowanej w procesach mokrej konserwacji przemysłowej obejmują: twardość  $\leq 100$  mg/l CaCO<sub>3</sub>; pH: 6,0-7,5; zawartość Fe  $\leq 0,1$  mg/l; zawartość Mn  $\leq 0,03$  mg/l; zawartość Cu  $\leq 0,05$  mg/l; temperatura: 15 $\pm$ 5°C.

### 3. Podsumowanie

Wyniki oceny trwałości i jakości użytkowej tekstyliów otrzymane po procesach prania i suszenia/wykończenia przemysłowego w warunkach laboratoryjnych, wykonanych według procedur normy PN-EN ISO 15797, stanowiąc mogą informacje wyjściowe do kształtowania funkcjonalności odzieży ochronnej i roboczej. Należy jednak podkreślić, że informacje te wymagają weryfikacji do rzeczywistych warunków konserwacji przemysłowej objętych obsługą odzieży w systemie wynajmu.

Celem prezentowanego materiału jest określenie warunków procedur normatywnych stosowanych do oceny odzieży roboczej i ochronnej, przeznaczonej do konserwacji (prania i suszenia/wykończenia) w warunkach przemysłowych przy założeniu możliwości rozwoju technologii tekstyliów z wykorzystaniem metod i środków wykończalniczych w kierunku poprawy jakości i trwałości użytkowej tekstyliów kierowanych na wyroby obsługiwane w systemie najmu stosującego profesjonalne pralnie przemysłowe. W rozwoju technologii tekstyliów założenia nie obejmują tu ograniczeń w zakresie rodzaju surowca przy wskazaniu zastosowania materiałów zależnie od asortymentu odzieży roboczej i projektowanych funkcji odzieży ochronnej.

*Materiały opracowano na podstawie normy PN-EN ISO 15797: 2018 w ramach projektu Inicjatywy Eureka E/13190 Rentex „Protective Multifunctional Products for Rental Use”.*



# Innowacje w świecie tekstyliów

Aneta Płóciennik, Tomasz Cieślak – TC Kolor




**20-26 JUNE 2019**  
FIRA DE BARCELONA, GRAN VIA  
**BARCELONA, SPAIN**  
www.itma.com



**„Innowacje w świecie tekstyliów”**

Autorzy: Aneta Płóciennik, Tomasz Cieślak – TC Kolor

25-27 września 2019, Zakopane



**19 sektorów wystawienniczych**  
Zintegrowane rozwiązania dla całego łańcucha produkcyjnego




**Ponad 100,000 odwiedzających**  
ze 147 krajów



**Powierzchnia wystawowa 220,000 m<sup>2</sup>**  
Zaawansowane technologie i pokazy maszyn na żywo




**1-sza klasa biznesu**  
Kluczowi decydenci, influencerzy oraz eksperci branżowi



**1,717 wystawców**  
Producenci z 45 krajów



**Światowe trendy i innowacje**  
Branżowe fora i konferencje



## ITMA Sustainable Innovation Award

Nagroda stworzona przez CEMATEX, aby wyrazić uznanie dla wysiłków globalnego przemysłu tekstylnego na rzecz zrównoważonego rozwoju biznesu poprzez innowacyjne rozwiązania i promowania wybitnych badań związanych z branżą.

### Industry Excellence Award

Zwycięzca:

**Candiani SpA**; Zgłoszenie: Lenzing AG  
Innowacja: Candiani Re-Gen: Creating Circular Denim

Finaliści:

**Levi Strauss & CO**; Zgłoszenie : Jeanologia S.L  
Innowacja: FLX Customization Studio

**Lee**; Zgłoszenie : Tonello S.R.L.  
Innowacja: All-in-One System

### Research & Innovation Excellence Award – Master's

Zwycięzca:

**Mathias Zidda**; Zgłoszenie: Instytut Nauk Tekstylnych Uniwersytetu RWTH w Akwizgranie  
Teza: Opracowanie trójwymiarowej plecionki rotacyjnej napędzanej przekładnią i jej koncepcja sterowania

Finaliści:

**Sarika Sunil Borikar**; Zgłoszenie: Społeczny Instytut Włókiennictwa i Inżynierii D.K.T.E.  
Teza: Podpaska higieniczna: Bardziej ekologiczne podejście

**Pamela Massaccesi**; Zgłoszenie: Uniwersytet Buenos Aires  
Teza: TUTTI – Opakowania do żywności wielokrotnego użytku



## Green Label Award 2019

Osiem lat po uruchomieniu projektu „Sustainable Technologies”, ACIMIT ustanowił włoską nagrodę Green Label Award, aby nagrodzić firmy, które wykazały największe zaangażowanie w realizację celów projektu. Nagrodzeni:

**Tonello** – nagroda za największe zaangażowanie w wykorzystaniu wszystkich funkcji maszyn dedykowanych do generowania zielonej etykiety, produkcję licznych etykiet dla różnorodnych maszyn i aktualizowanie ich w miarę upływu czasu, w celu ciągłego przekazywania aktualnych informacji o podjętej drodze do zrównoważonego rozwoju.

**Loptex** – firma otrzymała nagrodę za osiągnięcie najlepszych wyników wyrażonych w procentowej obniżeniu wartości CFP dla ich maszyn.



## Innowacje w świecie tekstyliów





**Nieźródlna prędkość**

Jedyna drukarka cyfrowa, która osiąga prędkość roboczą 90 m/min

**Nowa generacja głowic drukujących**

Głowice produkowane na wyłączność efi Reggiani

**Ogromne nakładanie atramentu**

Głowice nakładają 3-krotnie więcej tuszu niż dotychczas znane głowice na świecie

**Hybryda**

Możliwość instalacji od 1 do 3 głowic od drukarek rotacyjnych całkowicie zintegrowanych elektronicznie z głowicami cyfrowymi



- 24 głowice drukujące dające możliwość zastosowania nawet do 12 kolorów, w tym kolory jasne, co umożliwia perfekcyjne tworzenie jasnego tła

- Część głowic można wykorzystać do zastosowania środków zwiększających penetrację tuszu lub do nanoszenia specjalnych substancji chemicznych



**PONADTO:**

Drukarki efi Reggiani posiadają system stałej recyrkulacji i chłodzenia tuszu. Dzięki temu żywotność głowic jest bez porównania wyższa niż dotychczas. Umożliwia to pracę w dużo szerszym zakresie temperatur otoczenia.

Efi jest jednym z największych producentów software w drukarstwie. We wszystkich drukarkach jest zastosowane nowe, w znaczny sposób ułatwiające pracę projektantów i obsługi oprogramowanie.



**DOSORAMA SMART**

- System „MONO-PLUNGER” pozwalający utrzymać koncepcję wielo-pipetową
- Umiarkowana cena
- Łatwa konserwacja
- 2 grupy SHAKERAMA z 4 autoklawami lub 4 pojedyncze jednostki TURBODYE





## Nowa linia maszyn ONDA

- Najnowszy trend w przemyśle włókienniczym wymagający produkcji dzianin i tkanin nie wykurczających się w trakcie użytkowania
- System opatentowany i opierający się najpierw na obróbce mokrej, następnie podsuszeniu pod niskim ciśnieniem i w niskiej temperaturze z dużym przepływem powietrza, a na koniec suszeniu w niskiej temp.
- Stosowanie ONDA Linea eliminuje konieczność stosowania fulardów, które były najczęstszą przyczyną wydłużania dzianin, gwarancją bardzo miękkiego chwytu i oczyszczenie wyrobów.

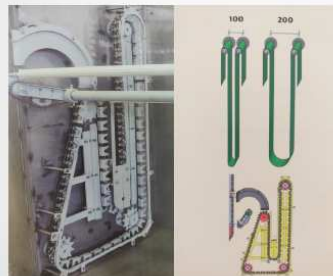
Linia ONDA składa się z 3 części:

- Wykurczanie na mokro w wodzie z możliwym dodatkiem środków chemicznych
- Podsuszenie
- Tumbler



## NOWY typ parownika do druku cyfrowego, który ma cechy:

- Podwójny łańcuch
- System nawilżający SUPERWET®
- Automatyka kontrola zwisu i odległości między wałkami
- Specjalny system do wprowadzania dzianin elastycznych



## Specjalna linia Starwash + Multiwash do opierania po druku cyfrowym.

- Mała
- Kompaktowa
- Bardzo efektywna
- Do wszystkich rodzajów tkanin i dzianin
- Prędkość pracy do 15 m/min





## JIGGER C4

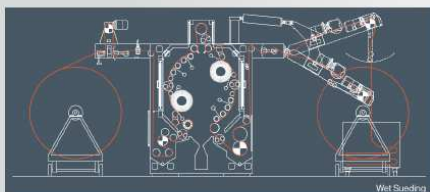
- Podwójny załadunek
- Skrócenie czasu pasażu o połowę
- Możliwość skrócenia średniego czasu barwienia barwnikami reaktywnymi z 10 do 6 godzin



## SZCZOTKARKA HYDROSOFT

ZAPROJEKTOWANY, ABY KREATYWNIE WYKORZYSTAĆ NOWE MOŻLIWOŚCI

- Hybrydowa, zgłoszona do opatentowania szczotkarka do wykończania zarówno mokrych, jak i suchych tekstyliów
- Wejście jest wyposażone w zbiornik impregnacyjny + odzymarę
- 4 niezależne moduły szczotkujące łączą szczotkę i diamentowy walek ścierny
- Maszyna wyposażona w system odzyskiwania wody



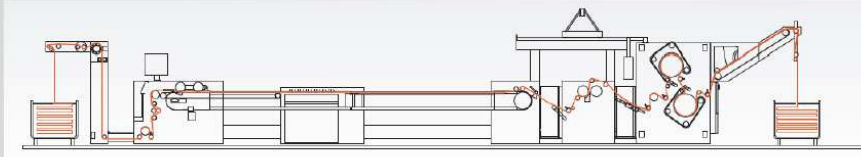
## MERCERYZARKA PERFAMIX

MERCERYZARKA W CIEKŁYM AMONIAKU DO TKANIN I DZIANIN

- Merceryzacja po barwieniu
- Ekologiczna (odzyskanie 100% amoniaku)
- Żywsze wybarwienia



- Praktycznie zerowe wykurcze (nawet na *Lacoste*)
- Ekskluzywne rozwiązanie pozwala na lepsze kompaktowanie i poprawia chwyt tkaniny
- Hybrydowy proces mechaniczno - filcowy zachowuje i poprawia oryginalną strukturę tkaniny



## Dziękuję za uwagę!



# Co powinniśmy wiedzieć o włóknach.

## Historia i perspektywy zastosowania w przemyśle włókienniczym

Zenon Grabarczyk  
CLARCHEM

Oprócz znajomości właściwości fizycznych i chemicznych włókien, które dominują na rynku, dobrze jest wiedzieć jaka była historia ich powstania. Oczywiście dotyczy ona włókien wytworzonych przez człowieka (włókien chemicznych) bo naturalne istnieją od zawsze. Rosnące ciągle zużycie włókien, które w 2017 roku przekroczyło już 100 milionów, a w tym około 60% włókien syntetycznych, wywołuje zaniepokojenie osób myślących perspektywicznie o naszej planecie. Kierunek działań proekologicznych to ograniczenie zużycia włókien i recykling. Czy te działania w dłuższej perspektywie będą skuteczne dzisiaj trudno powiedzieć. Na pewno będą opory ludności przed ich wprowadzeniem -bo to dodatkowa selekcja odpadów jak i przemysłu, bo ograniczy to produkcję szczególnie z włókien syntetycznych. Niestety dzisiaj nie widać innej drogi, bo mikrocząstki pochodzące z polimerów syntetycznych są już wszędzie, w powietrzu, w oceanach i nawet w lodowcach Arktyki.

Except of knowledge of the physical and chemicals properties of fibres that dominate the market, it is good to know their history. Of course, it concerns man-made fibers (chemical fibers) because natural ones have always been included. Growing still consume fibers that have already exceeded 100 million in 2017, including about 60% of synthetic fibers, caused concern of thinking people associated with our planning. The direction of pro-ecological activities is to reduce fiber consumption and recycling. Do these activities have to be difficult in the long run? Certainly there will be resistance of the population before their introduction - because of additional waste selection as well as industry - because it is limited to the use especially of synthetic fibers. Unfortunately, today there are no other routes to microparticles of compounds with synthetic polymers are everywhere, in the air, in the oceans and even in the Arctic glaciers.

### Czym jest włókno?

**Włókno** – podstawowa jednostka struktury wielu materiałów, która charakteryzuje się znaczną długością i niewielkim przekrojem. Zwykle przyjmuje się, że włóknem jest struktura, której długość jest minimum 100 razy większa od jej przekroju.

Słowo włókno jest używane w wielu dziedzinach nauki (astronomia, matematyka, anatomia). Można by wymieniać wiele różnych pojęć kryjących się pod słowem włókno, ale jest pewne, że wszystkie zastosowania słowa „włókno” mają źródło włókiennicze. Ubranie (obok pożywienia i mieszkania jest najbardziej pierwotną potrzebą człowieka) wykonane jest z tkaniny lub dzianiny stanowiących poprzęplataną przędzę uformowaną z włókien.

### Jakie istnieją włókna?

Od wielu tysiącleci (istnieją dowody, że nawet od 20 tysięcy lat) ludzkość w dziedzinie wytwarzania swej odzieży pozostawała w zależności od włókien, które dostarczała przyroda. Najstarsze to len, konopie, bawełna, wełna i jedwab.

Do końca XVI wieku nie myślano nawet o próbie uniezależnienia się od naturalnych surowców włókienniczych. Rozwikłana tajemnica powstawania jedwabiu naturalnego oraz „badania chemiczne” materiałów naturalnych, doprowadziło do spostrzeżenia, że roztwory niektórych ciał wykazują zdolność do wyciągania z nich włókien.

Pierwowzorem wyciągania nitki z lepkich roztworów było wytwarzanie jedwabiu przez gąsienicę jedwabnika. Organizm gąsienicy wytwarza lepką substancję, która w trakcie budowania kokonu wytłaczana jest przez gruczoły przędne i w zetknięciu z powietrzem krzepnie i przemienia się w ciągle włókno jedwabiu.

Trzeba było wielu lat (rozwoju chemii) aby spostrzeżenie to zrealizować praktycznie i wtedy zarysował się pierwszy najbardziej oczywisty podział włókien na:

***Włókna naturalne,***

***Włókna wytworzone przez człowieka (Man-Made Fibres) lub włókna chemiczne***



Obfitość włókien naturalnych, używanych w różnych regionach świata, wywołała potrzebę ich sklasyfikowania. Mamy zatem w grupie włókna naturalne, trzy podgrupy:

**Włókna roślinne:** *łodygowe, nasienne, liściowe, owocowe;*

**Włókna zwierzęce:** *okrywa włosowa zwierząt, jedwab;*

**Włókna mineralne:** *azbest.*

Włókna roślinne są najliczniejszą grupą włókien naturalnych i wyróżnia się w niej

### **Włókna łodygowe:**

**Len** jest uprawiany od wielu tysięcy lat i nadal jest cennym włóknom dla przemysłu włókienniczego pomimo konkurencji włókien chemicznych. Oprócz zastosowania w przemyśle włókienniczym znajduje także zastosowanie w przemyśle farmaceutycznym (siemię lniane).



*Len*

**Konopie.** Konopie włókniste (*Cannabis Sativa*) znane były od tysięcy lat. Wyrabiano z nich liny, papier i płótno, spożywano ich nasiona, tłoczono z nich oleje spożywcze i przemysłowe. W wielu kulturach konopiom przypisywano właściwości magiczne i lecznicze. Znane były również w Polsce – nasz kraj posiada wielowiekową tradycję uprawy i przetwórstwa konopi. Wzmianki o tej pożytecznej roślinie znajdziemy u Reja (Filip z konopi), w Panu Tadeuszu, czy w Trylogii.



*Konopie*

**Juta.** Główne zastosowanie to produkcja tkanin opakowaniowych, pasów transmisyjnych, tkanin podkładowych do wykładzin.





*Juta*

**Ramia** (Szcziel biały) z jej łodyg otrzymuje się włókno służące do produkcji tkanin pościelowych, obrusów, taśm i sznurów. Krótkie włókna używa się do produkcji papieru banknotowego.



*Ramia*

## **Włókna liściowe**

**Sizal.** Włókno pozyskiwane z liści agawy sizalskiej. Wykorzystuje się je do produkcji wyrobów powroźniczych, mat worków ponieważ jest wytrzymałe na rozerwanie. Pomimo, że jest tanie przegrywa w konkurencji z włóknami syntetycznymi i produkcja się zmniejsza.



*Sizal*

**Manilla.** Z pochw liści bananowca manilskiego otrzymuje się włókno zwane manilą lub abaką. Jest wytrzymałe i wodoodporne dlatego służy głównie do wyrobu lin i sieci rybackich.



*Manilla*

### **Włókna owocowe:**

**Kokos.** Włókno kokosowe ma zastosowanie w wyrobie lin, sznurów, pędzli, szczotek, wycieraczek mat zastępujących dywany. Używa się je do uszczelniania łodzi.



*Kokos*

### **Włókna nasienne:**

**Bawełna.** Najważniejsze włókno naturalne. Jej udział w ogólnej puli włókien to około 25% ogólnej światowej produkcji włókien.



*Bawełna*

**Kapok.** Ze względu na swoją lekkość i nieprzemakalność (utrzymuje w wodzie ciężar trzydziestokrotnie przekraczający jego ciężar własny) stosowany był w przeszłości do wypełniania pływaków w kamizelkach ratunkowych (skąd też wzięła się ich popularna nazwa). Ponadto używany jest do produkcji gazy higroskopijnej, materiałów izolacyjnych i w tapicerstwie. Wypełnia się nim poduszki i materace. Jest łatwopalny. Znaczenie gospodarcze kapoku zmalało po wprowadzeniu gumy piankowej oraz tworzyw i włókien sztucznych.





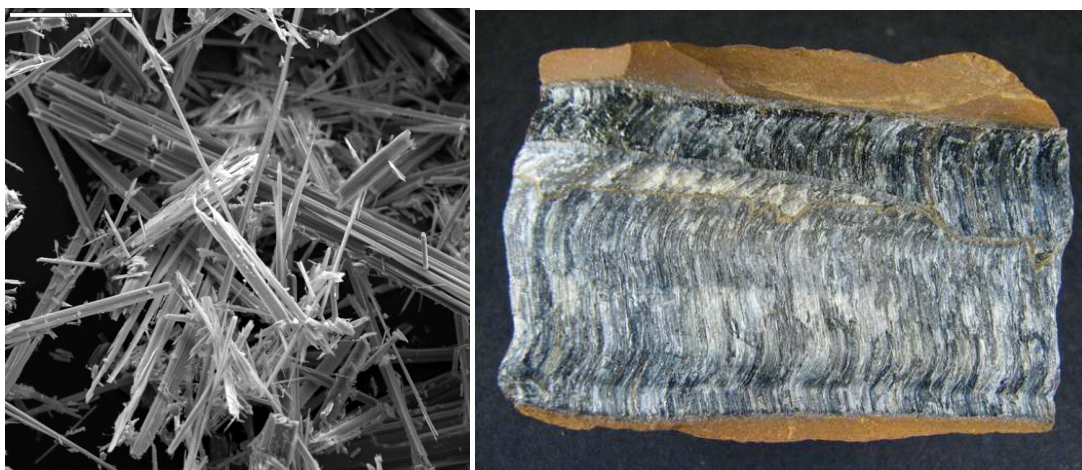
*Kapok*

Cechą wspólną wszystkich włókien roślinnych jest tworzywo, z których są zbudowane - celuloza, zatem właściwości chemiczne poszczególnych rodzajów włókien są zbliżone.

W materiałach seminaryjnych z lat poprzednich właściwości celulozy były wielokrotnie omawiane w związku z tym jest mało celowe, aby je omawiać jeszcze raz.

### **Włókna mineralne:**

**Azbest.** Przyjmuje się, że azbestami są włókniste odmiany minerałów występujące w przyrodzie w postaci wiązek włókien cechujących się dużą wytrzymałością na rozciąganie, elastycznością i odpornością na działanie czynników chemicznych i fizycznych. W przyrodzie występuje około 150 minerałów w postaci włóknistej, które w czasie procesu produkcyjnego mogą się rozdzielać na sprężyste włókna, czyli fibryle. Włókna i wyroby odznaczają się znaczną odpornością na działanie czynników chemicznych, ścieranie i wysoką temperaturę. Ze względu na słabe przewodnictwo ciepła i prądu był stosowany jako materiał izolacyjny. Dzięki ogniotrwałości i izolacyjności termicznej stosowany był do wyrobu tkanin ogniotrwałych i farb ogniotrwałych. Dawniej produkowano z niego okładziny ciernych szczęk hamulcowych i niepalne materiały budowlane (pokrycia dachowe, rury itp.). Aktualnie, ze względu na działanie rakotwórcze został wycofany z tych zastosowań.



*Azbest*

### **Włókna zwierzęce:**

**Okrywa włosowa zwierząt: wełna owcza, wielbłądzia, wełna z lam;**

**Jedwab: z jedwabników, z pajaków.**

Ponieważ wełna i jedwab były niedawno szczegółowo omawiane na naszych seminariach przejdę do omówienia włókien wytwarzanych przez człowieka.

## **Włókna wytworzone przez człowieka (Man-Made Fibres)**

W tej grupie włókien mamy włókna powstałe we wczesnym etapie rozwoju chemii i przemysłu chemicznego, kiedy do dyspozycji były tylko naturalne polimery oraz grupę, której surowce otrzymano w wyniku syntezy.

### **Włókna z surowców naturalnych**

### **Włókna syntetyczne**

#### **Włókna z surowców naturalnych:**

*włókna celulozowe - z celulozy regenerowanej: jedwab kolodionowy, miedziowy, wiskozowy,*

*- z celulozy przetworzonej: jedwab octanowy,*

*włókna białkowe: włókna kazeinowe*

Historia powstania „włókien wytworzonych przez człowieka” (nazywanych też włóknami chemicznymi, a jeszcze wcześniej sztucznymi) jest ściśle powiązana z rozwojem chemii. Można nawet zaryzykować twierdzenie, że rozwój chemii spowodowały potrzeby gwałtownie rozwijającego się przemysłu włókienniczego, przede wszystkim barwników i włókien, które pozwoliłyby na uniezależnienie się od włókien naturalnych. Przede wszystkim od jedwabiu naturalnego. Na początku drugiej połowy XIX, wieku ze względu na choroby jedwabników, francuski przemysł jedwabniczy przeżywał głęboką zapaść.

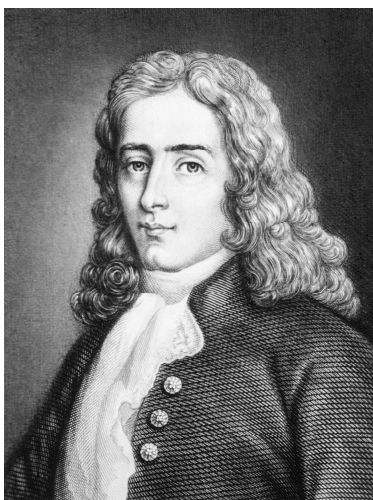
Za początek rozwoju włókien chemicznych należy uznać doświadczenia z roku 1664, kiedy to angielski matematyk i przyrodnik Robert Hooke podjął pierwszą próbę wytwarzania włókien z klejowatej masy rozpuszczonego rogu. Nie wiadomo jak naprawdę wyglądał Robert Hooke z powodu konfliktu jaki zaistniał pomiędzy nim, a Isaakiem Newtonem. Newton, gdy został prezesem Towarzystwa Królewskiego, zniszczył jedyny jego portret oraz większość instrumentów, które Hooke wynalazł i wykonał.



*Portret Roberta Hooke (wykonany w roku 2004 na podstawie opisów historycznych)*

70 lat później (1734) francuski fizyk i zoolog René Antoine Ferchault de Réaumur w swojej książce, zatytułowanej „Memoires pour servir a l'histoire des insectes”<sup>1</sup>, w r. 1734, postawił pytanie:

*„Ponieważ jedwab jest gumą płynną wysuszoną, dlaczegóżbyśmy nie mogli przygotowywać go z naszej gumy i żywicy, preparując je w odpowiedni sposób?”*



*René Antoine Ferchault de Réaumur*

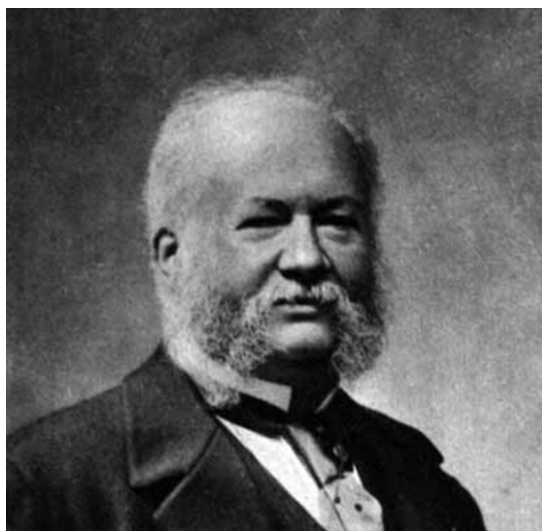
Dopiero jednak po 120 latach, w r. 1855, pomysł ten został na nowo podjęty przez Jacoba Audemars'a z Lozanny, który opatentował w Anglii następujący sposób otrzymywania sztuczne włókna: nitrocelulozę z łyka gałęzi morwowych rozpuszcza się w mieszaninie eteru i alkoholu z dodatkiem 10 %- owego roztworu kauczuku w eterze; z otrzymanego płynu można, jak mówi Audemars, wyciągnąć nić, która z łatwością daje się nawinąć w ten sam sposób, jak jedwab z kokonów.



*Jacob Audemars*

### **Jedwab kolodionowy**

Praktyczne zastosowanie tego pomysłu nastąpiło w roku 1878, kiedy to francuski inżynier i arystokrata Hilaire de Chardonnet odkrył pewną właściwość płynu kolodionowego (płyn kolodionowy – roztwór nitrocelulozy a właściwie azotanu celulozy, w mieszaninie alkoholu etylowego z eterem). Mianowicie – gdy jeden z jego służących rozbił butlę z owym płynem, w trakcie sprzątania Chardonnet zauważył, że płyn ten klei się do placów i rozciąga w coraz cieńsze i bardziej jedwabiste nitki. Siedem lat później otrzymał patent na wytwarzanie jedwabiu metodą kolodionową i już w 1891 roku pozwoliło mu to na uruchomienie produkcji przemysłowej w Besançon we wschodniej Francji.

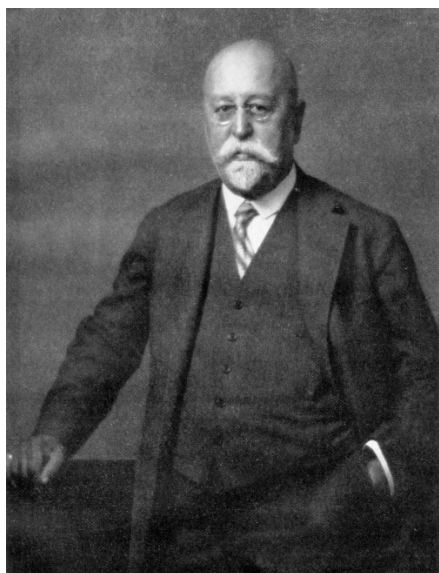


*Hilaire de Chardonnet*

Otrzymane w ten sposób włókna nazwane „**jedwabiem kolodionowym**” wytwarzane były do lat trzydziestych dwudziestego wieku. Wyparły je wtedy znacznie tańsze włókna wiskozowe.

### **Jedwab miedziowy**

W 1891 r. Max Fremery i Johan Urban użyli do wytworzenia włókien do żarówek miedziowo-amoniakalny roztwór celulozy, sporządzony po raz pierwszy przez Schweizera w 1857 r. W 1897 roku badacze ci otrzymali sposobem amoniakalno miedziowym włókna tzw „**jedwab miedziowy**” nadające się do wyrobu tkanin. Niewielka produkcja tego jedwabiu utrzymała się jeszcze po II Wojnie Światowej.



*Johan Urban*

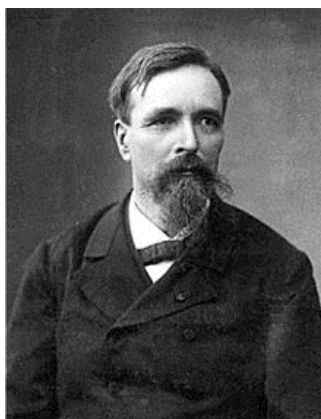


*Max Fremery*

### **Jedwab octanowy**

W r. 1865 Paul Schutzenberger otrzymał octan celulozy, ale minęło ponad trzydzieści lat kiedy udało się uzyskać produkt do zastosowań technicznych.





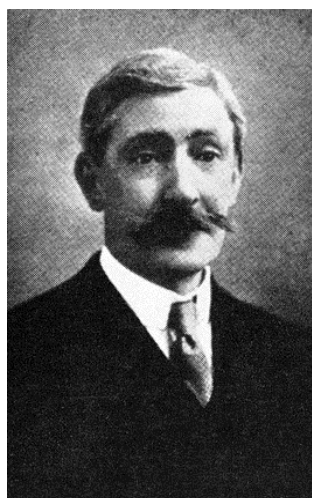
*Paul Schutzenberger*

Na podstawie patentu Liderowa z roku 1901 rozpoczęto w fabryce w Sydowsaue, pod Szczecinem (dzisiaj dzielnica Szczecina Żydowce), produkcję octanu na skalę przemysłową. Tam też (około r. 1910) były robione pierwsze próby zastosowania octanu celulozy do produkcji włókien (jedwabiu octanowego). Otrzymane włókno nie odpowiadało jednak wymaganiom handlowym i wkrótce zaniechano nawet dalszych prób w tym kierunku.

W związku z wielkim zapotrzebowaniem octanu celulozy do wyrobu lakierów do samolotów wojennych, rząd angielski, z wielkim wkładem kapitałów, rozbudował fabrykę octanu celulozy British Cellulose and Chemical Manufacturing Co. w Spondan. Po skończonej wojnie dyrektorzy tej fabryki, bracia Dreyfusowie, Szwajcarzy, potrafili przetrzymać się na produkcję tzw. „jedwabiu octanowego”. Metoda Renę Clavel'a z Bazylei (patent z 1920 r.) umożliwiła odpowiednie barwienie otrzymanego tym systemem jedwabiu. Jednocześnie znaleziono sposoby regenerowania acetonu, potrzebnego do rozpuszczania acetylocelulozy oraz kwasu octowego i dzięki temu udało się ustanowić możliwą do zaakceptowania cenę przez przemysł włókienniczy.

### **Jedwab wiskozowy**

Najważniejszym jednak jedwabiem okazał się „jedwab wiskozowy”. Patent na wytwarzanie - wprawdzie jeszcze nie włókna wiskozowego, a tylko roztworu celulozy, tzw. wiskoidu - otrzymali w r. 1892 Cross, Bevan i Beadle. Ciecz tę otrzymywano przez rozpuszczenie w ługu sodowym związku zmerceryzowanej celulozy z siarczkiem węgla.



*Edward John Bevan*



*Charles Frederick Cross*

Dalszym krokiem był ogłoszony wkrótce potem patent, a raczej szereg patentów, Charles Henry Stearna na metodę, która z tej cieczy pozwala wyprząść nić; jako kąpieli koagulacyjnej

używał Stearn roztworu soli amonowych. Metodę tę zrealizowały przemysłowo: w Anglii Fabryka Courtaulds &Co, Coventry, w Niemczech Zakłady ks. Guido v. Donnersmarcka w Sydowsaue, we Francji fabryka w Argues-la-Betaille, a w Belgii fabryka w Alost. Dzięki patentowi dr. Maxa MiiHera z r. 1905 płyn koagulacyjny został zmieniony i od tej chwili system wiskozowy opanował cały niemal przemysł sztucznego jedwabiu tak dalece, że zarówno fabryki oparte na systemie kolodionowym, jak również i wcale nieźle do tego czasu prosperujące fabryki wytwarzające sztuczny jedwab systemem miedziowo-amoniakalnym, zmuszone były zaniechać tej produkcji i przejść na system wiskozowy, zakupując odnośne patenty.

Wszystkie do tej pory zaprezentowane włókna były włóknami celulozowymi. Oprócz włókien octanowych były to włókna z celulozy regenerowanej.

### **Włókna kazeinowe**

W okresie międzywojennym, oprócz włókien do produkcji których używano przetworzoną celulozę, zaistniały na rynku włókna, których bazą była kazeina. Miały one za zadanie zastąpić wełnę, której brak na rynkach światowych szczególnie dotknął Włochy. Najbardziej znane **włókno kazeinowe** to **Lanital** wynalazek Antonio Ferretti, z 1936 r.

Warto wiedzieć jak włókna przedstawione wyżej zaistniały w Polsce. Do Polski metoda kolodionowa przywędrowała za sprawą Feliksa Wiślickiego, który ok. 1900 roku stał się współpracownikiem Chardonnet, szybko zyskując status specjalisty w tej dziedzinie.



*Feliks Wiślicki*

W roku 1910 niemal jednocześnie, założone zostały dwie fabryki oparte na systemie kolodionowym, a mianowicie Tomaszowska Fabryka Sztucznego Jedwabiu i Fabryka Sztucznego Jedwabiu w Sochaczewie; ta ostatnia jednak nie zdołała przed wojną rozpocząć produkcji, po wojnie zaś zaniechano tam myśli o fabrykacji sztucznego jedwabiu i przerzucono się na produkcję innych artykułów. Natomiast Tomaszowska Fabryka Sztucznego Jedwabiu już przed wojną rozwinęła dość dużą aktywność, zaś po wojnie nie tylko zdołała utrzymać swą produkcję, lecz stale znacznie ją rozszerzała. Podobnie jak inne fabryki, oparte na systemie kolodionowym, i Tomaszowska Fabryka przeszła z czasem na system wiskozowy. To przestawienie produkcji zakończone zostało w roku 1930. W r. 1932 zostało założone Tow. Akc, Myszkowskiej Fabryki Sztucznego Jedwabiu. Fabryka ta miała pracować systemem miedziowo-amoniakalnym, jednakże przed wybuchem wojny nie zdołano przystąpić do produkcji, po wojnie zaś, po kilku latach bezczynności, i ta fabryka zmuszona była przejść na system wiskozowy. Wreszcie w r. 1927 powstała Fabryka Przędzy i Tkanin Sztucznych „Chodaków”, pracująca metodą wiskozową.

1938 roku w Pabianicach uruchomiono produkcję włókna kazeinowego wg patentu Antonio Ferretti o nazwie Polana.



Narodowe Archiwum Cyfrowe

*Uroczyste otwarcie Fabryki Polana w Pabianicach 1938 r.*

Po II Wojnie Światowej w naszych granicach znalazło się siedem zakładów włókien sztucznych: w Tomaszowie, Chodakowie, Łodzi, Wrocławiu, Jeleniej Górze, Szczecinie i Gorzowie.

### **Włókna syntetyczne:**

- Włókna poliamidowe,**
- Włókna poliestrowe,**
- Włókna poliakrylonitrylowe.**

Historia rozwoju włókien wytwarzanych przez człowieka to także część historii amerykańskiej firmy Du Pont. Po I Wojnie Światowej, w 1922 r. utworzono The Du Pont Fibersilk Company, a 1924, w którą zainwestowano w dział chemiczny (w tym badania) około 40 mln\$ (na dzisiejsze standardy ponad miliard dolarów). Firma zrobiła wtedy coś czego nigdy wcześniej nie robiła, zdecydowała się stworzyć technologię od podstaw. Do tej pory rozwój jej oparty był o kupowane w Europie patenty.

Ryzyko dla firmy było olbrzymie, Du Pont podjął próbę nauczenia się w kilka lat tego co Niemcom zabrało kilka dekad. Wkrótce, w tym celu, powstał najpotężniejszy w przemyśle chemicznym zespół badawczy. W pewnym momencie Du Pont zatrudniał blisko 20% dyplomowanych specjalistów z zakresu chemii, absolwentów uczelni amerykańskich. To miało dać firmie przewagę nad konkurencją na ponad pół wieku

Dyrektor departamentu chemii Du Ponta, Charles Stine, zdołał przekonać zarząd firmy o konieczności sfinansowania prowadzenia konsekwentnych, ale i długotrwałych badań podstawowych w dziedzinie chemii polimerów i odejściu od „ręcznego” sterowania projektami badawczymi przez Zarząd firmy. Równoległe z reformą departamentu badań rozpoczęto poszukiwania utalentowanych chemików, którzy by byli w stanie spełnić oczekiwania firmy.

Na kierownika badań wybrano dr. Wallace Hume Carothers’a pracującego na Uniwersytecie Harvarda. Zgodził się on pracować dla firmy tylko i wyłącznie pod warunkiem pozostawienia mu całkowicie wolnej ręki w określeniu kierunku badań. Carothers rozpoczął pracę w DuPont Experimental Station 6 lutego 1928 r.



*DuPont Experimental Station*

Latem, 1928 r. Carothers, z niewielkim zespołem (osiem osób, w tym sześciu z tytułem doktora chemii) doświadczonych chemików, rozpoczęli systematyczne badania nad polikondensacją prowadzącą do wytworzeniem polimerów liniowych. Pracę zespołu można porównać do niczym nie ograniczonej wyprawy w nieznaną, bez praktycznego celu. Ponieważ badania dotyczyły nowej dziedziny chemii i Du Pont wierzył, że każdy nowy przełom chemiczny będzie prawdopodobnie wartościowy dla firmy. Ze względu na charakter prac zespołu ich laboratorium znane było jako „Purity Hall”.

W styczniu 1930 r. Dr Elmer K. Bolton został asystentem dyrektora chemicznego w dziale chemicznym, a tym samym bezpośrednim szefem Carothersa. Bolton chciał praktycznych rezultatów i badania, które początkowo miały charakter czysto teoretyczny stopniowo przekształcały się w badania bardziej użytkowe. Pierwszym rezultatem nowej polityki były badania z zakresu chemii polimerów acetylenowych, które doprowadziły do stworzenia syntetycznej gumy.

W kwietniu 1930 r. jeden z pracowników Carothersa, dr Arnold M. Collins, wyizolował chloropren, ciecz, która spolimeryzowała, tworząc stały materiał podobny do gumy. Ten produkt był pierwszym kauczukiem syntetycznym i jest dziś znany jako **Neopren**.

Badania nad poliestrami zespół Carothersa prowadził od początku swojej działalności, ale dopiero w 1930 roku dr Julian W. Hill, inny członek zespołu odniósł sukces, próbując wytworzyć poliestr o masie cząsteczkowej powyżej 4000. Wyprodukował syntetyczny polimer o masie cząsteczkowej około 12 000. Wysoka masa cząsteczkowa pozwoliła na rozciągnięcie stopionego polimeru na włókna. Otrzymano pierwszy syntetyczny jedwab, opisany przez chemików jako superpoliester, rezultat polikondensacji glikoli i dikwasów. Niestety wyprodukowane włókno nie

mogło zostać wprowadzone na rynek, ponieważ po umieszczeniu w gorącej wodzie zmieniało się w lepka masę.

W 1932 r. Dr Bolton zmodyfikował umowę, na podstawie której zatrudniono Carothersa. „Sala Czystości” skupiała się teraz na „osiągnięciu bliższego związku między ostatecznymi celami naszej pracy a interesem firmy”. Oznaczało to, że fundusze zostały przeniesione z badań czysto naukowych na badania praktyczne. Carothers zaproponował ograniczenie podstawowych prac do dwóch lub trzech propozycji, które byłyby zgodne z interesem DuPonta.

W 1934 roku Carothers, po nieudanych próbach z poliestrami zmodyfikował badania. Zespół dalej badał polikondensację, ale glikole zastąpiono diaminami. Rezultatem polikondensacji diamin i dikwasów były polimery zwane poliamidami. Substancje te były znacznie bardziej stabilne niż poliestry utworzone przy użyciu glikoli.

24 maja 1934 zgodnie z sugestią Carothers’a Julian Hill zdołał wyciągnąć pojedyncze syntetyczne włókno, które było odporne na problem rozpuszczania się. To włókno, bardzo podobne do jedwabiu to właśnie nylon. Jego odmiana znana pod nazwą techniczną poliamid 6.6 stała się najbardziej znanym produktem Du Pont’a.

28 lutego 1935 roku Gerard Berchet, pod kierunkiem Carothersa, wyprodukował pół uncji polimeru z heksametylenodiaminy i kwasu adypinowego, w ramach procesu testowania wszystkich 81 możliwych odmian Nylonu.



*Wallace Hume Carothers w swoim laboratorium w DuPont Experimental Station*

I w tym momencie należy naprawdę pochylić głowę przed niezwykłym talentem chemicznym Carothers’a. Kierowana przez niego grupa badawcza w ciągu kilku lat zdołała przełamać wszystkie problemy chemiczne oraz technologiczne, co w roku 1937 umożliwiło komercyjne wykorzystanie włókna. Kluczowym punktem technologii był pomysł Carothersa użycia zamiast dwóch monomerów - ich mieszaniny w formie stałej soli (tzw. sól AH – nazwana na cześć wynalazcy solą Carothersa). Ponadto dziesiątki chemików i inżynierów pracowało nad przerobem poliamidu 6.6 na realny produkt komercyjny.

**Nylon** stał się sensacją wystawy światowej w Nowym Jorku. 27 października 1938 roku firma Du Pont poinformowała o wynalezieniu pierwszego, w pełni syntetycznego, włókna chemicznego. Po zakończeniu badań laboratoryjnych zbudowano pierwszą w świecie fabrykę włókien nylonowych, uruchomioną w 1939 roku. Odkrycie Nylonu można uznać za początek nowej

epoki w dziejach naszej cywilizacji, ponieważ nie znano do tej pory włókna, które byłoby „tak wytrzymałe jak stal i tak cienkie jak pajęczyna”.

Badania nad wynalezieniem Nylonu, prowadzone w firmie Du Pont, kosztowały 27 milionów dolarów. Wynalazcy Wallasowi Carothersowi wydawało się w 1935 roku, że jego odkrycie da mu monopol na wiele lat. Tymczasem, w jednym z oddziałów IG Farben firmie AZETA działającej w podberlińskim Lichtenbergu, niemiecki chemik Paul Schlack znacznie mniejszymi środkami uzyskał niemiecki nylon o zbliżonych do amerykańskiego właściwościach i tańszy w produkcji.

Był rok 1938 i właśnie Du Pont miał uruchomić masową produkcję. Wobec niemieckiej konkurencji zyski amerykańskiego koncernu stanęły pod znakiem zapytania. Doszło więc do umowy pomiędzy amerykańską firmą Du Pont a koncernem IG Farben o pełnej wymianie doświadczeń. Umowa przewidywała także podział rynków oraz wspólny podział zysków z produkcji nylonu. Zatem zmowa i współpraca.

Produkcję Perlonu, bo tak nazwano niemiecką wersję Nylonu, ulokowano w 1943 roku w Landsbergu. Niemcy używali perlonu do produkcji spadochronów ale także wzmacniania wojskowych skarpetek. Ale jako bywa produkowali na boku, także pończochy dla żon i kochanek nazistowskich notabli.

Po wojnie największy niemiecki zakład produkujący Perlon znalazł się w rosyjskiej strefie okupacyjnej, w Landsbergu, zwanym dzisiaj Gorzowem Wielkopolskim. Rosjanie zgodnie ze swoimi zasadami prowadzenia wojny szabrowali w ramach wojennych trofeów całe fabryki. Zatem jeszcze w 1945 roku, zanim miasto od wojennej komendantury miasta przejął pierwszy polski prezydent Piotr Wysocki, linia produkująca Perlon była rozładowana gdzieś w podmoskiewskich lasach. Podczas przesuwania granic stref okupacyjnych w Niemczech na mocy umowy jałtańskiej okazało się, że wynalazca perlonu może wpaść w ręce Rosjan wraz z dokumentacją naukową. Wysłano zatem do zakładów Leuna w Wolfen kolumnę jeep'ów i uratowano 350 patentów i samego wynalazcę.

Tymczasem Du Pont zwolniony z obowiązku dostarczania Nylonu armii rozpoczął gigantyczną kampanię reklamową z udziałem tym razem amerykańskiej maszyny filmowej. Doszło nawet do rozruchów w Pittsburgu gdzie w 1946 roku 40 tys kobiet szturmowało sklep mogący zaoferować jedynie 13 tys. par.

Widok nóg hollywoodzkich aktorek ubranych w nylonowe pończochy zawładnął umysłami komunistycznych sowieckich sekretarzy. Zapragnęli ubrać nogi sowieckich robotnic w takie same pończochy, a przy okazji mieć materiał na spadochrony. Tym pragnieniem sprzyjało odkrycie w fabryce Leuna w Halle doktora Klare i jego zespołu zajmującego się wytwarzaniem Perlonu w Landsbergu. Generał Kolesznienko z wojsk okupacyjnych w Turynii 22 października 1946 roku nakazał więc, aby zespół doktora Klare był w 24 godziny gotów do wyjazdu pod Moskwę, gdzie w lasach opodal miejscowości Klin miała powstać fabryka Perlonu. Tam na miejscu ubrani w kufajki przystąpili do montażu wywiezionych z Gorzowa Wielkopolskiego skrzyń. Rozkaz był prosty, ze sprzętu zrabowanego w Gorzowie niemieccy chemicy mieli w pół roku odtworzyć linię produkcyjną i wyprodukować 6 ton sztucznego jedwabiu. Zapewne zamiarem władzy radzieckiej było, aby 1 maja następnego roku ogłosić klasie robotniczej Kraju Rad, że dogoniono Amerykę „na odcinku” nylonowych pończoch. Radziecki Nylon nazwano **Kapron**.

Tymczasem nylonowa wojna wkroczyła w kolejną fazę, bo na mocy wyroku procesu w Norymberdze koncern IG Farben został rozparcelowany, a część technologii przekazano do krajów zwycięskich. W ramach powojennej sprawiedliwości Polska otrzymała technologię na Perlon, który początkowo nazwano **Cylon** ale ostatecznie stanęło na Stilon. I tak Perlon pod nazwą **Stilon** wrócił do Gorzowa Wielkopolskiego, ale najpierw poliamidy w 1947 zaczęto produkować w Jeleniej Górze.



## Włókna poliestrowe

Badania nad poliestrami (superpoliestrami) prowadzone przez zespół Carothersa były podstawą do dalszych badań prowadzonych przez ośrodki naukowe w Anglii Niemczech, a także (pomimo sukcesu Nylonu) przez Du Ponta.



*J. R. Whinfield (po lewej) i J. T. Dickson (po prawej) ponownie odtwarzają odkrycie formowania włókna z politereftalanu etylenu*

W 1940 r. ICI i Courtaulds utworzyły wspólną spółkę w Wielkiej Brytanii do produkcji i sprzedaży Nylonu 6.6 na licencji du Ponta. To przedsięwzięcie zmobilizowało, J. R. Whinfielda będącego po dużym wrażeniu publikacji Carothersa do rozpoczęcia programu badawczego w laboratoriach stowarzyszenia Calico Printers Association (CPA) w Accrington w Wielkiej Brytanii. Whinfield początkowo współpracował z Charlesem Frederickiem Crossem i Edwardem Johnem Bevanem, twórcami metody wiskozowej produkcji włóknem z celulozy. Od 1924 roku Whinfield był chemikiem badawczym dla Calico Printers Association w Manchesterze.

Partnerem w tym programie był J.T. Dickson, który rozpoczął prace CPA w 1940 r. świeżo po zrobieniu doktoratu na uniwersytecie w Edynburgu (badał syntezę poliesteru, z kwasu okta-dekanodiowego z nadmiarem propano-1,3-diolu). Cel, jaki sobie postawiono, to stworzenie termoplastycznego poliestru zdolnego do formowania włókna, osiągnęli dość szybko. Wytwarzanie poliestru z glikolu etylenowego i kwasu tereftalowego zostało objęte zgłoszeniem patentowym złożonym 29 lipca 1941 r.

Na początku 1942 r. odkrycie zostało zauważone przez brytyjskie Ministerstwo Zaopatrzenia. Zorganizowało ono dalsze prace eksperymentalne, które zostały przeprowadzone w rządowym laboratorium badań chemicznych w Teddington, niedaleko Londynu. To prace zostały przeprowadzone przez D. V. N. Hardy'ego i potwierdziły wynalazek Whinfielda i Dicksona.

Jak sama nazwa wskazuje, Calico Printers Association, (Calico Printers Association Ltd to brytyjska firma tekstylna założona w 1899 roku z połączenia 46 firm drukarskich i 13 handlarzy tekstyliami) specjalizujących się w drukowaniu i wykończeniu tekstyliów, nie wykazywało zainteresowania ani nie miało potencjału finansowego do opracowania nowego włókna syntetycznego. W grudniu 1943 r. Ministerstwo Zaopatrzenia poinformowało ICI o odkryciu a później zostało zaproszone do negocjacji z CPA w celu przejęcia dalszych prac na ten temat. Po udzieleniu zgody przez CPA, ICI utworzyła zespół kierowany przez WK Birtwhistle i C.G. Ritchiethey mający za zadanie opracowanie produkcji włókna poliestrowego w skali przemysłowej. Ostatecznie ICI patentuje włókno pod nazwą handlową **Terlyne** i od 1950 roku uruchamia jego produkcję.

Imperial Chemical Industries (ICI) roku założono w 1926 w Londynie. Powstało z połączenia czterech firm: Brunner Mond, Nobel Explosives, United Alkali Company i British Dyestuffs Corporation. ICI zaczęło produkować między innymi chemikalia, materiały wybuchowe, nawozy, środki owadobójcze i barwniki, które konkurowały z Dupont i IG Farben. W październiku 1929 r. DuPont i ICI zgodziły się udostępnić informacje o patentach i postępach badawczych.

W ramach umowy o wymianie wyników badań ICI przekazało informacje o postępie w wytwarzaniu włókien poliestrowych do Du Ponta w lipcu 1944 r., a próbki produktu w lutym 1945 r. Następnie w lutym 1947 r. ICI nabyło światowe prawa od CPA na zasadach licencyjnych, z wyjątkiem USA, bo Du Pont nabył prawa patentowe wprost od CPA w sierpniu 1946 r. Patent amerykański został zatem wydany du Pontowi, z szeregiem dodatkowych patentów, które nie są objęte patentem brytyjskim [31].

Włókno poliestrowe Du Ponta, o nazwie **Dacron**, zostało po raz pierwszy zaprezentowane amerykańskiej publiczności w 1951 roku. Reklamowano je jako cudowne włókno, które można nosić przez 68 dni bez prasowania i nadal doskonale się prezentuje.

W okresie wojny w Niemczech utalentowany chemik Schlack, który był już odpowiedzialny za rozwój z włókien nylonowych 6 skierował swoją uwagę na dostępne poliestry z kwasu tereftalowego i 1,4-butanodiolu. Patent Schlacka był złożony znacznie później niż Whinfielda i Dicksona.

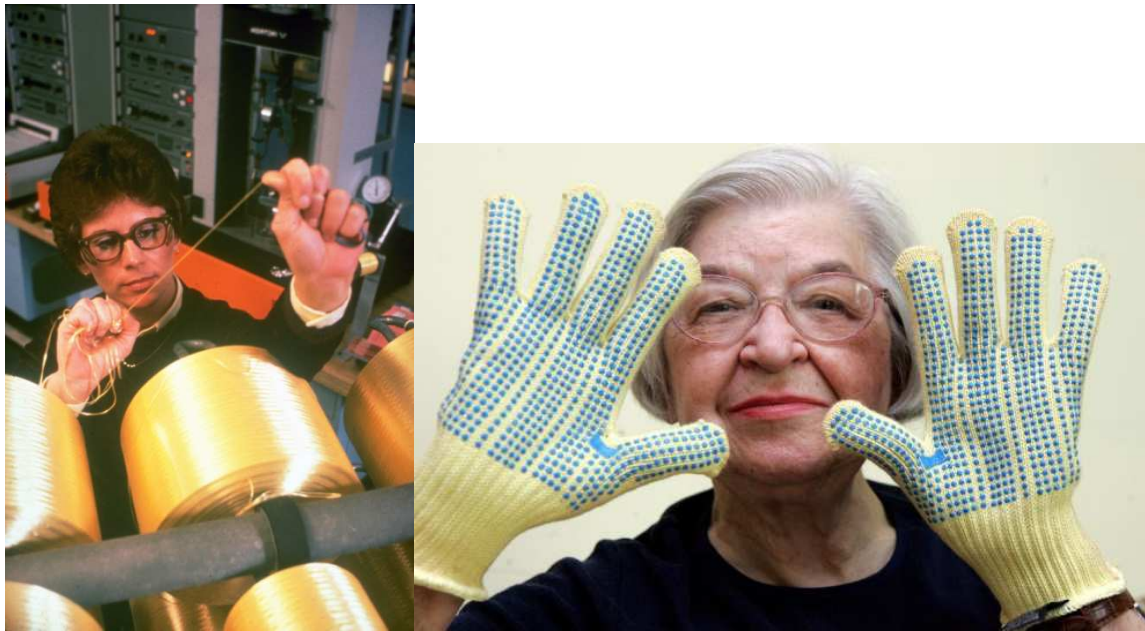
### **Włókna akrylowe**

Poliakrylonitryl był otrzymany w 1893 roku przez C. Moureu. W 1909 roku Fritz Hofmann zastosował akrylonitryl do kopolimeryzacji z butadienem i uzyskał kauczuk syntetyczny, który został nazwany Buna N. Początkowo osiągnięcie Hofmanna miało być jedynie substytutem naturalnej gumy i stanowić sposób przeciwdziałania rosnącym cenom ekstraktu z drzew kauczukowych. Szybko jednak okazało się, że guma syntetyczna to o wiele więcej niż tylko substytut. Zaczęto jej używać do szeregu nowych aplikacji. I tak jest aż do dzisiaj.

Zastosowanie poliakrylonitrylu do produkcji włókien napotykało na duże trudności. Polimer się nie topił bez rozkładu i nie rozpuszczał się w znanych rozpuszczalnikach. Dopiero odkrycie takich rozpuszczalników jak dimetyloformamid (H. Rein 1942 r.), tetrametylenosulfonu (R. C. Houtz 1942) i dimetylosulfotlenku, umożliwiły szybki rozwój sposobu wytwarzania włókien akrylowych. W roku 1950 w USA rozpoczęła się produkcja włókien akrylowych o nazwie **Orlon** a w następnych latach w innych krajach. Włókna produkowane z czystego poliakrylonitrylu są trudne do barwienia i dlatego włókna wytwarzane są z kopolimerów trójskładnikowych np. 85-90 % akrylonitrylu, 10-15 % octanu winylu, akryloamidu, 2-3% kwasu itakonowego, winylopiirydyny i innych.

Trójka wyżej omówionych włókien to podstawowe włókna syntetyczne stosowane do wyrobu odzieży, chociaż zauważa się stopniowe zmniejszenie produkcji włókien akrylowych. Jest to wynik powszechnego stosowania mikrowłókien poliestrowych w ciepłochronnej odzieży.

Trzeba docenić wysiłki DuPonta w poszukiwaniu nowych włókien, materiałów i tworzyw. Wyprodukował choćby **Spandex**, w Polsce bardziej znany jako **Lycra** - za jej odkryciem stał chemik Joseph Shivers, a do powszechnego użycia weszła ona w 1962 r. Zupełnie innego rodzaju odkryciem był **Kevlar** wykorzystywany do produkcji kasków, hełmów, ochraniaczy czy sprzętu sportowego. Przede wszystkim zaś robi się z niego kamizelki kuloodporne. Twórczynią tego ostatniego materiału, była Stephanie Kwolek (Chwałek), córka emigrantów z Polski - posiadaczka 28 patentów.



*Stephanie Kwolek*

W latach sześćdziesiątych DuPont poleciło Kwolek opracowanie materiału zastępującego stalowe wzmocnienia stosowane w oponach, z materiału lżejszego, ale zarówno wytrzymalszego. Stephanie Kwolek zdecydowała się na stworzenie ciekłego polimeru poprzez połączenie dwóch polimerów o postaci krystalicznej. Wskutek ich połączenia powstała ciecz - substancja była nieprzezrojysta i o niskiej gęstości. Tak właśnie powstało włókno o nadzwyczajnej lekkości i wytrzymałości. Nigdy wcześniej nie udało się uzyskać go w warunkach laboratoryjnych. W ten sposób Stephanie Kwolek wynalazła Kevlar w 1964 roku. Był pięciokrotnie wytrzymalszy od stali oraz dużo lżejszy. Kwolek stwierdziła: *"Nigdy w życiu nie spodziewałabym się, że ten mały ciekły kryształ może się przekształcić w coś takiego"*.

**Inne wynalazki Du Ponta to; Cordura, Corian, Coolmax, Freon, Krytox, Nomex, Teflon.**

### **Jakie włókna będą używane w przyszłości?**

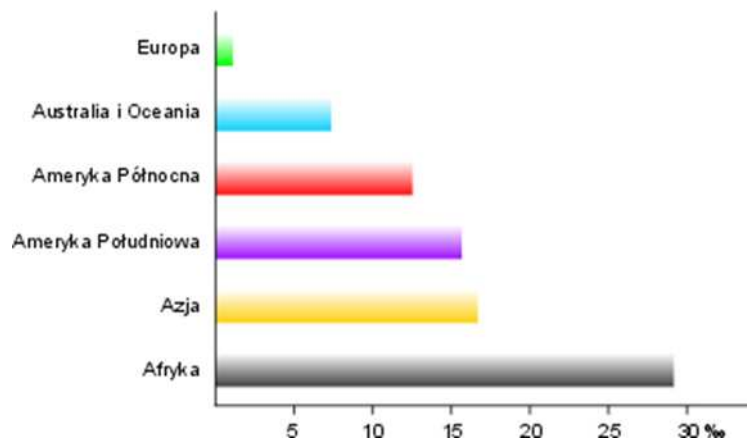
Jest mało prawdopodobne, że pojawią się na rynku nowe włókna, które dołączą do dominujących na rynku włókien poliestrowych i celulozowych naturalnych i chemicznie przetworzonych. To co będzie używane do wyrobu odzieży będzie zależało głównie od liczby ludności na naszym globie i od rezultatu działań proekologicznych.

Demografowie przewidują, że już w ciągu najbliższych dziesięcioleci przyrost naturalny ulegnie zmniejszeniu i liczba ludności na Ziemi pod koniec XXI wieku ustabilizuje się na poziomie około 12 mld. Niemniej, zapewnienie godziwych warunków życia będzie wymagało podjęcia szeregu różnorodnych przedsięwzięć. Rozwój nauki i techniki powinien doprowadzić w przyszłości do zagospodarowania nowych obszarów rolniczych. Wydobywanie nieodnawialnych surowców mineralnych powinno ulec stopniowemu ograniczeniu. Aby te plany mogły wejść w życie potrzeba ogromnych nakładów materialnych, połączenia wysiłków całej ludzkości, a przede wszystkim wsparcia dla krajów najbiedniejszych.

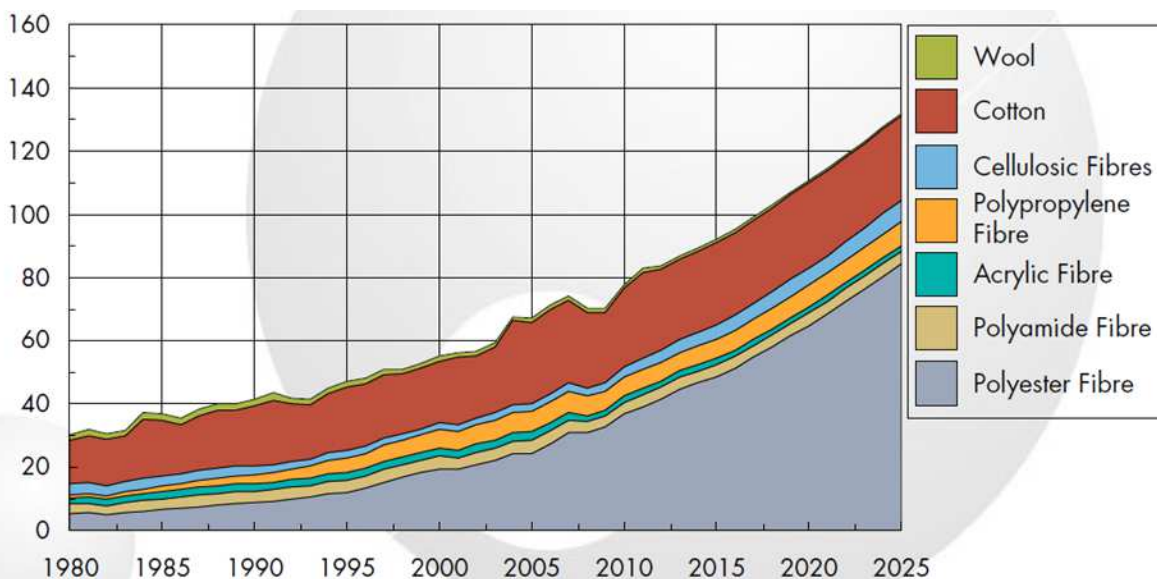
Wzrost liczby ludności świata (dane szacunkowe):

L a t a	Ludność w mln	L a t a	Ludność w mln
7 000 pne.	10	1900	1590
2 500 pne.	20	1950	2410
4 500 pne.	40	1960	3000
początek n.e.	160	1970	3570
900	320	1980	4630
1650	510	1990	5300
1700	600	2000	6100
1750	710	2012	7022
1800	910	~2025	~8000
1850	1130		

Przyrost naturalny według kontynentów

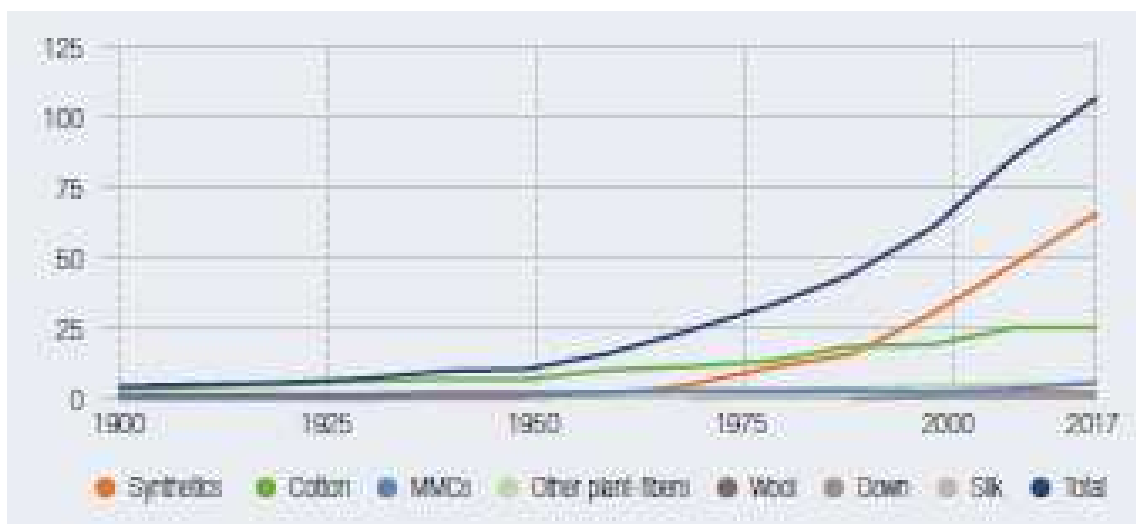
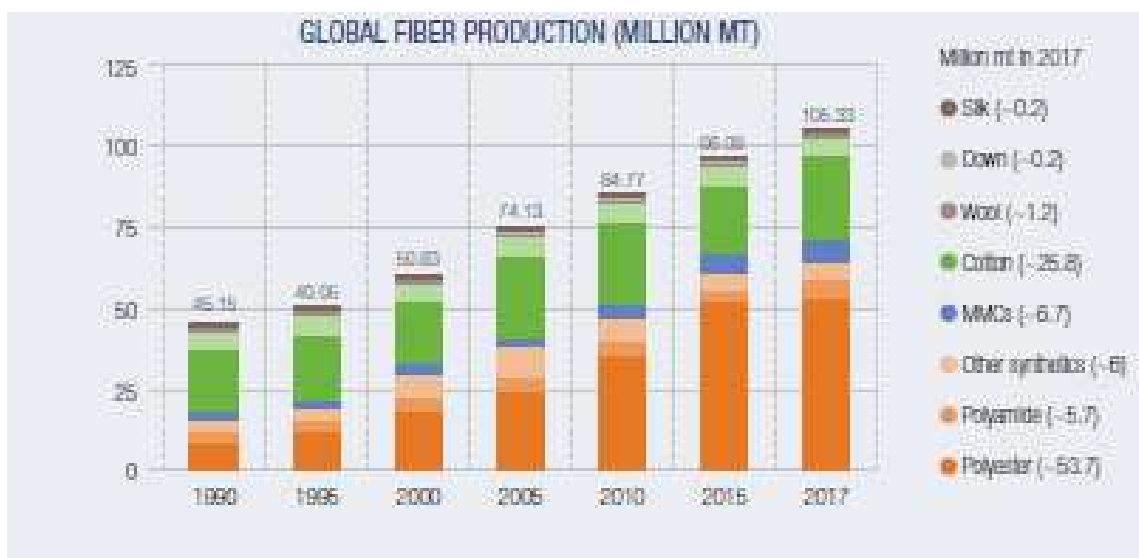
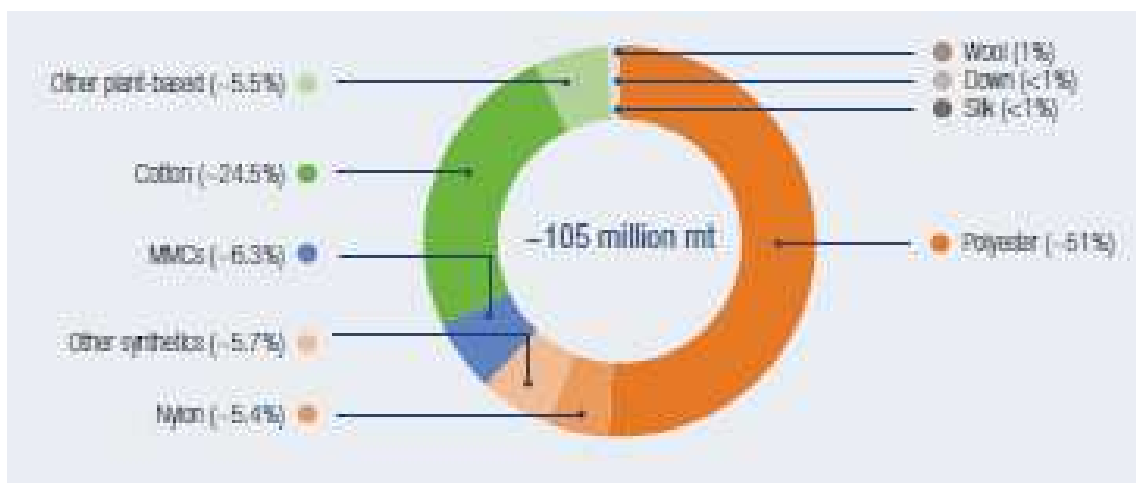


W roku 2016 światowa produkcja włókien wyniosła około 90 000 000 ton, a liczba ludności 7,5 miliarda. W przeliczeniu na jednego człowieka daje to 12 kg/rok. (w latach 1980 – 7 kg/rok, 1990 – 7,7 kg/rok, 2004 – 8,6 kg/rok). Liczba ludności na świecie w roku 1980 wynosiła 4,45 miliarda, w 1990 – 5,3 a w 2005 – 6,5. Tempo wzrostu ludności jest mniejsze niż tempo wzrostu produkcji włókien i dlatego obserwujemy szybki wzrost produkcji włókien w przeliczeniu na jednego mieszkańca ziemi które w tym roku przekroczy 12 kg/rok.



W 2017 r. Światowa produkcja włókien przekroczyła 100 milionów ton, co jest największym wolumenem produkcji włókien od zawsze. Światowa produkcja włókien od 1950 r. do 2017 r. wzrosła dziesięciokrotnie. Wzrost z <10 od miliona ton do ponad 100 milionów ton. Włókna syntetyczne od połowy lat 90 zdominowały rynek włókien wyprzedzając bawełnę, która

do tej pory była dominującym włóknem. Według danych za 2017, wyprodukowano około 65 milionów ton włókien syntetycznych, stanowiło prawie 60 procent światowej produkcji włókien.



Poliester ma udział w rynku na poziomie około 50 procent całkowitej produkcji włókien. Daje to ponad 50 milionów ton poliestru produkowanego corocznie. Drugim najważniejszym włóknem jest bawełna, odkąd syntetycy przejęli wiodącą rolę w branży połowa lat 90. Z około 25 milionami ton ma udział w rynku wynoszący około 25 procent światowej produkcji włókien.



Coraz ważniejszą kategorią włókien są włókna z przetworzonej celulozy (MMC) z globalną wielkością produkcji, około 6,5 milion ton, a udział w rynku wynosi około 6-7 procent w 2017 r. Wełna ma udział w rynku wynoszący około 1 procent przy globalnej wielkości produkcji nieco ponad miliona Mt. Inne włókna roślinne, w tym juta, len i konopie, razem mają rynek udział około 5 procent. Jedwab ma udział w rynku wynoszące około 0,2 procent.

Ogromny wzrost produkcji włókien powoduje znaczące wykorzystanie naturalnych zasobów i olbrzymią produkcję odpadów tekstylnych. Jednak rośnie świadomość pilnej potrzeby, bardziej odpowiedzialnego wykorzystanie zasobów, umożliwiające wzrost produkcji bez wzrostu zużycia zasobów. Innowacja w kierunku gospodarki o obiegu zamkniętym i dematerializacja jest widoczna w prawie wszystkie kategorie włókien. Przyspieszenie takich inicjatyw pomoże zmniejszyć ogólny ślad włókien na naszej planecie.

Fundacja Ellen MacArthur szacuje, że mniej niż 1 procent całej odzieży jest ponownie przetwarzane na odzież. Biorąc pod uwagę dużą ilość tekstyliów produkowanych co roku, recykling jest ważnym podejściem do rozwiązania kwestii odpadów tekstylnych, a także oszczędzenia zasobów.

Dwie grupy włókien: poliestrowe i celulozowe (bawełniane, wiskozowe i pozostałe roślinne) stanowią 90% rynku i one powinny być poddawane recyklingowi.

W przypadku bawełny recykling możemy przeprowadzić mechanicznie lub chemicznie. Bawełna z recyklingu mechanicznego, pochodzi z resztek poprodukcyjnych (włókien, tkanin, dzianin) jak i ze zużytej i wyrzuconej odzieży. Otrzymane w ten sposób włókno jest krótsze niż włókna bawełny, a zatem trudniejsze do przędzenia. Z tego powodu poddana recyklingowi mechanicznemu bawełna jest często mieszana z innymi włóknami takimi jak poliester lub wiskoza. Bawełna z recyklingu przyciąga coraz większe zainteresowanie producentów jeansu.



Mechaniczny recykling bawełny może być traktowany jako niskonakładowe podejście do recyklingu, zanim bawełna będzie w końcu poddana recyklingowi chemicznemu.

Chemiczny recykling bawełny oraz sztucznych włókien celulozowych to dynamicznie rozwijająca się innowacja. Uzyskana tym sposobem celuloza nadaje się do dalszego przerobu, do uzyskania nowych włókien z celulozy regenerowanej.

Ponieważ najczęściej stosowanymi włóknami są włókna poliestrowe, to przy rocznej produkcji około 53 milionów ton zagadnienie recyklingu tego tworzywa jest olbrzymim wyzwaniem. Poliester z recyklingu produkowany jest głównie z plastikowych butelek PET. Z recyklingu poliester może być również wykonany z innego pokonsumpcyjnego tworzywa lub zużytej

odzieży poliestrowej czy skrawków tkanin i dzianin z odpadów produkcyjnych. Udział w rynku poliestru z recyklingu wzrósł z około 8 procent światowej produkcji włókien PET w 2007 do około 14 procent w 2017 r. Udział r PET z włókna poliestrowego.

W najbliższych latach, ponieważ będzie wzrastało użycie włókien pochodzących z recyklingu, należy się spodziewać problemów natury technologicznej z zakresu wykończalnictwa. Wiadomo, że włókno „dziewicze” nie stwarza tylu problemów co już raz używane, ale jakie to będą problemy, dzisiaj jeszcze dokładnie nie wiadomo.

### **Literatura:**

Tadeusz Żyliński - Nauka o włóknie. WPL, Warszawa 1958.

Grzegorz Urbańczyk – Nauka o włóknie. WNT, Warszawa 1985

Atanazy Boryniec, Tadeusz Skwarski – Technologia włókien sztucznych. WPLiS Warszawa 1969

Tadeusz Rosner – Włókna sztuczne NT Warszawa 1966

Tadeusz Rosner, Henryk Wójcikiewicz – Włókna syntetyczne NT Warszawa 1969

Feliks Wiślicki - Zarys historyczny powstania i rozwoju produkcji sztucznych włókien.

Przegląd techniczny Nr 12-13 1938r

Sławomir Saładaj - Lanital – niespełnione oczekiwania

Ivana Markova - Textile Fiber Microscopy John Wiley & Sons Ltd 2019

Murthy, H. V. Sreenivasa - Introduction to Textile Fibres WPL India 2015

J.E. McIntyre - Synthetic Fibres Nylon, polyester, acrylic, polyolefin - WPL 2004

Jerzy Skoracki - Początki produkcji włókien chemicznych w Polsce. Chemik 2011, 65, 12, 1307-1318

Jerzy Skoracki - Stulecie polskich włókien chemicznych (1911–2011). Próba refleksji.

Chemik 2010, 64, 12, 841-854

John Scheirs, Timothy E. Long - Modern Polyesters Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters Wiley 2003

Preferred Fiber & Materials Market Report 2018

Preferred Fiber & Materials Market Report 2017

Preferred Fiber & Materials Market Report 2016



## Czernie czarniejsze od czerni Reactive Black 5

*Stanisław Prus, Katedra Włókien Sztucznych PŁ, SPChK*

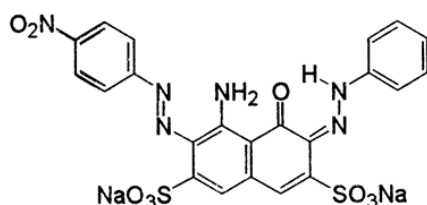
*Bogumił Gajdzicki, Sieć Badawcza Łukasiewicz-Institut Włókiennictwa, SPChK*

*Kazimierz Blus, ZW. Biliński Sp.j, SPChK*

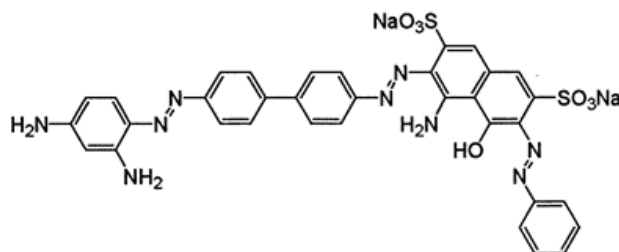
### Wstęp

Jednym z najważniejszych kolorów w barwieniu i druku materiałów włókienniczych był i będzie kolor czarny. Decydują o tym głównie odbiorcy wyrobów włókienniczych. Teoretycznie kolor ten można otrzymać w systemie trójki chromatycznej, jednak w praktyce nie jest to wcale takie proste, aby otrzymać czern o odpowiedniej głębi barwy i odcieniu, wyśmienitej i zrównoważonej absorbancji w całym widmie światła widzialnego oraz dobrze zbalansowanym odcieniu także na kolor szarzeni. Wprowadzenie barwników syntetycznych w 1856 roku dało wiele nowych możliwości w stosunku do opracowanych rozwiązań na barwnikach naturalnych. Szybki postęp w dziedzinie chemii związków organicznych pozwolił chemikom opracować technologie wytwarzania i aplikacji nowych grup barwników m.in. siarkowych, kadziowych, anilinowych i bezpośrednich. Stało się oczywiste, że w każdej grupie asortymentowej, kolorysty będą oczekiwać możliwości uzyskania pełnej gamy kolorystycznej, do tego barwników o w miarę zgodnych parametrach trwałościowych, podobnym wyczerpywaniu, dobrej rozpuszczalności i powinowactwie do barwionego materiału. Dzięki wysiłkom wielu chemików i kolorystów problemy te zostały w miarę szybko rozwiązane.

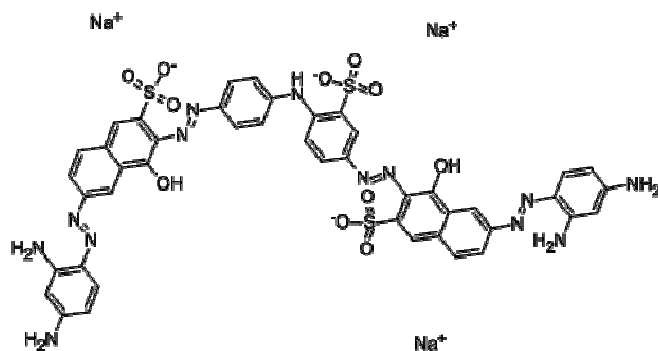
Pod koniec XIX wieku najważniejsze odkrycia w syntezie czerni syntetycznych miały miejsce w Niemczech [1]. W 1891 r. von Hoffmann opracował niebiesko-czarny barwnik disazowy, nadający się do barwienia włókien proteinowych i skóry, znany jako Acid Black 1 (C.I. 20470):



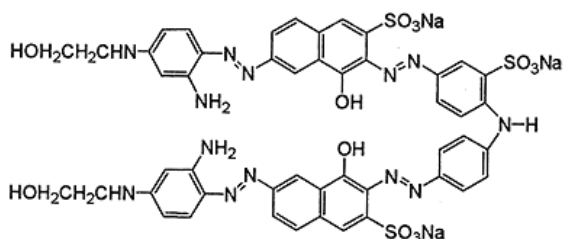
Pierwszy barwnik trisazowy do bawełny Direct Deep Black (Direct Black 38, C.I. 30235) został wyprodukowany przez firmę Bayer w 1898 r. Szybko stał się sukcesem komercyjnym. Jeszcze w latach sześćdziesiątych ub. wieku był nadal jednym z najpopularniejszych barwników azowych:



W grupie barwników bezpośrednich znaczącą pozycję uzyskały też dwie inne czernie, bezbenzodynowe, które na początku były głównie rekomendowane do włókna wiskozowego, stąd w ich nazwie znalazło się określenie „na sztuczny jedwab” t.j.: Czern na sztuczny jedwab CA (Direct Black 22, C.I. 35435):

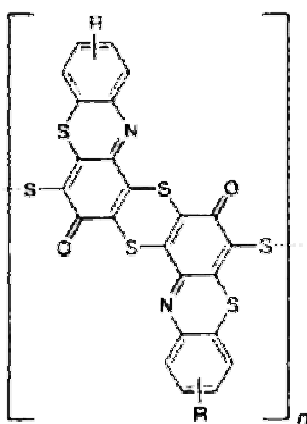


i Czerń na sztuczny jedwab BO (Direct Black 32, C.I. 35440):



będącą etanolową pochodną Czerni CA, dzięki czemu uzyskano wzrost jej rozpuszczalności w wodzie.

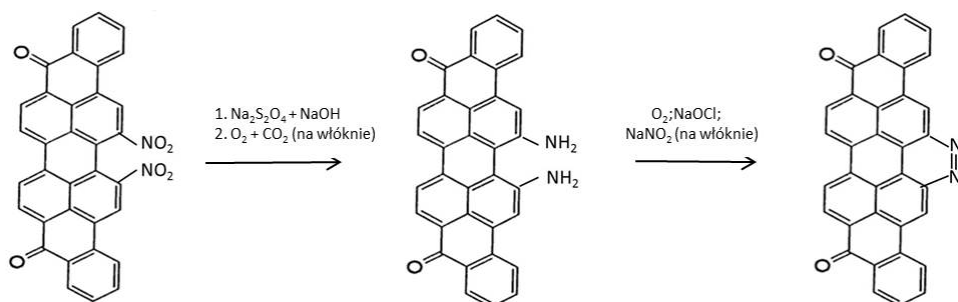
Syntezy pierwszego czarnego barwnika siarkowego dokonał Ramond Vidal we Francji w 1893 r. Jednak pierwszą czernią siarkową dającą zadowalający głęboki czarny odcień była Immedial Black (Sulphur Black 1, C.I. 53185) odkryta przez Kalischera w 1897 r. Ten polimeryczny barwnik, pozwalał na uzyskanie nieosiągalnego do tej pory odcienia czerni na bawełnie. W końcu stał się jednym z najczęściej używanych barwników na świecie - około 1950 r. stanowił 10% amerykańskiej produkcji barwników. Według Asima Kumara Roya Choudhury'ego [1] najważniejszymi powodami, dla którego C.I. Sulphur Black 1 jest jednym z najczęściej stosowanych barwników na świecie są: atrakcyjny głęboki czarny odcień na bawełnie oraz niska cena.



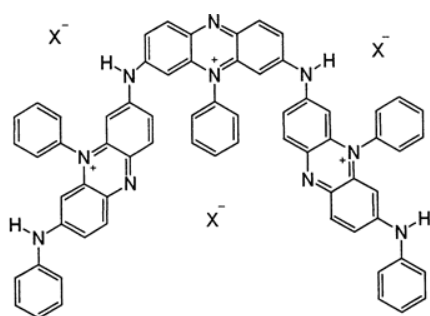
Mimo, że przy jego stosowaniu uzyskuje się głównie zielonkavo-niebieskawą czerń, to i tak rocznie produkuje się około 120 000 ton. Sulphur Black 1 jest polimerycznym ditiazonem zawierającym od 2 do 10 grup ditiazonowych.

W grupie barwników kadziowych otrzymano jedną z nielicznych czerni w oparciu o 16,17-dinitrodibenzantron (Vat Green 9, C.I. 59850) [2]. W warunkach redukującego barwienia na włóknie powstaje odpowiednia pochodna aminowa, która poddana działaniu silnych utleniaczy ( $\text{NaNO}_2$  lub  $\text{NaClO}$ ) przekształca się w pochodną azową dając głęboką czerń o wybitnych trwałościach użytkowych (Vat Black 16, C.I. 59855):





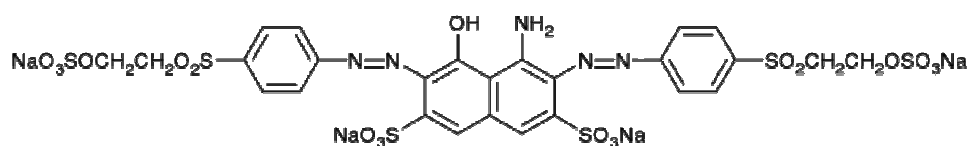
Szczególnie cenną czerń o nazwie Czerń anilinowa (Pigment Black 1; C.I. 50440) otrzymano na włóknie bawełnianym podczas barwienia utleniającego z zastosowaniem chlorowodoru aniliny, dichromianu sodowego lub chloranu sodowego w środowisku kwaśnym w obecności katalizatorów (związki miedzi, wanadu, żelaza i innych). Czerń anilinowa wyróżnia się bardzo głęboką „soczystą” czarną barwą, z którą wspaniale kontrastują wzorzyste wybarwienia innymi barwnikami. Żadna z czerni innych klas nie jest tak znakomitym tłem i pod tym względem nie dorównuje Czerni anilinowej.



gdzie:  $X^-$  - anion chromianowy

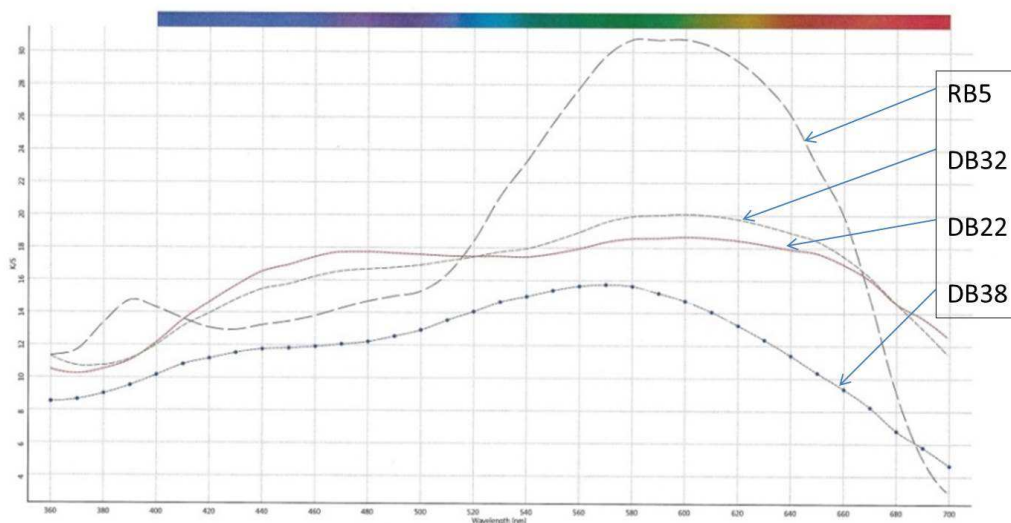
### Czerń reaktywna Reactive Black 5

Wprowadzenie na rynek w 1956 r. barwników reaktywnych reagujących chemicznie z grupami hydroksylowymi obecnymi we włóknach celulozowych z wytworzeniem silnych wiązań kowalencyjnych oraz ich pozytywna ocena aplikacyjna, stało się impulsem do poszukiwania dobrej czerni także w tej grupie barwników. Pierwsza czerń reaktywna została opracowana i wprowadzona na rynek przez Hoechst w 1957 r. pod nazwą Remazol Black B (Reactive Black 5, C.I. 20505). Jest to barwnik disazowy zawierający dwie grupy winylosulfonowe. Jego budowa chemiczna została ujawniona w 1968 r. [3]



Obecnie zużycie tego barwnika stanowi około 60% masy wszystkich barwników reaktywnych stosowanych do barwienia włókien celulozowych. Barwnik jest produkowany w stabilnej formie do przechowywania w postaci soli sodowej estru kwasu siarkowego, w której nie reaguje z włóknem. Rozpuszczony w wodnym roztworze alkalicznym przekształca się w wysoce reaktywną formę winylosulfonową, w której następnie w środowisku silnie alkalicznym wiąże się bezpośrednio z zjonizowanymi grupami hydroksylowymi polimeru celulozowego:



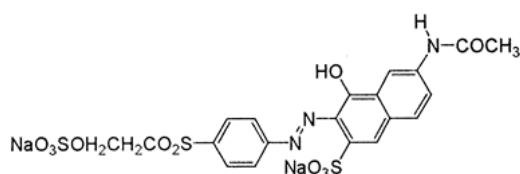


Porównanie K/S dla Reactive Black 5 z Direct Black 38, 22 i 32

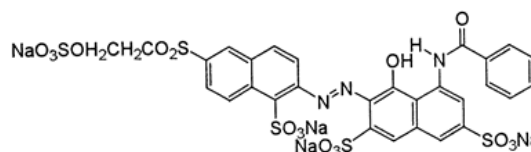
Na obydwu wykresach widać wyraźnie znacznie niższą absorbancję dla Reactive Black 5 w zakresie 400-530 i 600-700 nm od innych czerni, przy czym czernie nieazowe posiadają zdecydowanie wyższą absorbancję w tych przedziałach niż Reactive Black 5. Wyższa absorbancja czerni nieazowych wynika z innego sprzężenia wiązań podwójnych w układach skondensowanych o niższych ciężarach cząsteczkowych (wyższa absorbancja molowa) w stosunku do czerni azowych.

### Czernie reaktywne mieszkankowe oparte o Reactive Black 5

Intensywne badania w grupie barwników reaktywnych, głównie winylosulfonowych doprowadziły na początku lat osiemdziesiątych ubiegłego wieku do otrzymania wielu kompozycji czerni mieszkankowych opartych o Reactive Black 5 [4]. Pierwsze czernie mieszkankowe pozwalały na uzyskanie wybarwienia w kolorze czerni przy użyciu 9 - 12% s.d.m.w. mieszanki zawierającej oprócz Reactive Black 5 poniższe barwniki:



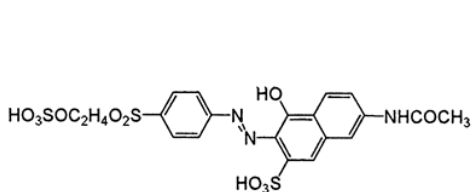
Reactive Orange 16 [CAS 12225-83-1]



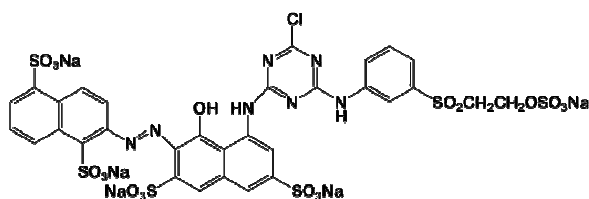
Reactive Red 180 [CAS 72828-03-6]

Rynek oczekiwał redukcji kosztów i uzyskania pełnej czerni przy mniejszym zużyciu barwnika. Niski stopień przereagowania powodował potrzebę większego zużycia wody i energii w procesie opierania wybarwień. Intensywne prace badawczo-technologiczne doprowadziły do opracowania nowej mieszanki barwników o składzie:

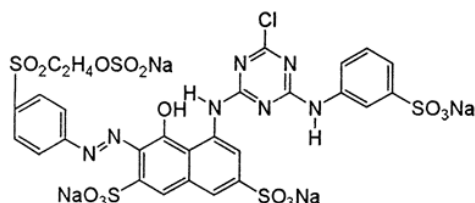
Reactive Black 5 133%	50 – 60%
Reactive Orange 72 & 78 150%	20 – 35%
Reactive Red 195 & 198	5 – 15%



Reactive Orange 72/78 (synonimy) [CAS 71902-15-3]



Reactive Red 195 [CAS 93050-79-4]

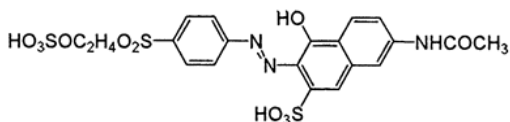


Reactive Red 198 [145017-98-7]

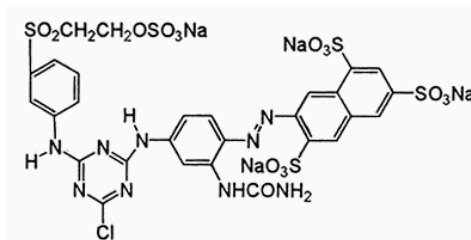
która pozwalała na uzyskanie zadowalającej czerni przy zastosowaniu 8-11% s.d.m.w. mieszanki. Ponieważ Reactive Black 5 jest granatem opracowane mieszanki zawierały zbyt duży udział tego składnika.

W połowie lat 1980 producenci wprowadzili nowe czernie mieszkankowe, takie jak Black FB i Black N, które wciąż były oparte na Reactive Black 5 i nadal nie umożliwiały uzyskania głębokiej czerni. Podobne wyniki uzyskano wprowadzając czerń mieszkankową o nazwie Reactive Black H-FGRD o składzie:

- Reactive Black 5                    68%
- Reactive Orange 72                24%
- Reactive Yellow 145                8%



Reactive Orange 72 [CAS 71902-15-3]



Reactive Yellow 145 [CAS 93050-80-7]

W kolejnej trzeciej generacji czerni reaktywnej wprowadzonej na początku lat dziewięćdziesiątych do mieszanki z Reactive Black 5 zastosowano disazowy reaktywny oranż co pozwoliło na otrzymanie głębszej czerni i o pełniejszym i głębszym odcieniu. Nowa propozycja pod nazwą Black FB3DP zawierała w mieszance 10-20% składników niuansujących i umożliwiało już uzyskanie czerni przy zastosowaniu 7-8% s.d.m.w. takiej mieszanki.

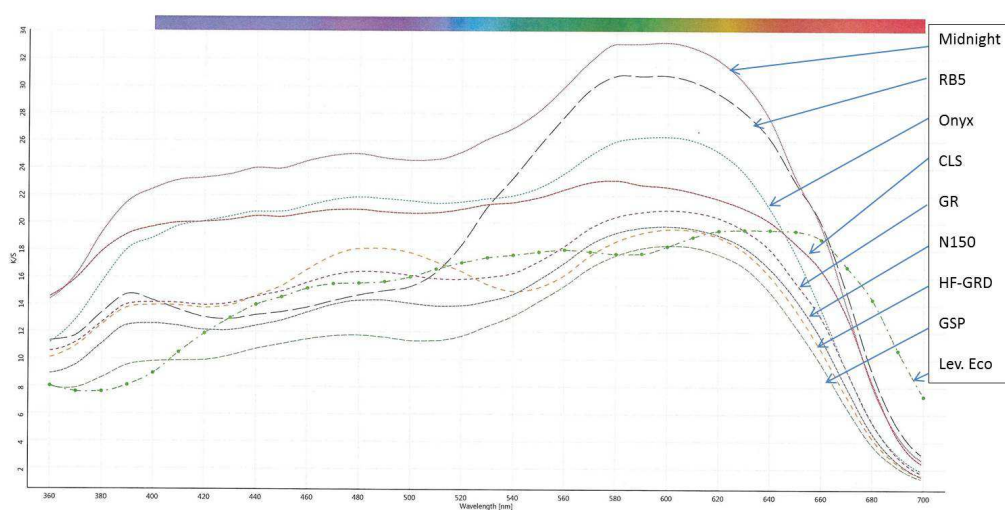
Rynek jednak wciąż podwyższał wymagania dla czerni reaktywnej. Zaprzestanie produkcji barwników benzydynowych, wprowadzanie ograniczeń dla barwników odtwarzających szkodliwe aromatyczne aminy, eliminowanie stosowania czerni siarkowej wymagającej stosowania siarczku sodowego czy drogiej i uciążliwych w aplikacji czerni kadziowych także zapotrzebowanie tylko podwyższało. Zaczęły wzrastać także oczekiwania w zakresie właściwości użytkowych takich jak odporności wybarwień na światło, pranie, promieniowanie UV itd.

Producenci zaczęli oferować czwartą generację czerni reaktywnej, nadal opartej na Reactive Black 5, połączonej jednak z nowymi komponentami pozwalającymi na uzyskanie pełnej głębokiej czerni na poziomie 6-7% s.d.m.w. Nowe głębokie czernie Deep-Jet Black umożliwiają ob-

nizkę kosztów, lepsze odporności na czynniki mokre, wyższy stopień utrwalenia. Obecnie typowy skład do otrzymania Deep-Jet Black jest podobny do poniższego:

Sorafix Supra Black GN (Greener Shades):	3.5 – 5.5% s.d.m.w.
<b>lub</b>	
Sorafix Supra Black RN (Redder Shades):	3.5 – 5.5% s.d.m.w.
z dodatkiem	
Sorafix Orange SS:	0.2 – 5.5% s.d.m.w.
Sorafix Red MF-3BD:	0.2 – 0.4% s.d.m.w.

Widma K/S wykonane w IW w oparciu o własne wybarwienia dla Remazol Midnight Black RGB, Reactive Black 5, Remazol Onyx RGB i Levafix Eco Black oraz z wybarwień z katalogów firmowych pokazują jednoznacznie, że tylko barwnik Levafix Eco Black oparty jest o inny podstawowy składnik niż Reactive Black 5, na co wskazuje wyraźne przesunięcie maksimum absorpcji w kierunku 700 nm upodabniając je do krzywych K/S dla barwników azowych posiadających znacznie dłuższe sprzężenia elektronowe.



Midnight	= Remazol Midnight RGB
RB5	= Reactive Black 5
Onyx	= Remazol Onyx RGB
CLS	= Drimaren Black CLS
GR	= Superfix Black GR
N150	= Kalpazol Brillant Black N150
HF-GRD	= Kiscozol Black HF-GRD
GSP	= Everzol Black GSP
Lev. Eco	= Levafix Eco Black

Takie możliwości sugeruje również poniżej wykonany przegląd literatury patentowej i publikacji.

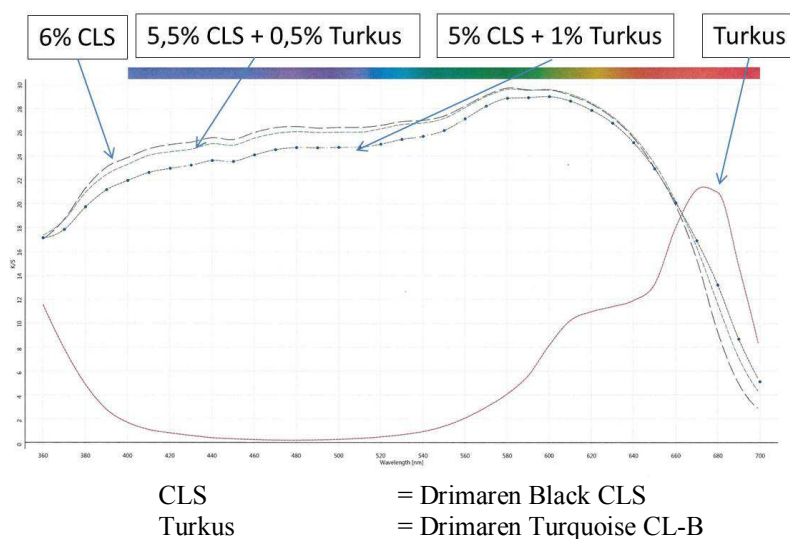
Równoległe z wprowadzaniem na rynek kolejnych czerni mieszankowych na bazie Reactive Black 5 w wielu publikacjach i patentach wskazano na szereg problemów z właściwym doborem składników aby uzyskać zadowalające rezultaty w barwieniu, a mianowicie:

- w czasie barwienia dobrej rozpuszczalności, wysokiego powinowactwa do włókien i stopnia wiązania, wysokiej absorpcji molowej poszczególnych składników mieszanki, równomierności wybarwień, podobnej wywabialności, braku aglomeracji,
- porównywalnych odporności wybarwień na światło, tarcie, pranie, chlor, środki utleniające i inne wykończenia funkcjonalne.

Ponadto, komponując mieszanki z wytypowanych składników, oczekiwano od uzyskanej czerni mieszankowej, sumarycznie lepszych parametrów trwałościowych od ich głównego składnika Reactive Black 5. Chociaż udało się uzyskać zadowalające czernie o znacznie obniżonej ilości głównego składnika Reactive Black 5, przy zabarwieniu na ok. 6% s.d.m.w., to nadal największym problemem pozostały jego wady sprowadzające się do bardzo niskiej odporności na tzw. „światłopot” i czynniki utleniające szczególnie w obecności UV, powodujące efekt „brązowienia/czerwienienia” wybarwień w trakcie użytkowania.

Barwniki reaktywne wykazują najniższą odporność wybarwień na światło, pot i utlenianie w stanie mokrym [5]. Jest to związane z tym, że zarówno fotoredukcja jak i fotoutlenianie dla barwników reaktywnych zachodzi w warunkach połączonych światła i potu (aminokwasów) w stanie wilgotnym. Stopień destrukcji jest związany z rodzajem układu chromoforowego barwnika. Najbardziej odporne są barwniki zawierające chromofor antrachinonowy. Destrukcja większości barwników chlorotriazynowych jest wyższa dla potu kwaśnego (pH=3,5) niż alkalicznego (pH=8), podczas gdy dla barwników winylosulfonowych jest odwrotnie. Nie stwierdzono, różnic w oddziaływaniu potu kwaśnego i alkalicznego w sytuacji gdy barwniki były zhydrolizowane. Inaczej mówiąc, oddziaływanie włókno-barwnik może mieć wpływ na fotostabilność barwników reaktywnych w obecności potu.

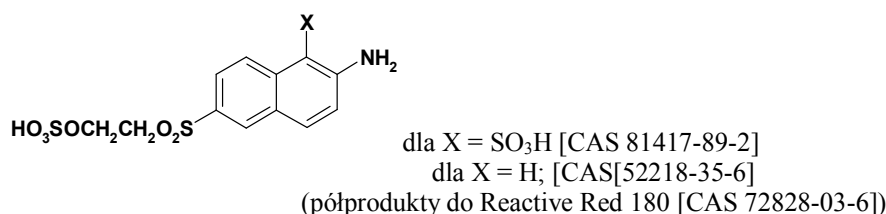
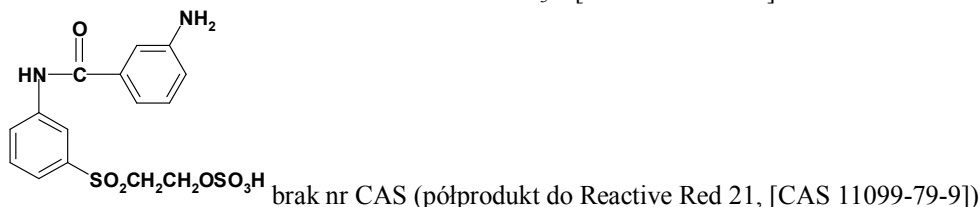
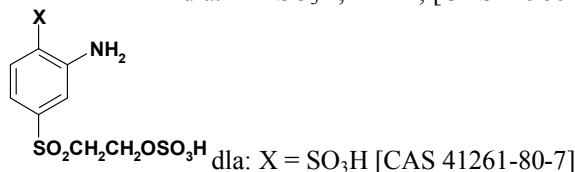
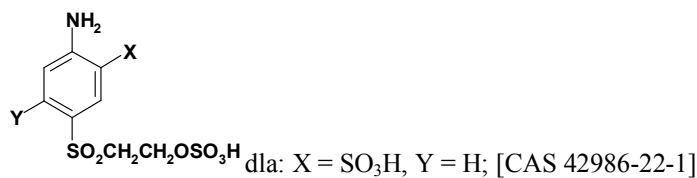
Autorzy opracowania zbadali wpływ dodatku do czerni mieszankowej barwnika turkusowego, którego widmo K/S posiada maksimum absorpcji w zakresie długości fali ok. 675 nm. Do badań użyto barwniki Drimaren Black CLS i Drimaren Turquoise CL-B. Stwierdzono, że dodanie turkus do mieszanki czerni przy łącznym wybarwieniu 6% s.d.m.w. wywołuje przesunięcie absorpcji w kierunku fal dłuższych jednak powoduje jednocześnie obniżenie absorbancji wybarwienia w przedziale 400-640 nm, tak że nie jest to rozwiązanie korzystne.



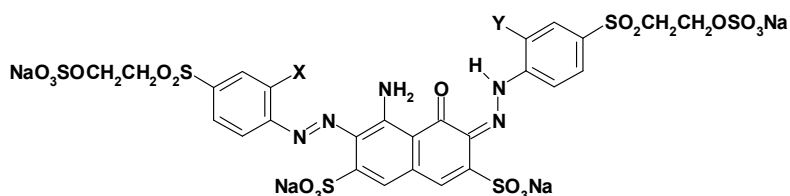
### Modyfikacja budowy chemicznej Reactive Black 5

Poszukiwania wciąż lepszej czerni mieszankowej opartej na Reactive Black 5 wykazały, że dla uzyskania głębokich i pełnych wybarwień w kolorze czarnym posiadającym bardzo dobre trwałości użytkowe należy zmodyfikować pod względem chemicznym cząsteczkę podstawowego składnika mieszanki, czyli Reactive Black 5. W ostatnich latach na rynku pojawiło się szereg nowych komponentów czynnych na bazie benzenu i naftalenu zawierających układ reaktywny winylosulfonowy, dodatkowe auksochromy oraz grupy sulfonowe podwyższające rozpuszczalność [6] co szczególnie może okazać się cenne przy barwieniu w super krótkich kąpielach i przy produkcji barwników atramentowych. Komponenty te mogą zawierać różne podstawniki: X, Y = H, Cl, Br, F, Alk, OAlk, SO<sub>3</sub>H.





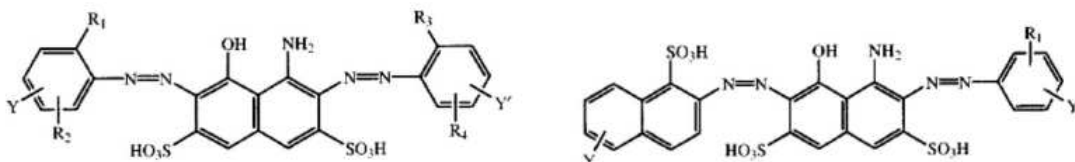
Stosując nowe produkty stwierdzono, że wprowadzenie atomu chloru lub bromu w pozycję *orto* do grupy azowej, ma minimalny wpływ na odporność na oksydacyjne bielenie monohalogenowych pochodnych Reactive Black 5. Przeciwnie, wprowadzenie atomu chloru lub bromu w pozycję *orto* do układu hydrazo ma wyraźny korzystny wpływ. Jest zatem prawdopodobne, że destrukcja barwnika zachodzi głównie od strony układu hydrazo [7].

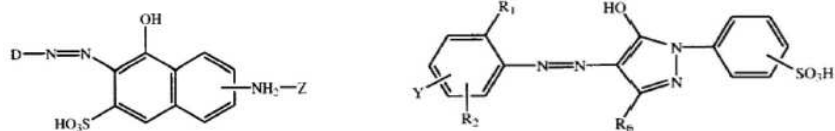


gdzie: X, Y = H lub Halogen;

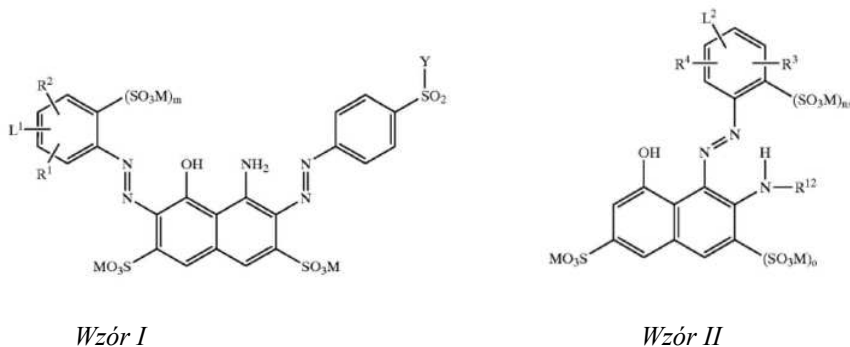
Autorzy stwierdzili, że perkwasy, które są silniejszymi reagentami elektrofilowymi działają bardziej destrukcyjnie niż nadtlenki. Wprowadzenie atomu chloru w pozycję *orto* do grupy hydrazo prowadzi do zmniejszenia destrukcji barwnika i może być wykorzystane do produkcji barwnika posiadającego wyraźnie wyższą odporność Reactive Black 5 na bielenie utleniające w obecności detergentów.

Ciekawym rozwiązaniem jak sugeruje patent [8], może być np. taki skład mieszanki, w której w celu poprawy odporności na czynniki utleniające przynajmniej jeden ze składników reaktywnych jest czernią lub błękitem z dobrą odpornością na utleniające bielenie i czynniki mokre. Oprócz Reactive Black 5 w skład takich mieszanek są proponowane barwniki o wzorach ogólnych:

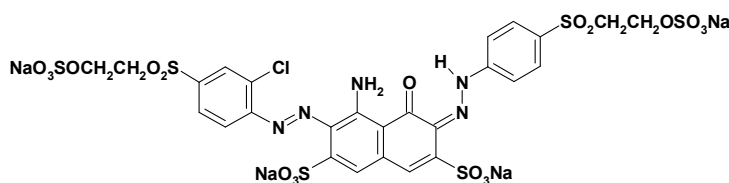




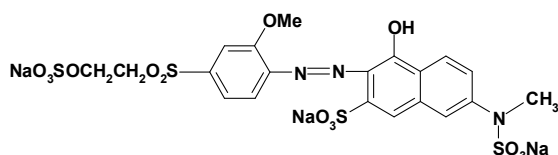
Zaproponowano również czern [9] będąca mieszaniną disazowego barwnika o wzorze ogólnym (I) i jednego lub więcej barwników monoazowych o wzorze ogólnym (II), posiadającą nieoczekiwanie lepsze odporności na czynniki mokre i na światło.



W patencie chińskim [10] proponowana jest mieszanka czerni dwuskładnikowa, do której preferencyjnie wchodzi halogenowa pochodna Reactive Black 5 z atomem chloru w składniku winylosulfonowym sprzężonym do kwasu H po stronie grupy aminowej:



Drugim składnikiem jest proponowany oranż reaktywny o budowie:



Obecność chloru w tej pozycji wg autorów wynalazku zapewnia wyśmienite trwałości wybarwień na chlor i warunki atmosferyczne. Obecność grupy N-metylo-N-sulfonowej w wyselekcjonowanym składniku oranżowym zapewnia dobre odporności na zabrudzenia tł.

M. Sanyal i współpracownicy w swojej publikacji [11] prezentują jak wysoki przyrost mocy barwy można uzyskać wprowadzając dodatkową grupę sulfonową w pozycję *orto* do grupy aminowej w komponencie czynnym. Badania porównawcze dla oranżu i czerni potwierdzają niesamowicie wysoki przyrost barwy oraz korzystne przesunięcie maksimum absorpcji w kierunku fal dłuższych.

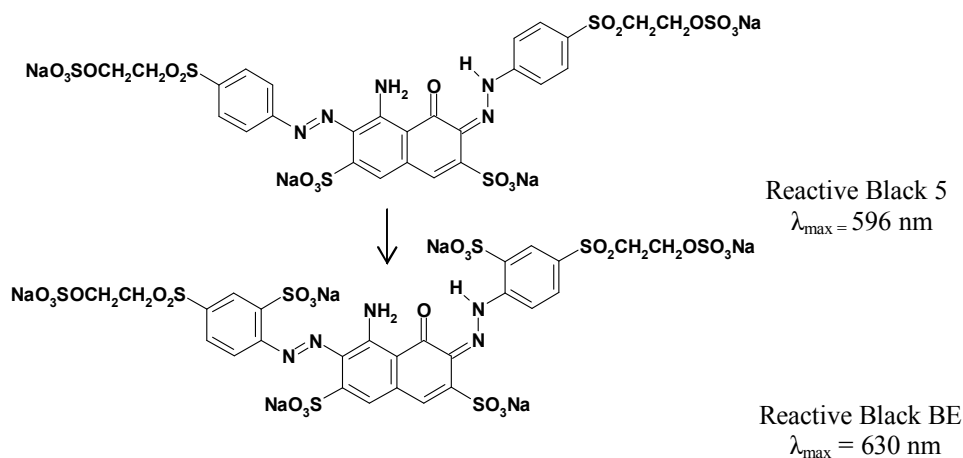


Reactive Orange DYPR 1410 [CAS 250688-43-8]  
(składnik Remazol Black NF liq) [12]

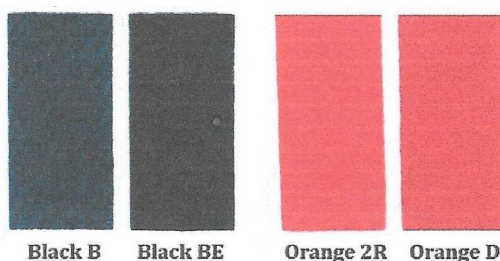
Remazol Reactive Orange D  
 $\lambda_{\max} = 520 \text{ nm}$

Zbadano, że dla tego barwnika wprowadzenie dodatkowej grupy sulfonowej spowodowało przyrost mocy barwy o ok. 8%, a wybarwienie było bardziej jaskrawe.

Synteza tego półproduktu z kwasem H pozwoliła na otrzymanie barwnika podobnego do Reactive Black 5 zawierającego dodatkowo 2 grupy sulfonowe. Porównawcze badania wykazały jeszcze większą różnicę w mocy wybarwienia i przesunięciu maksimum absorpcji.

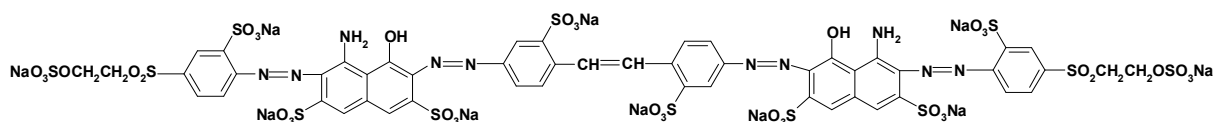


Dla zmodyfikowanej czerni Reactive Black BE uzyskano wzrost mocy wybarwienia o 43% i przesunięcie batochromowe maksimum absorpcji aż o 34 nm.



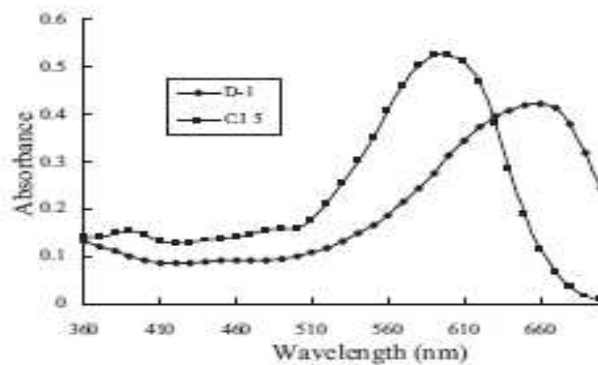
Jest to prawdopodobnie związane z innym rozkładem gęstości elektronowej w obrębie podatnych na fotodestrukcję wiązań azo- i hydrazo. Taka budowa chemiczna pozwala na znaczną redukcję ilości stosowanego barwnika i obniżkę kosztów. W obu przykładach stwierdzono także wzrost stopnia wyczerpania i stopnia związania zmodyfikowanych barwników.

A. Gao, H. Zhang i K. Xie [16] są autorami najnowszego opracowania modyfikacji Reactive Black 5, upodabniającej ten barwnik do budowy barwników bezpośrednich. Istota rozwiązania sprowadza się do znacznego wydłużenia cząsteczki poprzez dodanie jeszcze jednej molekuly kwasu H i kwasu diaminostilbenodisulfonowego. Wzór ogólny tak zmodyfikowanej czerni Reactive Black 5 przedstawia się następująco:



Jest to barwnik tetrakisazowy, którego cząsteczka zawiera podobnie jak Reactive Black 5 dwie grupy winylosulfonowe oraz aż 8 grup sulfonowych. Wbudowany układ stilbenowy zwiększa znacznie ilość wiązań podwójnych w sprzężeniu elektronowym całej cząsteczki a jego znane właściwości anti-UV mogą chronić przed destrukcją wiązania azo- i hydrazo eliminując uciążliwe brązowienia/czerwienienia materiałów włókienniczych barwionych czerniami mieszkawkowymi z udziałem Reactive Black 5. Tak duża cząsteczka powinna mieć wyższą substancyjność, a ilość grup sulfonowych zapewnić dobrą wypieralność barwnika zhydrolizowane-

go. Wykonane widmo dla barwnika w zakresie UV-VIS wskazuje na maksimum absorpcji przy długości fali  $\lambda_{\max} = 654 \text{ nm}$ .

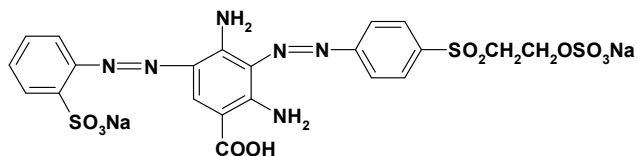


Autorzy publikacji otrzymany barwnik wykorzystali do przygotowania czerni mieszkankowej o podobnym składzie do Reactive Black DN-RN (Chiny):

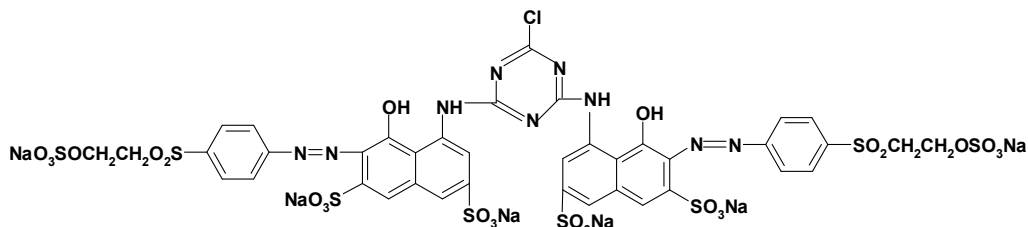
Mieszanka I

Mieszanka II

Barwnik D-1	65 cz.	65 cz.
Reactive Red SPB	30 cz.	20 cz.
Reactive Yellow C-5R	5 cz.	15 cz.

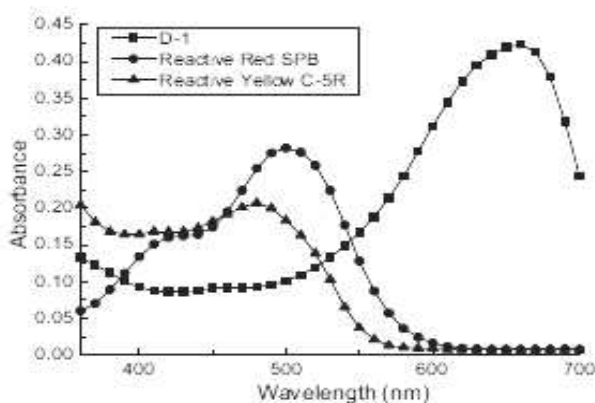


*Reactive Yellow C-5R*

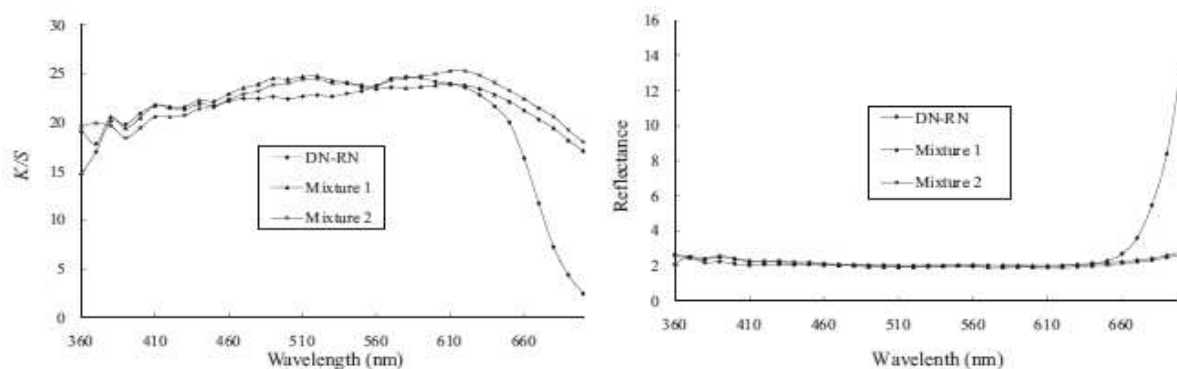


*Reactive Red SPB (C.I. Reactive Red 111)*

Widma absorbcyjne tych barwników przedstawia poniższy wykres:



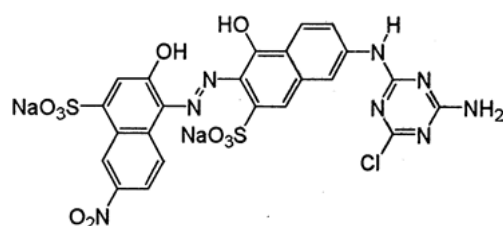
a porównawcze wykresy K/S i reflektancji w odniesieniu do Czerni mieszkankowej DN-RN opartej na Reactive Black 5 wskazują możliwość uzyskania pełnej i głębokiej czerni na włóknie bawełnianym. Opracowane mieszanki na zmodyfikowanej czerni D-1 posiadają trwałości na światło i czynniki mokre na takim samym poziomie jak Czern DN-RN.



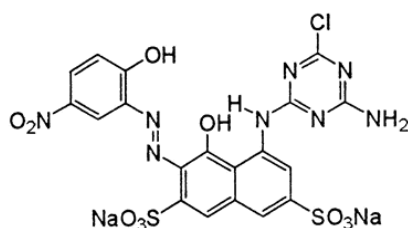
### Czernie reaktywne jednorodne o innej budowie niż Reactive Black 5

Wśród barwników reaktywnych o różnych układach reaktywnych na uwagę zasługuje jedynie kilka barwników będących jednorodnymi czerniami poza Reactive Black 5. Można je uszeregować wg numerów Colour Index następująco:

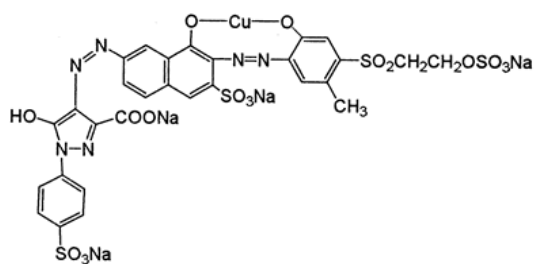
1. Reactive Black 1, C.I. 17916, [CAS 12236-77-0] – monochlorotriazynowy barwnik, kompleks chromowo-kobaltowy, np. Procion Black H-G;



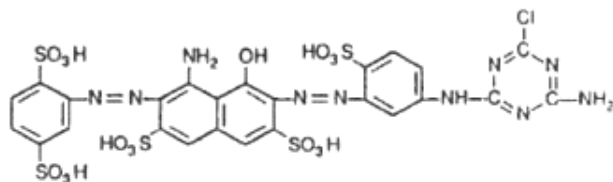
2. Reactive Black 8, C.I. 18207, [CAS 12225-26-2] – monochlorotriazynowy barwnik, kompleks chromowo-kobaltowy, np. Czern helaktynowa DN;



3. Reactive Black 13, [CAS 12225-31-9] – np. Cibacron Grey G-E [14];
4. Reactive Black 23, - np. Cibacron Pront Grey 2B,
5. Reactive Black 26, [CAS 12731-61-2]- np. Levafix Black E-2G; Levafix Black PG [15],
6. Reactive Black 31, [CAS 12731-63-4] – np. Remazol Black RL,

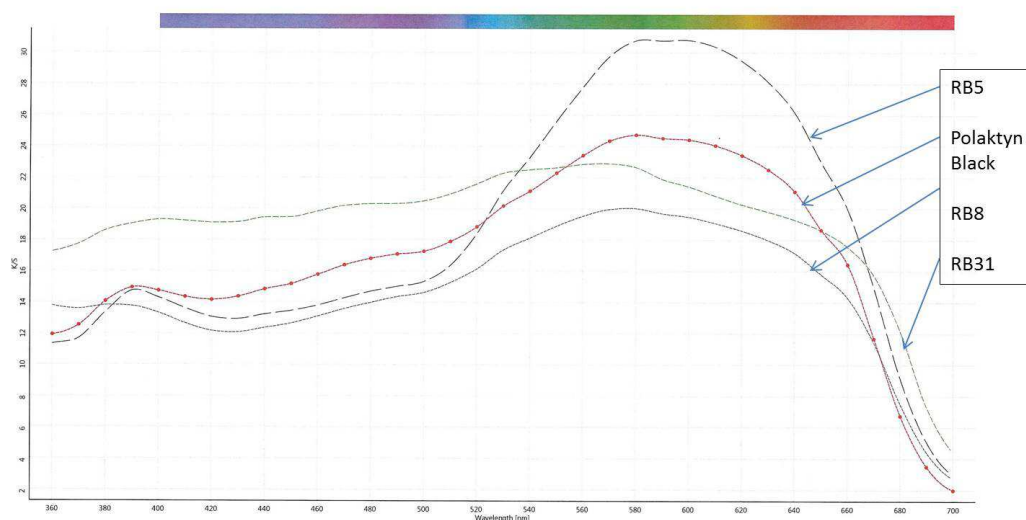
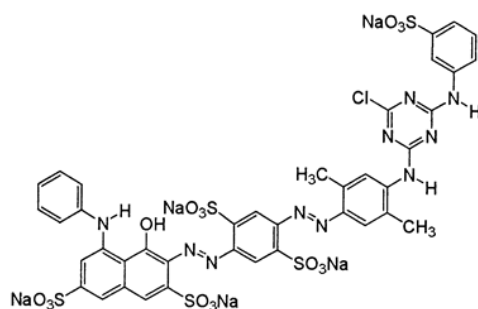


7. Reactive Black 39, - np. Ostazin BlueH2G [16]



Reactive Black 39

8. Reactive Black 45, C.I.280655, [CAS 93983-23-4]; np. Procion Black H-EXL [17]



Wykonane pomiary K/S dla niektórych jednorodnych barwników pod względem budowy chemicznej w odniesieniu do Reactive Black 5 prezentuje powyższy diagram. Widać wyraźnie, że tylko Reactive Black 31 (barwnik metalokompleksowy) posiada korzystne przesunięcie absorpcji w kierunku 700 nm. Krzywa absorpcji jest podobna do wykresów krzywych absorpcji dla czerni mieszkankowych opartych o Reactive Black 5.

## Podsumowanie

Zebrany materiał przedstawia badania w zakresie otrzymania głębokiej, wydajnej i posiadającej zadowalającą trwałości użytkowej czerni mieszkankowych opartych o Reactive



Black 5 oraz kierunki modyfikacji tego barwnika. W modyfikacjach można zauważyć, że oprócz popularnych i łatwo dostępnych, wykorzystano także nowe półprodukty, spełniające wymagania REACH, które swoją budową chemiczną w końcowym efekcie zabezpieczają oczekiwane wymagania dla dobrej, trwałej i ekonomicznej czerni dla potrzeb barwienia bawełny metodami wyciągowymi. Interesującym jest fakt, że z ogromnym wyczuciem wybrano do opracowania czerni barwnik, który na samym początku właściwie nie posiadał poza reaktywnością i łatwością wypierania formy zhydrolizowanej innych korzystnych cech.

Okazało się jednak, że po ponad 60 latach od wprowadzenia go na rynek jego modyfikacje mogą zaspokoić potrzeby barwiarzy na dobrą, głęboką i trwałą czerń, choć jeszcze nadal daleką od tych, które były na rynku ponad 100 lat temu, ale z różnych powodów, głównie stwarzania ryzyka dla zdrowia człowieka i środowiska naturalnego zaprzestano ich produkcji i stosowania.

## Literatura.

1. <http://www.asiantextilestudies.com/black.html>
2. B.I. Stiepanow, Podstawy Chemii Technologii Barwników Organicznych, WNT Warszawa 1980
3. Zahn&Reinert, *Das Leder* 19 (1968) 1; (Colour Index 1996)
4. <http://www.fsw.cc/exhaust-dyeing-reactive-black-cotton-blends/>
5. D. Zhuang with, L. Zhang, D. Pan, J. He; Fading of reactive dyes on cellulose under light and perspiration; *Coloration Technology*, DOI:10.1111/j.1478-4408.2007.00066.x
6. <http://www.chemdatas.com/Supplier/SupplierDetailsE.aspx?SID=630&SupplierEnName=Jingjiang%20City%20Changjiang%20Chemical%20Plant>
7. D. Akerman, A.I. Giannouli, D.A.S. Phillips, J.A. Taylor; Interaction of oxidative-bleach containing detergents with dyes. Part 3: preparation and resistance of mixed azo/hydrazo derived from 1-aminonaphtalene-8-hydroxynaphtalene-3,6-disulphonicacid (H-acid) to oxidative-bleach containing detergents.; *Dyes and Pigments* 62 (2004) 259-268 DOI:10.1016/j.dyepig.2003.12.007
8. Bao-Kun et al.; Pat. USA 6.126.700 (2000)
9. Steckelberg et al. Pat. USA 6.712.863 (2004)
10. CN102433029A; Black Dye Mixture
11. M. Sanyal et. al (2004) ;Synthesis and Dyeing Behaviour of two Remazol Reactive Dyes with Sulfo Vinyl Sulfone Funkcionalita on Cotton Fabric and their Degradation Study; *Journal of Physical and Chemical Sciences*, vol. 1, Issue 3; DOI:10.15297/JPCS.V113.03
12. National Industrial Chemical Notification and Assesment Scheme; *Full Public Report*; NA/855; 27 Nov. 2000, Australia
13. A. Gao, H. Zhang i K. Xie, Synthesis of a novel tetrakisazo navy-blue reactive dye based on DSD acid and its synergistic blackening property ; *Pigment&Resin Technology* 44/6 (2015) 386-391; DOI:10.1108/PRT-10.2014-0095
14. [https://www.guidechem.com/dictionary\\_keys\\_CibacronGrey+G-E-p1.html](https://www.guidechem.com/dictionary_keys_CibacronGrey+G-E-p1.html)
15. <https://hu.wikipedia.org/wiki/Szerkeszt%C5%91:Jzana/fekete>
16. [https://www.google.com/search?q=%22reactive+black+23%22&client=firefox-b-d&biw=1440&bih=767&sxsrf=ACYBGNSH0bgJefUHdPGyKCKxa1LQloFflg:1565813614959&tbm=isch&source=iu&ictx=1&fir=ocVVSRfbvu9cuM%253A%252CCXQ5Al6rw26ssM%252C\\_&vet=1&usg=AI4\\_-kTITgaujjN640epSMg1luOJ6pJokg&sa=X&ved=2ahUKEwjgLeiloPkAhVFx4sKHT-dDVMQ9QEwBXoECACQDA#imgsrc=ocVVSRfbvu9cuM:&vet=1](https://www.google.com/search?q=%22reactive+black+23%22&client=firefox-b-d&biw=1440&bih=767&sxsrf=ACYBGNSH0bgJefUHdPGyKCKxa1LQloFflg:1565813614959&tbm=isch&source=iu&ictx=1&fir=ocVVSRfbvu9cuM%253A%252CCXQ5Al6rw26ssM%252C_&vet=1&usg=AI4_-kTITgaujjN640epSMg1luOJ6pJokg&sa=X&ved=2ahUKEwjgLeiloPkAhVFx4sKHT-dDVMQ9QEwBXoECACQDA#imgsrc=ocVVSRfbvu9cuM:&vet=1)
17. (<http://www.worlddyevariety.com/reactive-dyes/reactive-black-45.html>)



# Możliwość zastosowania barwników naturalnych w skali przemysłowej.

## *The possibility of using natural dyes on an industrial scale.*

Bogumił Gajdzicki\*, Anetta Walawska, Joanna Olczyk,

Sieć Badawcza Łukasiewicz-Institut Włókiennictwa,

\*Sieć Badawcza Łukasiewicz-Institut Włókiennictwa, Stowarzyszenie Polskich Chemików Kolorystów.

### Abstract

*Currently, natural dyes are not often used to dye garments made of cellulose fibers because of their low affinity. Cotton dyeing with natural dyes requires a complicated process of "fibers' mordanting" usually with metal salts or tannins. An important limitation of the industrial use of natural dyes is their high price compared to synthetic dyes and their small availability in the amount used in industry. The study showed that modification of cotton fibers with a suitable cationic compound allows changing the fiber's electrical charge and obtaining permanent dyeing with natural dyes.*

*This process requires optimization in terms of efficiency and amount of water used in the treatment process after cationization and dyeing.*

### 1. Wstęp

Od wielu lat toczy się dyskusja, publikowane są opracowania naukowe na temat pozyskiwania i stosowania barwników naturalnych do barwienia wyrobów włókienniczych. Nie ulega wątpliwości, że stosowanie naturalnych barwników było historycznie pierwszym sposobem barwienia włókna. Jednak od ponad 150 lat barwniki syntetyczne stały się konkurencją produktów pochodzenia naturalnego, selektywnie absorbujących światło z zakresu widzialnego. Istotną charakterystyczną cechą substancji nazywanej barwnikiem jest jej zdolność zabarwiania włókna poprzez utworzenie z nim oddziaływania fizycznego, fizykochemicznego czy chemicznego. Ta cecha nazywana jest substancywnością do włókna lub powinowactwem i jest rozumiana jako różnica potencjałów chemicznych barwnika we włóknie i w kąpielii barwiącej. W przypadku naturalnych barwników zastosowanie ich do barwienia włókien celulozowych wymaga dodatkowego procesu tzw. zaprawiania włókna. Wiedza dotycząca pozyskiwania i stosowania naturalnych barwników traktowana była często jak wiedza tajemna. Do dziś wykorzystuje się rosnące w otoczeniu rośliny barwierskie, często do hobbistycznego zabarwiania włókna, zgodnie z odnalezionymi w literaturze dawnymi przepisami, stosując dodatkowo proste związki chemiczne jako zaprawy [1]. Znane są z nazwy barwniki stosowane w Egipcie, takie jak orselia, alkanna, krokosz barwierski, różne gatunki czerwca i mięczaków purpurowych, marzanna i urzet. Barwniki te zaliczono do trzech grup środków: barwniki bezpośrednie (proste), barwniki zaprawowe (bejcowe), barwniki kadziowe.

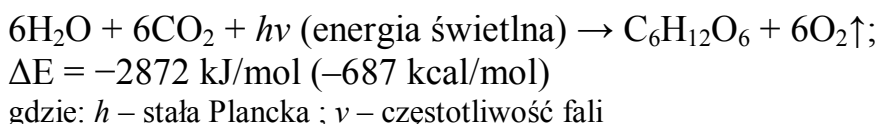
Obecnie, z wielu względów, nie jest raczej możliwy powrót do masowego stosowania barwników naturalnych w skali przemysłowej i zastąpienia nimi barwników syntetycznych. Uzyskanie bowiem wystarczającej ilości barwników naturalnych wymagałoby znacznych obszarów ziemi do uprawy roślin barwnikodajnych. Rozwój wydajnych technik recepturowania i barwienia włókna wymaga standaryzacji barwnika, co w przypadku produktów naturalnych nie jest możliwe. Wydaje się, że powszechne stosowanie barwników naturalnych nie rozwiąże problemów wynikających z oddziaływania na człowieka i środowisko syntetycznych barwników i innych związków chemicznych koniecznych w procesie barwienia.

Nie mniej jednak obserwuje się coraz większe zainteresowanie określonych grup użytkowników wyrobami odzieżowymi wytwarzanymi z bawełny organicznej, bawełny naturalnie kolorowej czy - szczególnie dla dzieci - barwionymi naturalnymi barwnikami. Istnieje zatem potrzeba opracowania, możliwej do zastosowania w obecnych warunkach przemysłowych, metody barwienia barwnikami naturalnymi pochodzenia roślinnego, szczególnie wyrobów bawełnianych.

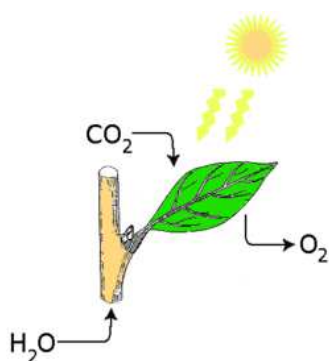
## 2. Fotosynteza

Fotosynteza to proces wytwarzania związków organicznych z materii nieorganicznej, przy udziale światła, zachodzący w komórkach zawierających chlorofil lub bakteriochlorofil. Jest to jedna z najważniejszych przemian biochemicznych na Ziemi [2]. Proces ten utrzymuje wysoki poziom tlenu w atmosferze oraz przyczynia się do wzrostu ilości węgla organicznego, zwiększając masę materii organicznej kosztem materii nieorganicznej.

Fotosynteza zachodzi w dwóch etapach. W fazie jasnej określanej jako faza przemiany energii, światło jest absorbowane, jego energia jest zamieniana na energię wiązań chemicznych, a jako produkt uboczny wydzielany jest tlen. W fazie ciemnej określanej jako faza przemiany substancji, energia wiązań chemicznych, związków powstałych w fazie świetlnej, jest wykorzystywana do syntezy związków organicznych. Obie fazy zachodzą jednocześnie. W uproszczonej formie sumaryczny przebieg fotosyntezy z glukozą jako syntezowanym węglowodanem zapisuje się [3]:



Najczęściej substratami fotosyntezy są dwutlenek węgla i woda, produktem – węglowodan i tlen (jako produkt uboczny), a źródłem światła – słońce. Zarówno bezpośrednie produkty fotosyntezy, jak i niektóre ich pochodne (np. skrobia i sacharoza czy naturalne barwniki) określane są jako asymilaty.



Rośliny posiadają charakterystyczny zielony kolor dzięki obecności chlorofilu tj. grupy organicznych związków chemicznych obecnych między innymi w roślinach, algach i bakteriach fotosyntetyzujących (np. w sinicach).

Funkcją chlorofilu jest wychwytywanie kwantów światła i spożytkowanie ich w dalszych etapach fotosyntezy. Zielony kolor chlorofilu spowodowany jest wysoką absorpcją tego związku w czerwonej i niebieskiej części spektrum światła, a niską absorpcją w zielonej części spektrum światła (długość fali 500–600 nm). W absorpcji światła biorą także udział barwniki należące do karotenoidów. Ich maksima absorpcji (400–500 nm) częściowo się pokrywają z maksimum absorpcji chlorofilu (barwa niebieska), ale zakres obejmuje również część widma w niewielkim stopniu absorbowaną przez chlorofile (barwa niebieskozielona i zielona). W związku z tym udział karotenoidów zwiększa wykorzystane światła o część pasma słabo absorbowaną przez chlorofile.

W komórkach proces fotosyntezy zachodzi w wyspecjalizowanych organelach–chloroplastach, zawierających barwniki fotosyntetyczne. U roślin organami zawierającymi komórki z chloroplastami są głównie liście, będące podstawowymi organami asymilacyjnymi. Pewne ilości chloroplastów zawierają także komórki niezdrewniałych łodyg oraz kwiatów i owoców.

W sumie do wytworzenia jednego mola glukozy zostaje zużyte 3198 kJ energii. W przypadku braku oświetlenia rośliny wydzielają CO<sub>2</sub> produkowany podczas oddychania komórkowego. Przy bardzo niskim natężeniu światła proces wydzielanie CO<sub>2</sub> w oddychaniu komórkowym przeważa nad fotosyntetycznym wiązaniem CO<sub>2</sub> i roślina nadal wydziela dwutlenek węgla. Przy

pewnym natężeniu światła specyficznym dla gatunku rośliny i panujących warunków (np. temperatury) dochodzi do zrównania pobierania CO<sub>2</sub> w procesie fotosyntezy i wydzielania CO<sub>2</sub> w procesie oddychania komórkowego, punkt ten nazywany jest świetlnym punktem kompensacyjnym.

U glonów stosunek białek do węglowodanów wśród ostatecznych produktów fotosyntezy jest odwrotnie proporcjonalny do natężenia światła. Przy silnym natężeniu światła biosynteza białek jest ograniczona, m.in. przez brak przyswajalnego azotu [4]. Dla fotosyntezy, tak jak dla wszystkich procesów zachodzących z użyciem enzymów, czynnikiem ograniczającym jest temperatura. Tlen wpływa przede wszystkim na zachodzenie procesu utleniania 1,5-bisfosforybulozy, katalizowanego przez enzym RuBisCO. Obecny w atmosferze Ziemi tlen jest skutkiem fotosyntezy. Proces fotosyntezy jest jednym z czynników ustalających poziom CO<sub>2</sub> w atmosferze ziemskiej. Jego obecna zawartość jest czynnikiem ograniczającym natężenie fotosyntezy. W wyniku fotosyntezy w ciągu roku na Ziemi gromadzone jest 10<sup>10</sup> ton węgla w postaci związków organicznych, co odpowiada energii około  $4,2 \times 10^{17}$  kJ [5].

W procesie wzrostu włókna bawełny, obok podstawowego budulca – celulozy, powstają również inne struktury, często połączone lub nie z łańcuchem glikozydowym, selektywnie pochłaniające światło z zakresu widzialnego, nadając bawełnie odpowiedni naturalny kolor. Podobnie u wielu innych odmian roślin, w tym drzew dochodzi do syntezy nie polimerowych związków, które z takich roślin można wyekstrahować i wykorzystać jako naturalne barwniki.

### **3. Naturalnie zabarwiona bawełna**

Naturalnie zabarwiona bawełna występuje w kolorze zielonym i brązowym. Z zapisów historycznych można wnosić, że znane było włókno bawełny w kolorze brązowym o odcieniu czerwonym i lawendowym. Barwa ta wynika z genetycznych właściwości rośliny wytwarzającej pigment w czasie jej wzrostu [16]. Odcień naturalnie barwnej bawełny zmienia się w zależności od sezonu, położenia geograficznego, warunków uprawy klimatu i jego zanieczyszczenia. Naturalnie barwna bawełna jest dostępna komercyjnie w ostatnich 2 – 3 dekadach, ale ze względu na niewielką wydajność plantacji, trudny przerób na klasycznych maszynach przędzalniczych oraz konkurencję ze strony relatywnie tanich barwników syntetycznych, nie jest ona stosowana do komercyjnego wytwarzania wyrobów odzieżowych.

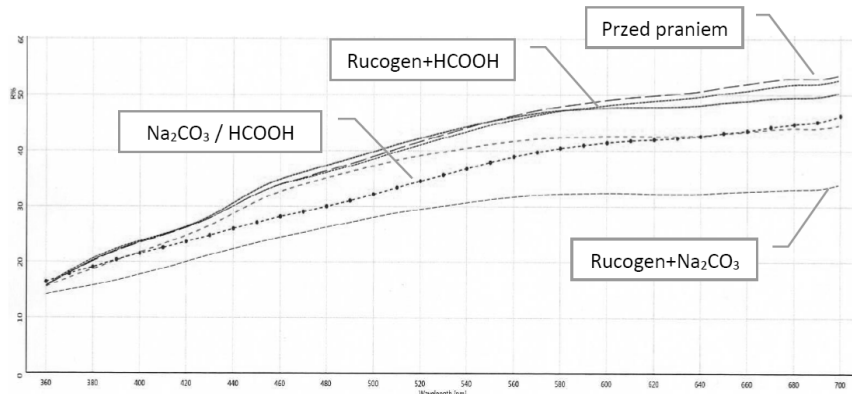
W 1982 r. Sally Fox (Arizona) stworzyła program zabiegów zmierzający do poprawy jakości i zwiększenia długości włókien naturalnie barwnej bawełny. W 1988 r. uzyskano włókno o nazwie handlowej FoxFibre® o długości umożliwiającej jego przędzenie w klasycznej przędzalni. Włókno występowało w kolorach zielonym (green, Palo Verde) i brązowym (Coyot brown, Buffalo brown) [15].

W 1984 r. Raymond Bird (California) podjął próby uzyskania bawełny czerwonej, zielonej i brązowej o poprawnej jakości, co spowodowało powstanie BC Cotton Inc. Obecnie firma BC Cotton Inc. oferuje naturalnie barwną bawełnę w trzech kolorach – zielonym, czerwonym i brązowym (redish brown, mokka) [6].

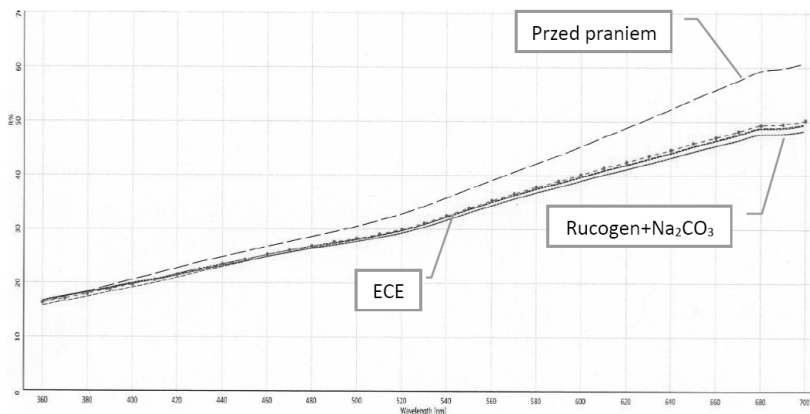
Wyroby wytworzone z naturalnie barwnej bawełny nie wymagają relatywnie drogiego procesu barwienia. Obliczano, że w związku z tym stosując naturalnie barwne włókna można zaoszczędzić połowę kosztów standardowej produkcji wyrobów bawełnianych barwnych.

W wyniku prania wyrobów odzieżowych kolor naturalnie barwnej bawełny nie ulega rozjaśnieniu, tak jak to ma miejsce w przypadku wyrobów barwionych barwnikami syntetycznymi. Wręcz przeciwnie obserwuje się, że kolor staje się bardziej intensywny, co stwierdzono w badaniach wykonanych w Texas Tech. University (Williams 1994) oraz potwierdzono w badaniach wykonanych w Instytucie Włókiennictwa (IW). Niektóre naturalnie barwne włókna bawełny ciemnieją także pod wpływem działania światła. Stwierdzono, że naturalny kolor zielony jest najmniej odporny na działanie światła. Badania Ryser sugerują, że nanocząsteczki pigmentu o zielonej bawełnie pod wpływem światła ulegają takiej zmianie orientacji, aby odbijały mniej energii światła, co w konsekwencji skutkuje jaśniejszym, bardziej „rozbielonym” wyglądem. Podczas procesu prania cząsteczki te ulegają ponownemu przeorientowaniu, co powoduje bardziej intensywny

i czysty kolor [7, 8]. Takie doniesienia literaturowe zostały potwierdzone rezultatami badań potwierdzonych w IW.



Rys. 1. Krzywe widmowe dzianiny wykonanej z naturalnie barwnej bawełny w kolorze zielonym i ich zmiana po procesie prania laboratoryjnego



Rys. 2. Krzywe widmowe dzianiny wykonanej z naturalnie barwnej bawełny w kolorze brązowym i ich zmiana po procesie laboratoryjnego prania

Wyniki pomiarów remisji światła, na spektrofotometrze Datacolor 850 dla próbek dzianin wykonanych z naturalnie barwnej bawełny w kolorze zielonym i brązowym przedstawiono odpowiednio na rys. 1. i rys.2.

Pomiar barwy wyrobu wskazuje, że duża zmiana barwy następuje po pierwszych pięciu praniach, po następnych takiej zmiany barwy się nie odnotowuje. Jak widać z przedstawionych wyżej krzywych widmowych wyroby po praniu stają się ciemniejsze. Po praniu w kąpeli alkalicznej z węglanem sodu w temperaturze 40<sup>0</sup>C, barwa bawełny brązowej ulega zmianie w mniejszym stopniu niż bawełny zielonej.

Uprawa barwnej bawełny jest mniej wydajna w przeliczeniu na jednostkę powierzchni niż uprawa bawełny standardowej. W 1996 r. na rynku światowym cena naturalnie barwnej bawełny była od 2 do 5 krotnie wyższa od ceny bawełny białej. Uprawa bawełny naturalnie barwnej nie wymaga stosowania pestycydów.

Włókna naturalnie barwnej bawełny są krótsze i mniej wytrzymałe od włókien bawełny białej. Aby wyeliminować ten mankament, opracowano przędze kompozytowej z udziałem klasycznej bawełny lub włókna syntetycznego. Uzyskano zwiększenie wytrzymałości nawet o 50%.

Bawełna naturalnie barwna wykazuje wyższy indeks tlenowy jak bawełna biała.

#### 4. Naturalne barwniki i ich zastosowanie w barwieniu bawełny.

Za barwniki naturalne uważa się wszelkie środki barwiące – barwniki i pigmenty – pozyskane głównie z roślin, zwierząt lub minerałów. W zależności od budowy i właściwości można je zaliczyć do jednej z znanych obecnie grup barwników: kadziowych, pigmentów bezpośrednich lub kwasowych. Większość historycznie znanych barwników naturalnych to pochodne antrachinonu, naftochinonu, indygojdy i karotenoidy [9]. W grupie barwników naturalnych brak jest odpo-



wiedników barwników siarkowych, zawieszinowych czy azowych. Colour Index, wydanie IV wymienia 72 struktury chemiczne w rozdziale „Naturalne organiczne substancje barwne”. Wśród barwników naturalnych występuje aż 30 żółcieni. Kolor żółty jest prawdopodobnie najbardziej rozpowszechnionym odcieniem w przyrodzie. Liczba roślin z których pozyskiwane są żółte barwniki jest znacznie liczniejsza niż roślin z których uzyskuje się inne kolory. W grupie oranżów wymienione jest 5 barwników pochodzenia naturalnego. Colour Index podaje 24 struktury chemiczne naturalnych czerwieni. Niektóre są pozyskiwane z korzeni lub kory roślin, podczas gdy inne, takie jak koszenila z wysuszonych owadów żyjących na opuncjach. W całej historii naturalne czerwone barwniki miały istotne - a w niektórych przypadkach legendarne - znaczenie. Prawie wszystkie naturalne czerwienie mają podstawową strukturę chinonu, antrachinonów lub naftochinonów. Jest też jeden barwnik benzochinonowy (kartamina). Niektóre z barwników czerwonych o większym znaczeniu praktycznym, oparte na strukturze antrachinonowej, charakteryzują się dobrą odpornością na światło. Łączą się z solami metali, tworząc barwniki metalo-kompleksowe, o dobrych odpornościach na pranie. Przykładami tego typu barwników są Lac, Kermes, Koszenila, Lichen itp.

W grupie błękitów Colour Index wymienia wzory tylko trzech błękitów naturalnych - naturalne indygo C.I. Natural Blue 1, sulfonowane naturalne indygo C.I. Natural Blue 2 i kwiaty japońskiego Tsuyukusa C.I. Natural Blue 3. Najczystsze odcienie niebieskiego na wszystkich włóknach uzyskuje się z indyga. Głównym składnikiem barwiącym jest indigotyna, której głównymi źródłami są indygo (*Indigofera tinctoria*) i woad (*Isatis tinctoria*).

Colour Index wymienia cztery związki naturalne określane jako C.I. Natural Black 1 do 4. Jednym z ważniejszych czarnych barwników naturalnych jest Logwood (*Haematoxylum campechianum*), znany również jako Cam Peachy Wood, ponieważ został odkryty przez Hiszpanów w zatoce Campeche w Meksyku. Jest nadal używany do barwienia jedwabiu w głębokich odcieniach z zastosowaniem zaprawy garbnikowej i soli żelaza. Taniny są kolejnymi ważnymi źródłami czarnych barwników. Skórka granatu zawiera ulegający hydrolizie taninowy flawogalloł, który łączy się z solami żelaza, dając głęboką czerń.

Większość naturalnych brązowych barwników opartych jest na chinonie, naftochinonach i antrachinonach. Colour Index wymienia 5 struktur chemicznych związków pochodzenia naturalnego barwy brunatnej C.I. Natural Brown 1 do 5. Na ogół miedź i sole żelaza są używane jako zaprawy i mają tendencję do pogłębiania barwy.

Naturalne barwniki pochodzące z surowców mineralnych obejmują żółcienie, oranże, zielenie chromowe, tlenki żelaza, błękit pruski, brąz manganowy. Barwniki mineralne są związkami nieorganicznymi, nierozpuszczalnymi w wodzie i wytrącanymi na włóknie. Niektóre ważne minerały szeroko stosowane jako naturalne barwniki to Cinebor (Sangraj), Red Lead (Sindur), Laminated Red Earth (Gem), Ultramarine (Lajerd), Cynk biały (Sajeda) itp.

W zależności od metody barwienia naturalne barwniki można klasyfikować jako barwniki barwiące włókno celulozowe w sposób bezpośredni lub barwniki zaprawowe, wymagające wcześniejszego przygotowania włókna (Sekar, 1999).

Barwniki zaprawowe nadają się zarówno do włókien zwierzęcych, jak i roślinnych. Ważnymi barwnikami zaprawowymi są Madder, Logwood i Coche.

Istnieje też klasa barwników naturalnych zaliczanych do barwników kadziowych, które są nierozpuszczalne w wodzie. Należą do nich Indygo, Woad i Tyrian Purple.

Dostępność barwników naturalnych jest ograniczona, gdyż zależy od okresu wzrostu roślin lub cyklu życia owadów z których pochodzą, a ich ilości niewystarczająca do zastosowania na dużą skalę. Natomiast barwniki syntetyczne mogą być produkowane stale i w dużych ilościach.

Z tych powodów barwniki naturalne nie zastąpią barwników syntetycznych w globalnej masowej produkcji barwnych materiałów włókienniczych.

Jednakże w ostatnim czasie wzrosło zainteresowanie barwnikami naturalnymi związane z rosnącymi oczekiwaniami odbiorców poszukujących przyjaznych dla środowiska i człowieka wyrobów odzieżowych. Jedną z głównych wad związanych ze stosowaniem naturalnych barwników w barwieniu tekstyliów jest ich słaba lub umiarkowana odporność na światło i pranie. Niektóre

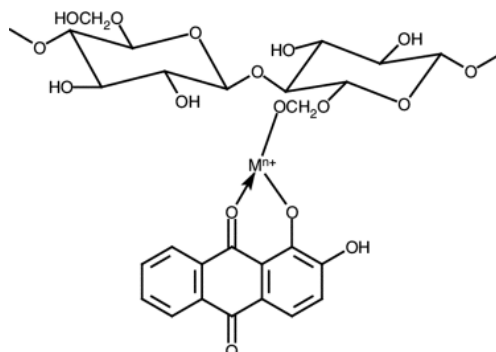
barwniki naturalne nie mają lub mają niewielkie powinowactwo do wyrobów włókienniczych, szczególnie celulozowych i ich zastosowanie wymaga użycia soli metali ciężkich jako zapraw do utrwalania.

Barwniki naturalne posiadające powinowactwo do włókien nie wymagają wstępnej obróbki barwionego wyrobu. Wyróżnia się tu trzy rodzaje barwników: bezpośrednie (dla bawełny, np. kurkuma, szafran), kwasowe (dla jedwabiu i wełny, np. szafran, lac), kationowe (dla jedwabiu i wełny, np. berberyna). Barwniki nie posiadające powinowactwa do włókna mogą zabarwić materiały wcześniej zaprawione lub być stosowane z dodatkiem zaprawy w kąpeli barwiarskiej (np. alizarin, koszenila lub fustic).

Naturalne barwniki zaprawowe dzieli się na: monogenetyczne lub poligenetyczne; barwniki monogenetyczne pozwalają uzyskać tylko jeden kolor bez względu na rodzaj zaprawy, podczas gdy barwniki poligenetyczne - różne kolory w zależności od zastosowanej zaprawy (np. drewno iglaste drzewa kampezesowego, alizarin, fustic i koszenila).

Zalecane środki utrwalające to ałun, chlorek cynawy, kwas winowy, siarczan żelazawy lub czerwony olej turecki. Jako naturalne zaprawy używane są taniny. Są to naturalnie występujące związki fenolowe, tworzące chelaty metali z grupami o-dihydroksylowymi po obróbce włókna solami metali. Dzięki temu taniny mogą zwiększać powinowactwo różnych barwników do włókien. Ałun, chlorek cynawy są klasyfikowane jako zaprawy rozjaśniające, a miedź (siarczan miedziowy) i żelazo (siarczan żelazawy) jako zaprawy matowe. Taniny są najczęściej stosowane jako zaprawa w naturalnym barwieniu włókien celulozowych.

Oddziaływanie barwnika naturalnego z metalami stosowanymi jako zaprawy i włóknami celulozowymi pokazano na poniższym rysunku. Kompleks tworzy się poprzez koordynacyjne wiązanie atomu metalu z określonymi grupami naturalnych barwników, takimi jak dwie grupy hydroksylowe lub grupa hydroksylowa i grupa karbonylowa w sąsiednich pozycjach, co pokazano na rysunku poniżej.



Niektóre naturalne barwniki wykazują aktywność przeciwdrobnoustrojową, jak również charakteryzują się wysoką absorpcją promieniowania UV, mogą być stosowane przy wytwarzaniu odzieży ochronnej [14].

Zaobserwowano, że wstępne traktowanie niektórymi zaprawami zmniejsza aktywność antybakteryjną barwionej tkaniny. Za aktywność przeciwdrobnoustrojową odpowiedzialne głównie są grupy funkcyjne obecne w cząsteczce organicznej. Grupy hydroksylowe biorące udział w tworzeniu wiązania z jonami metali stają się nieaktywne wobec mikroorganizmów, które są odpowiedzialne za zmniejszenie aktywności przeciwdrobnoustrojowej w próbkach zaprawianych. Z drugiej strony, w przypadku niezaprawianych próbek wełny, wszystkie grupy funkcyjne są zaangażowane w zwalczanie drobnoustrojów, co powoduje wysoką aktywność przeciwbakteryjną. Niektóre zaprawy takie jak kwas garbnikowy, siarczan miedzi, ałun, itp. pomagają zwiększyć aktywność antybakteryjną tkaniny barwionej naturalnymi barwnikami.

Związki stosowane jako zaprawy mogą wpływać na właściwości użytkowe i poszerzać gamę kolorów w zależności od rodzaju zaprawy. Duże zmiany koloru osiąga się, stosując ten sam naturalny barwnik tylko przez zmianę typu zaprawy.

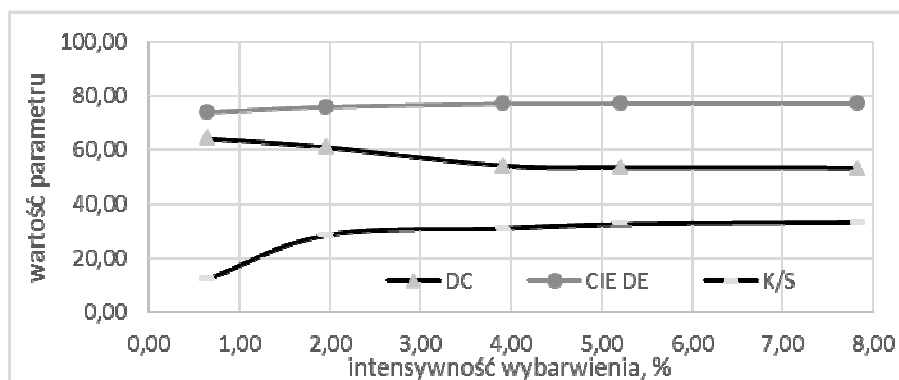
## 5. Kationizacja włókna celulozowego.

Większość barwników naturalnych nie posiada powinowactwa do włókna celulozowego i zabarwia to włókno w bardzo niewielkim stopniu, a uzyskane odporności wybarwień na czynniki mokre są niedostateczne. Wynika to w znacznej mierze z małego wzajemnego oddziaływania między włóknem celulozowym, które w kąpeli wodnej wykazuje ujemny potencjał elektryczny i cząsteczką barwnika naturalnego pochodzenia roślinnego o podobnym ujemnym potencjale elektrycznym. Włókna pochodzenia zwierzęcego tj. wełna, jedwab znacznie łatwiej ulegają zabarwieniu barwnikami naturalnymi. Zmiana ujemnego potencjału włókna celulozowego może nastąpić w wyniku procesu jego kationizacji. Możliwości kationizacji włókna celulozowego różnymi związkami kationoczynnymi, głównie w celu eliminacji stosowania elektrolitów w procesie barwienia bawełny barwnikami reaktywnymi opisano w szeregu prac naukowych [10, 11]. Dużym zainteresowaniem zespołów naukowych cieszy się również problem kationowej modyfikacji włókien celulozowych, w celu umożliwienia ich barwienia barwnikami naturalnymi [12, 13].

Proces kationowej modyfikacji tkaniny bawełnianej, po procesie bielenia chemicznego, wykonano stosując komercyjny środek o nazwie TEXAMIN ECE firmy InoTEX. Producenci środka polecają go do kationowej modyfikacji włókna celulozowego celem wyeliminowania stosowania elektrolitów z kąpeli w procesie barwienia barwnikami reaktywnymi. Środek ten jest reaktywnym polifunkcyjnym związkiem o niewielkim powinowactwie do włókna. Tworzy on wiązania chemiczne z grupami hydroksylowymi włókna. Jest aplikowany z kąpeli o temperaturze 40 – 50°C, zawierającej 0,8 części wodorotlenku sodu na 1 część Texaminu ECE.

Do modyfikacji włókna celulozowego zastosowano 5% Texaminu ECE w stosunku do masy włókna (s.d.m.w).

Ocenę skuteczności modyfikacji włókna wykonano barwiąc je barwnikiem metalokompleksowym – Żółcień Gryfalanowa RL, nie wykazującym powinowactwa do włókna celulozowego niemodyfikowanego.



Rys. 3. Stopień wyczerpania Żółcień Gryfalanowej RL z kąpeli przez włókno celulozowe zmodyfikowane Texaminem ECE w ilości 5%.

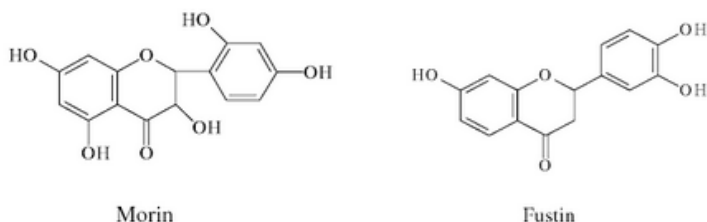
Z wykresu (rys. 3) wynika, że zastosowanie do procesu kationizacji włókna celulozowego Texaminu ECE w ilości 5% s.d.m.w. pozwala na wykorzystanie wszystkich kationowych grup w zmodyfikowanym włóknie do jonowego związania z barwnikiem Żółcień Gryfalanowa RL w intensywności 2%.

Jak widać dalsze zwiększanie stężenia barwnika w kąpeli w bardzo niewielkim stopniu zwiększyło intensywność wybarwienia wyrażoną wartością K/S.

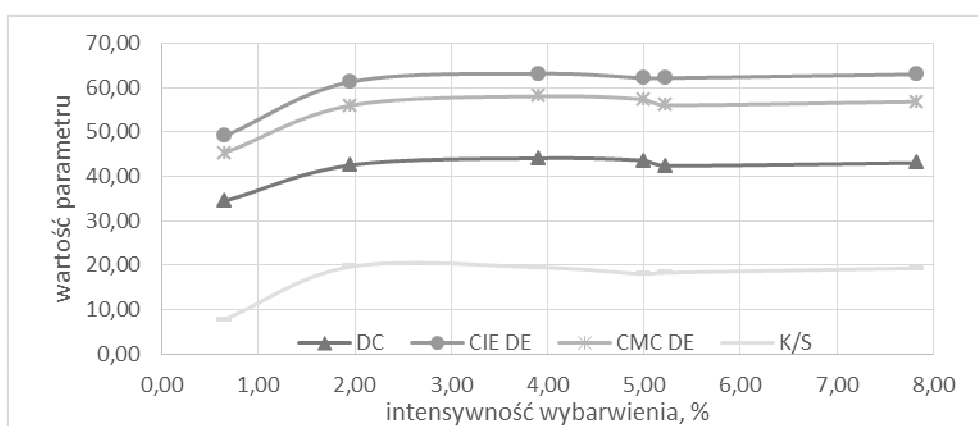
## 6. Wyniki barwienia kationizowanego włókna bawełnianego naturalnymi barwnikami

Tak zmodyfikowane włókno celulozowe w tkaninie poddano próbie barwienia z kąpieli zawierającej różne barwniki naturalne uzyskane dzięki uprzejmości firmy NIG-Nahrungs Ingenieurtechnik GmbH.

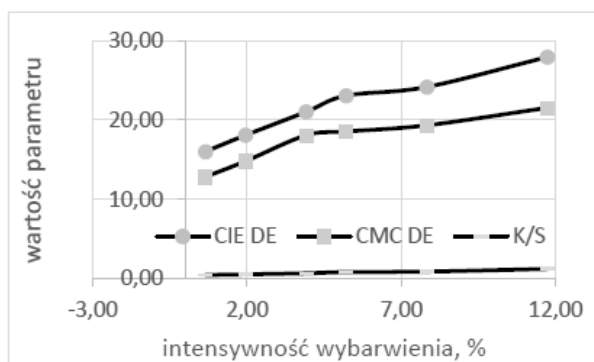
### 6.1. Fustic-Color (Old Fustic Wood)



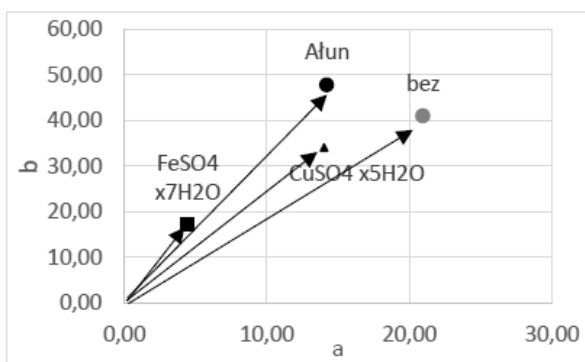
Barwnik naturalny uzyskany jako ekstrakt z drewna Old FUSTIC a jego podstawowe składniki to MORIN i FUSTIN.



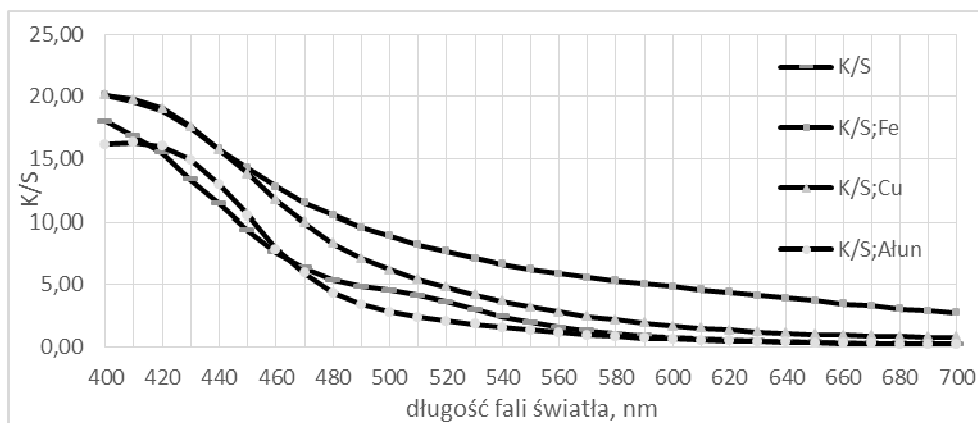
Rys. 4. Zmiana parametrów barwy kationizowanej tkaniny bawełnianej po barwieniu naturalnym barwnikiem Fustic użytym w różnym stężeniu



Rys. 5. Jak na rys. 4. tkanina niekationizowana



Rys. 6. Parametry barwy tkaniny kationizowanej barwionej barwnikiem Fustic i utrwalanej solami metali



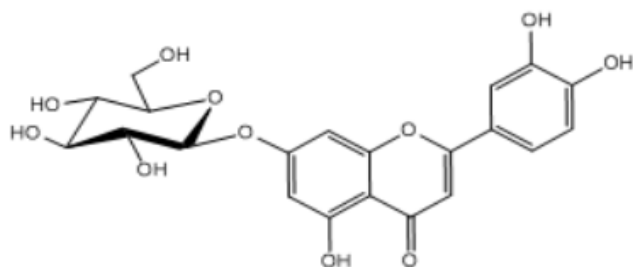
Rys. 7. Zmiana parametrów barwy tkaniny kationizowanej zabarwionej barwnikiem Fustic-Color po zastosowaniu różnych soli metali

Z rys. 4. wynika, że tkanina kationizowana Texaminem ECE w ilości 5% w stosunku do masy włókna (s.d.m.w.) wykazuje „punkt nasycenia” barwnikiem Fustic-Color, podobnie jak Żółcienią Gryfalanową RL już przy stężeniu ok. 2% barwnika w s.d.m.w. Mimo, że parametr różnicy barwy CMC DE z definicji odnosi się do małej różnicy barwy, to w przypadku tych wybarwień, gdzie różnica wyznaczana jest między próbką przed barwieniem i po zabarwieniu z różną ilością barwnika, parametr ten zmienia się podobnie jak całkowita różnica barwy DE. Na ogół przebieg krzywych wyznaczonych za pomocą tych parametrów wygląda podobnie jak krzywa K/S, charakteryzująca intensywność wybarwienia. Na rys. 5. widoczne jest bardzo niewielkie powinowactwo tego barwnika do tkaniny nie kationizowanej. Tak więc w przypadku tego barwnika najprawdopodobniej istnieje istotne oddziaływanie jonowe między cząsteczką barwnika posiadającą tylko grupy hydroksylowe a kationowymi centrami w zmodyfikowanym włóknie bawełny. Stąd uzyskuje się pewien stopień nasycenia włókna barwnikiem.

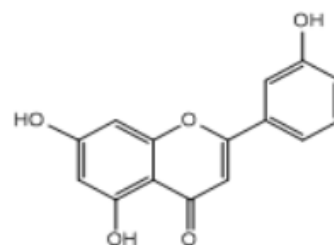
Na rys. 6 i 7. Pokazano zmianę barwy tkaniny kationizowanej barwionej barwnikiem Fustic bez dodatkowej obróbki i po „utrwaleniu” w kąpeli wodnej odpowiednio: siarczanu żelaza, siarczanu miedzi i siarczanu glinowo potasowego – alunu. Fustic jest naturalnym barwnikiem, który praktycznie nie zmienia swojej barwy na tkaninie po obróbce alunem. Pod wpływem jonów miedzi, a szczególnie żelaza odcień barwy, jak widać na rys. 6, nie ulega radykalnej zmianie, ale już nasycenie barwy zmienia się istotnie w kierunku barwy ciemniejszej bardziej achromatycznej mniej żywej. Barwnik Fustic tworzy kompleksy z metalami nie sprzężone z chinonowym układem chromoforowym

## 6.2. Wau-Color (Weld-Rezeda)

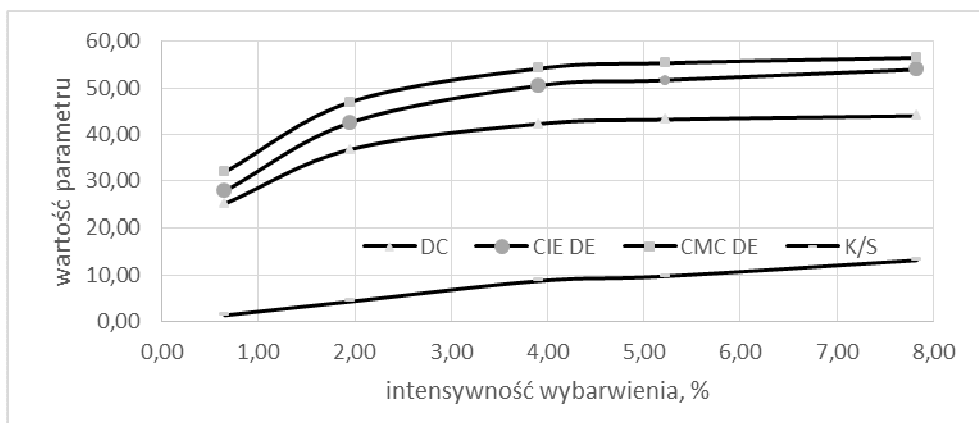
Barwnik naturalny uzyskiwany przez ekstrakcję rośliny o nazwie Rezeda barwierska (Weld) /Reseda luteola/



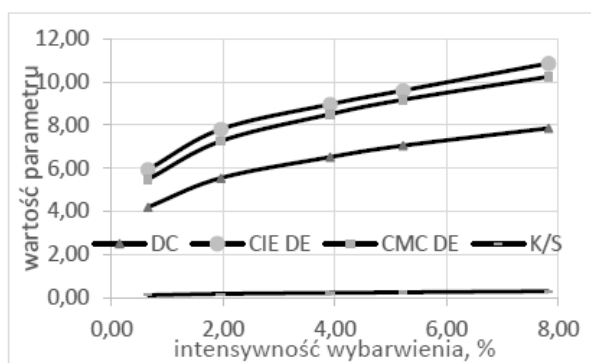
Luteolin-7-O-Glucoside



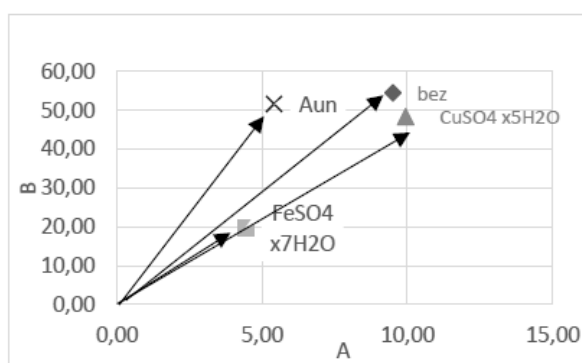
Reseda luteola L. (weld) dye flavonoids,



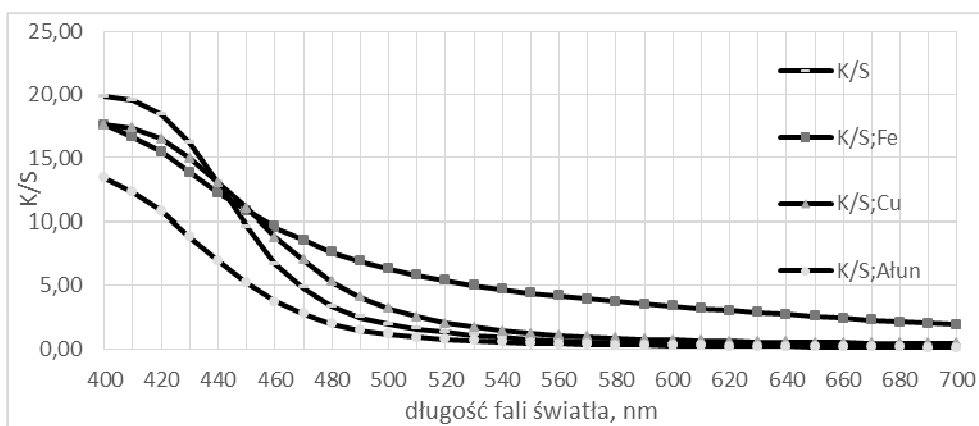
Rys. 8. Zmiana parametrów barwy kationizowanej tkaniny bawełnianej po barwieniu naturalnym barwnikiem Rezeda użytym w różnym stężeniu



Rys. 9. Jak na rys. 8. tkanina niekationizowana



Rys. 10. Parametry barwy tkaniny kationizowanej barwionej Rezedą i utrwalanej solami metali



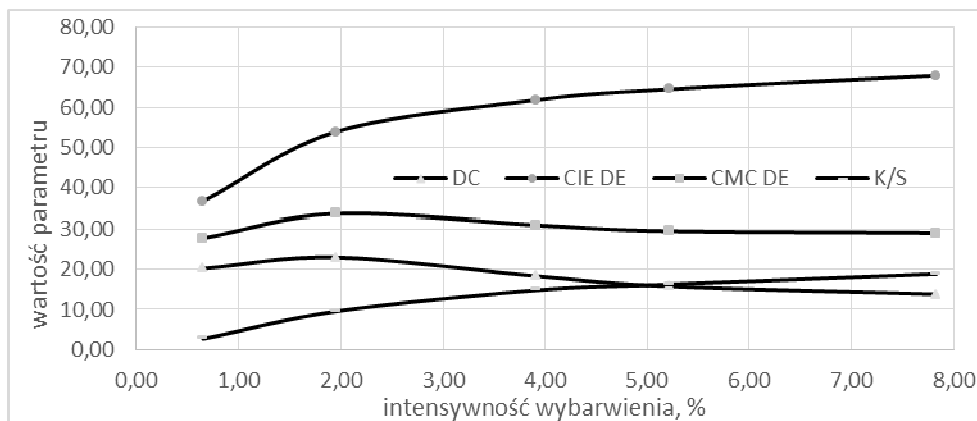
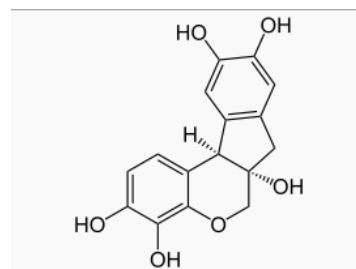
Rys. 11. Zmiana parametrów barwy tkaniny kationizowanej zabarwionej barwnikiem Rezeda po zastosowaniu różnych soli metali

Pomimo podobnej budowy chemicznej do barwnika Fustic, Rezeda posiada mniej grup hydroksylowych w cząsteczce i jak widać z rys. 8 nie wykazuje punktu nasycenia kationizowanego włókna barwnikiem. Krzywa K/S w zakresie stężenia barwnika Rezeda do ok 8% w s.d.m.w. wznosi się liniowo do wartości K/S ok. 13. Nieco inny charakter przyjmują krzywe określające różnice barwy i zmianę nasycenia barwy C wraz ze wzrostem stężenia barwnika w kąpeli. Z rys. 9 wynika, że Rezeda posiada niewielkie powinowactwo do niemodyfikowanego włókna bawełny. Wybarwienie tkaniny kationizowanej po obróbce w kąpeli z ałunem jest nieznacznie mniej intensywne i posiada bardziej żółty odcień w porównaniu do wybarwienia bez obróbki. Kompleks barwnika z żelazem wykazuje najwyższą intensywność, ale nasycenie barwy jest najmniejsze, co świadczy o zmianie w kierunku barwy achromatycznej, mniej żywej.

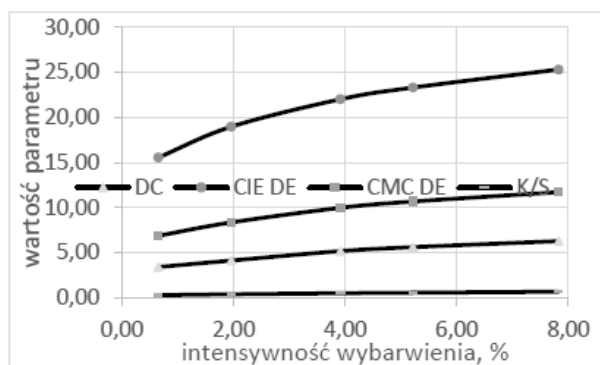


### 6.3. Hema-Color (Campeche Wood)

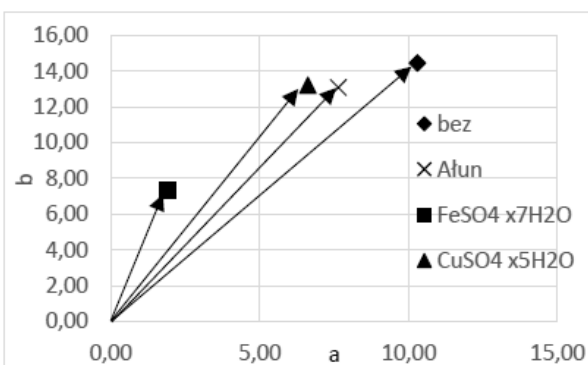
C.I. Natural Black 1 C. I. 75290. Haematoxylin jest produktem pozyskiwanym w wyniku ekstrakcji drewna iglastego drzewa kampezesowego. Barwnik stosowany jest jako znacznik histopatologiczny oraz we włókiennictwie i do barwienia skór. Barwnik nazywany również Palo de Campeche. Tworzy trwałe barwne kompleksy z jonami metali  $Fe^3$  lub  $Al^3$ .



Rys. 12. Zmiana parametrów barwy kationizowanej tkaniny bawełnianej po barwieniu naturalnym barwnikiem Hema użytym w różnym stężeniu

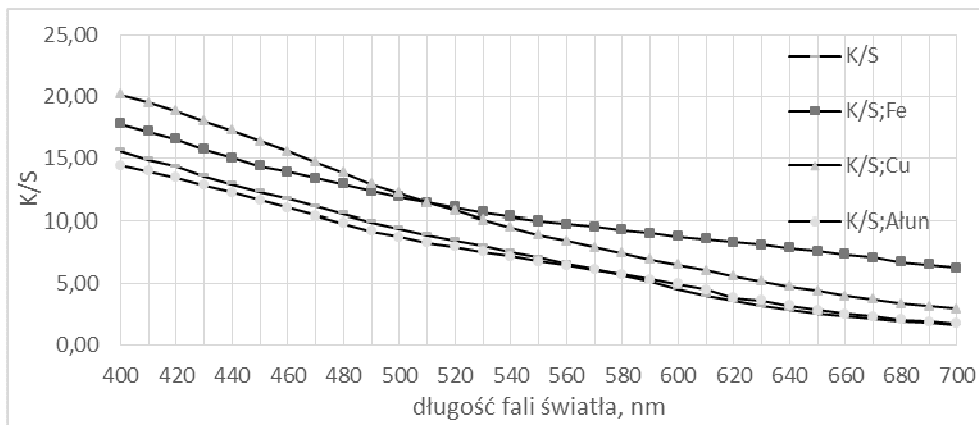


Rys. 13. Jak na rys. 12. tkanina niekationizowana



Rys. 14. Parametry barwy tkaniny kationizowanej barwionej barwnikiem Hema i utrwalanej solami metali

Proces barwienia kationizowanej tkaniny bawełnianej barwnikiem naturalnym Hema, pozwala uzyskać zadowalający efekt zabarwienia włókna przy niespełnieniu 8% ilości barwnika w kąpielach dla którego wartość parametru K/S wynosi około 20 (rys. 20). Charakter krzywej jest zbliżony do tej, wyznaczonej dla barwnika naturalnego Rezedy (rys. 8).

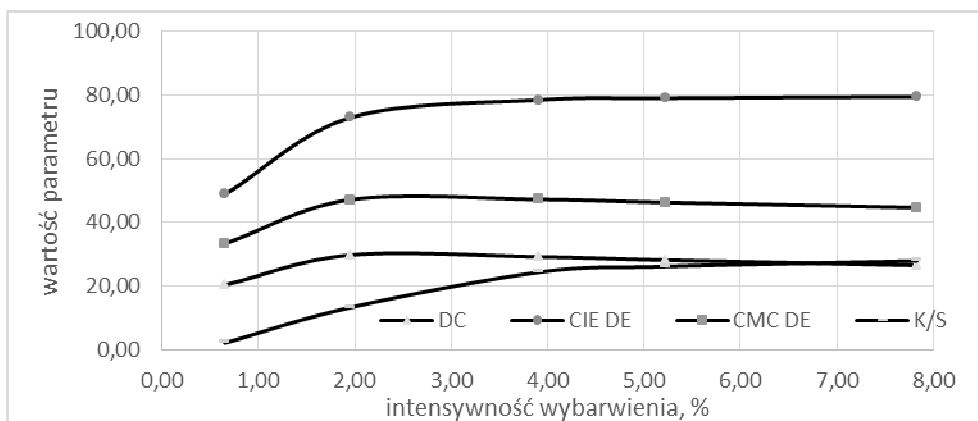
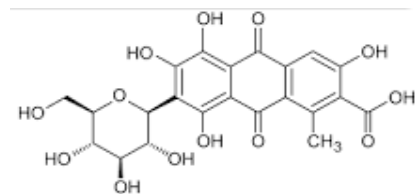


Rys. 15. Zmiana parametrów barwy tkaniny kationizowanej zabarwionej barwnikiem Hema po zastosowaniu różnych soli metali

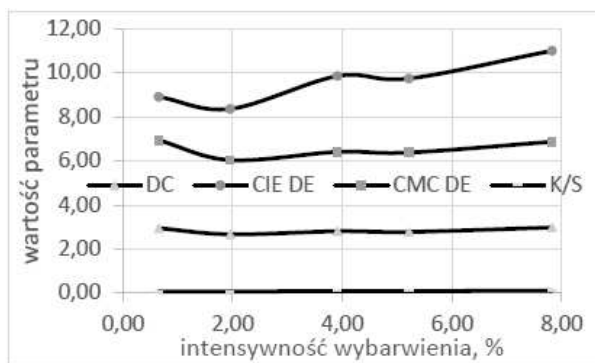
W zakresie zastosowanych stężeń barwnika nie obserwuje się uzyskania punktu nasycenia modyfikowanego włókna barwnikiem. Stężenie barwnika we włóknie zwiększa się w coraz mniejszym stopniu. Jak widać z rys. 12 parametry różnicy barwy zarówno CIE DE jak i CMC DE między próbką zabarwioną z odpowiednio wzrastającą ilością barwnika i próbką niezabarwioną nie są właściwymi do opisywania intensywności wybarwienia.

#### 6.4. Coche-Color (Cochenille Bugs)

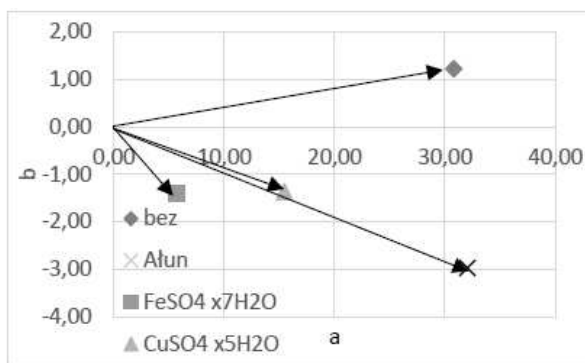
Ekstrakt Koszenilli. Czynnikiem barwiącym jest kwas karminiowy, barwnik naturalny zawierający w cząsteczce grupę karboksylową. Organiczny naturalny związek chemiczny (E120), barwnik ciemnoczerwony pozyskiwany z wysuszonych zmielonych owadów *Coccus cacti* zwanych czerwcami kaktusowymi żyjących na opuncjach w Meksyku. Koszenila na zaprawie cynowej daje bardzo żywe czerwone odcienie.



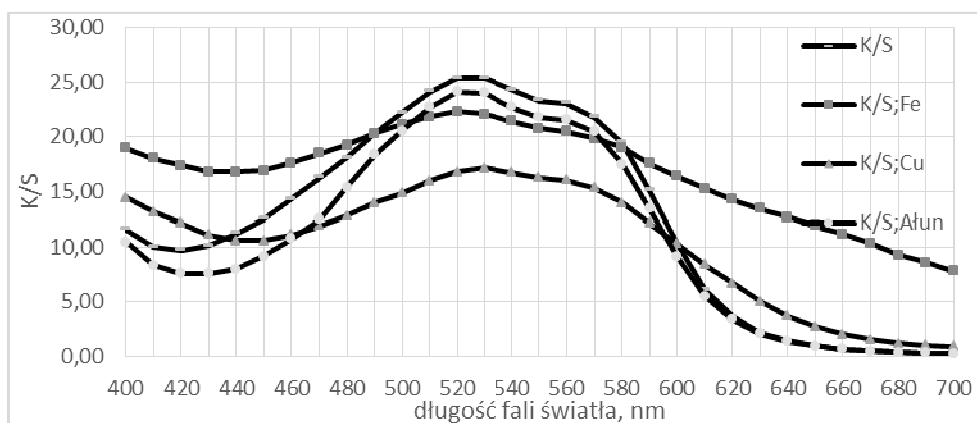
Rys. 16. Zmiana parametrów barwy kationizowanej tkaniny bawełnianej po barwieniu naturalnym barwnikiem Coche użytym w różnym stężeniu



Rys. 17. Jak na rys. 16. tkanina niekationizowana



Rys. 18. Parametry barwy tkaniny kationizowanej barwionej barwnikiem Coche i utrwalonej solami metali



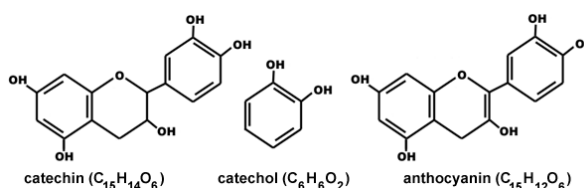
Rys. 19. Zmiana parametrów barwy tkaniny kationizowanej zabarwionej barwnikiem Coche po zastosowaniu różnych soli metali

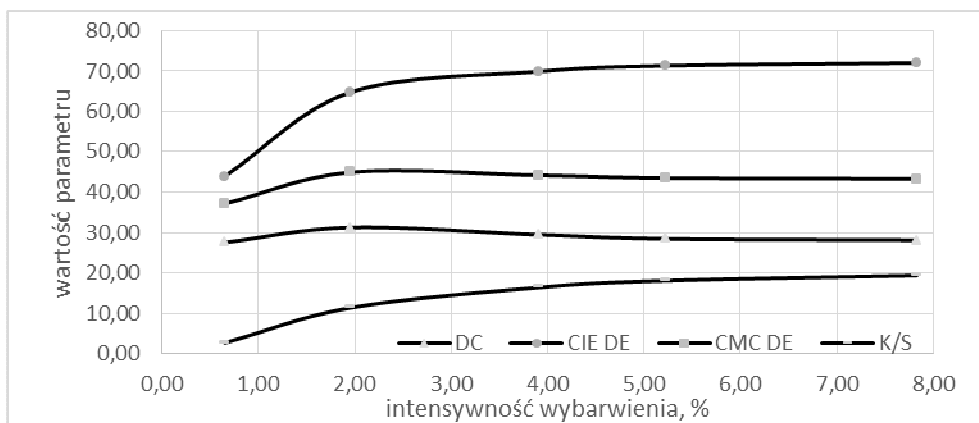
Koszenila jest naturalnym barwnikiem wyróżniającym się żywym czerwonym odcieniem. Z rys. 16 można wnioskować, że stopień nasycenia barwnikiem naturalnym Coche kationizowanego włókna celulozowego uzyskuje się przy ilości 4% barwnika w kąpeli w stosunku do masy włókna. Charakter krzywej  $K/S=f(c\%)$  na rys.16 wskazuje, że jonowy mechanizm barwienia nie jest jedynym, tak jak to ma miejsce w przypadku pokazanej wcześniej Żółcieni Gryfalanowej RL (rys. 3). Począwszy od stężenia 4% krzywa wznosi się nieznacznie, co może świadczyć o niewielkim powinowactwie tego barwnika do kationizowanego włókna. Z rys. 17. wynika, że barwnik nie wykazuje powinowactwa do niemodyfikowanej tkaniny bawełnianej poddanej jedynie procesowi bielenia chemicznego.

Obróbka solami metali wybarwienia uzyskanego na tkaninie kationizowanej, jak pokazano na rys.19 pozwala uzyskać dość żywy odcień przy maksymalnym pochłanianiu światła o długości ok. 520 nm. Tak jak w przypadku każdego z analizowanych powyżej barwników najmniej żywe/czyste wybarwienie uzyskuje się po obróbce w kąpeli wodnej z siarczanem żelaza. Prawdopodobnie duża czystość barwy tych wybarwień jest przyczyną znacznej zmiany odcienia (h) w kierunku odcienia błękitnego w porównaniu do wybarwienia bez obróbki.

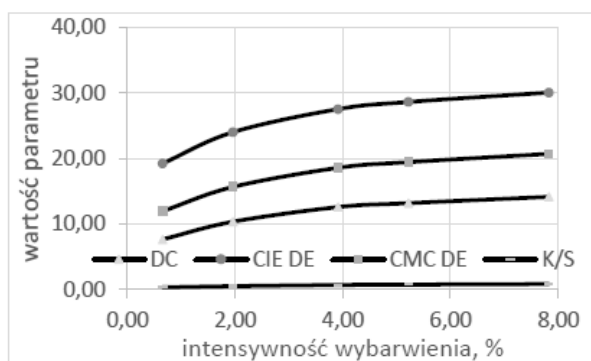
**6.5. Cate-Color (Catechu wood),** Barwnik naturalny pozyskany jako ekstrakt z drewna Catechu (*Acacia Catechu*) Katechu, którego głównym składnikiem barwiącym jest katechina, otrzymuje się przez ekstrakcję barwnika z liści i młodych pędów rośliny.

Może służyć do barwienia bawełny na odcienie brunatne po uprzednim zaprawieniu.

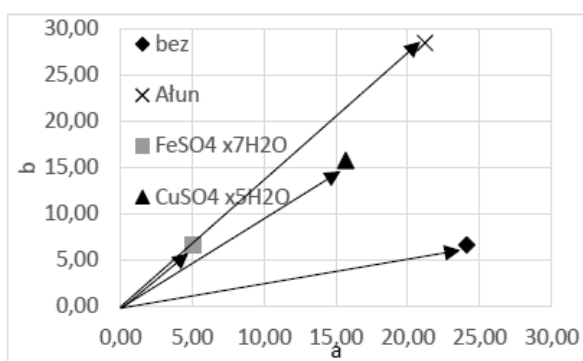




Rys. 20. Zmiana parametrów barwy kationizowanej tkaniny bawełnianej po barwieniu naturalnym barwnikiem Cate użytym w różnym stężeniu



Rys. 21. Jak na rys. 20. tkanina niekationizowanej



Rys. 22. Parametry barwy tkaniny kationizowanej barwionej barwnikiem Cate i utrwalanej solami metali

Cate to naturalny barwnik, pozwalający uzyskać na kationizowanej tkaninie bawełnianej ładne, ciepłe brunaty. Wyczerpanie barwnika z kąpeli jest podobne jak w procesie barwienia włókna barwnikami bezpośrednimi. Już przy zastosowaniu w kąpeli ok 5% barwnika uzyskuje się wybarwienie dla którego wartość K/S jest na poziomie 20, bez utrwalania solami metali. Barwnik Cate na włóknie tworzy kompleksy z solami metali stosowanymi do utrwalania, zmieniając odcień wybarwienia w kierunku barw bardziej żółtych. W przypadku soli żelaza wybarwienie jest zdecydowanie ciemniejsze, mniej nasycone o bardziej achromatycznej barwie.

Jak wspomniano w pkt. 4 barwa uzyskana za pomocą poszczególnych barwników naturalnych oraz właściwości wybarwionego materiału zależą w dużym stopniu od rodzaju zastosowanej zaprawy. Dla przykładu na rys. 23 pokazano uzyskane w IW wybarwienia tkaniny bawełnianej barwnikami **Wau - Color**, **Fustic - Color** i **Coche - Color**, bez utrwalania i utrwalane w kąpeli z alunem, siarczanem miedzi i siarczanem żelaza.



Rys. 23. Różny efekt płowienia wybarwień wykonanych naturalnym barwnikiem – od lewej Wau - Color, Fustic - Color i Coche - Color. Od góry wybarwienie bez utrwalania, utrwalane w kąpeli: z alunem, siarczanem miedzi i siarczanem żelaza

## 7. Podsumowanie

Obecnie barwniki naturalne nie są często stosowane do barwienia wyrobów odzieżowych wykonanych z włókien celulozowych. Łatwiej jest, niektóre z nich wykorzystać do „domowego” barwienia włókien białkowych, do których posiadają ograniczone powinowactwo.

Barwienie bawełny wymaga żmudnego i skomplikowanego procesu „zaprawiania włókna” zwykle solami metali lub taniną. Istotnym ograniczeniem przemysłowego zastosowania naturalnych barwników jest ich wysoka cena w porównaniu do barwników syntetycznych i ograniczona dostępność w ilości stosowanej w przemyśle. Jak przedstawiono w opracowaniu, modyfikacja włókna bawełny odpowiednim związkami kationowymi, reagującymi chemicznie z grupami hydroksylowymi włókna, pozwala zmienić ładunek elektryczny włókna. Prawdopodobnie wybrane barwniki naturalne, posiadające ujemny potencjał w dostatecznie trwały sposób zabarwiają tak zmodyfikowane włókno.

Taki proces barwienia możliwy jest do realizacji w urządzeniach stosowanych obecnie w nowoczesnej barwiarni przemysłowej. Proces ten wymaga optymalizacji pod kątem wydajności i ilości wody stosowanej w procesie obróbki po kationizacji i barwieniu.

Przedstawione wyniki wskazują na możliwość przemysłowego wykorzystania wybranych naturalnych barwników do barwienia wyrobów z włókien bawełny.

## Literatura.

1. Jachniak A., Barwniki naturalne, XV Seminarium Polskich Kolorystów, MIKOŁAJKI 1999 r.
2. Bryant D.A., Frigaard N.U. *Prokaryotic photosynthesis and phototrophy illuminated*. „Trends in microbiology” 11 (14), s. 488–496, listopad.
3. Theodore Brown, John D. Nelson, Kenneth W. Kemp: *Chemistry: the central science*. Upper Saddle River, N.J: Prentice Hall, 2003, s. 958.
4. Stefan Gumiński: *Fizjologia glonów i sinic*. Wrocław: Wydawnictwo Uniwersytetu Wrocławskiego, 1990.
5. Jeremy Mark Berg, John L Tymoczko, Lubert Stryer, Neil D Clarke, Zofia Szweykowska-Kulińska, Artur Jaromowski, Halina Augustyniak: *Biochemia*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2007, s. 327.
6. Singh P., Singh V., V., Waghmare V. N., *Naturally Coloured Cotton*, Cicer Technical Bulletin no. 4. [www.cicr.org.in](http://www.cicr.org.in)
7. Ryser U., et.al. *Identification and localization of suberin in the cell walls of green cotton fibres*. *Protoplasma* 117 (1983), 196-205.
8. Dickerson D., K., Lane E., F., Rodriguez D., F., *Naturally colored cotton: Resistance to changes in colour and durability when refurbished with selected laundry aids*, California Agricultural Technology Institute, October 1999.
9. Margareta Sequin-Frey, *The chemistry of plant and animals Dyes*, J. of Chemical Education 58, 4 (1981), 301-305.
10. Aktek T., Malekul Millat A., K., *Salt free dyeing of cotton fibre – a critical review*, *International Journal of Textile Science* 2017, 6(2), 21-33.
11. Prus S., *Drukowanie kationizowanej bawełny*. XXX Seminarium Polskich Kolorystów, ZAKOPANE 2014 r.
12. Nakpathom M., Samboom B., Narumol N., Mongkholrattanasit R., *Dyeing of cationized cotton with natural colorant from Purple Corncob*, *Jurnal of Natural Fibres* 15,(5), (2018), 668-679.
13. Seong-il Eom, Dong-yoon Shin, Kee-jong Yoon, *Improving the dyeability of natural colorants on cotton by cationization*, *Indian Journal of fibre & Textile Research* 26, (2016), 425-431.
14. Grifoni D., Bacci L., Zipoli G., Albanese L., Sabatini F., *The role of natural dyes in the UV protection of fabrics made of vegetable fibres*, *Dyes and Pigments*, 91 (2011) 279-285.
15. Prus S., Gajdzicki B., *„Zrównoważone” działania w uprawie i chemicznej obróbce bawełny*. XXIX Seminarium Polskich Kolorystów, PIECHOWICE 2013 r.
16. Sen-He Qian, Liang Hong, Miao Xu, Young-Ping Cai, Yi Lin, Jun-Shan Gao, *Cellulose synthesis in coloured cotton*, *Scienceasia* 41, (2015) 180-186.

## Podziękowania

Prezentowane wyniki badań uzyskano w ramach realizacji projektu EUREKA E!10710 UV-SHIELD „Innowacyjne materiały włókiennicze chroniące przed promieniowaniem UV” nr EUREKA/UV-SHIELD/02/2017 dzięki finansowaniu z Narodowego Centrum Badań i Rozwoju.

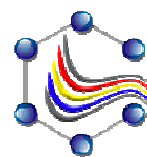
Autorzy pragną podziękować technikom Małgorzacie Jarockiej i Arkadiuszowi Szwegrowi za pomoc w wykonaniu laboratoryjnych prac barwierskich.







Politechnika Łódzka



Magdalena Sobczak

## **Powlekanie wyrobów włókienniczych apreturą antypalną**

Praca końcowa wykonana w Katedrze Włókien Sztucznych Wydziału Technologii Materiałowych i Wzornictwa Tekstyliów Politechniki Łódzkiej w celu uzyskania świadectwa ukończenia studiów podyplomowych



Opiekun pracy:

Dr inż. Edyta Matyjas- Zgondek

Opiekun pracy z ramienia zakładu:

Dr inż. Lucyna Bilińska

Łódź, maj 2019

## Streszczenie

Włókna naturalne oraz syntetyczne są organicznymi polimerami, będącymi związkami łatwopalnymi, co w przypadku pożaru zagraża zdrowiu i życiu człowieka. W pracy omówiono właściwości włókien (naturalnych (bawełna i wełna) oraz syntetycznych (poliester, poliakrylonitryl, poliamid i innych) oraz ich mieszanek w włóknami naturalnymi. Mieszanki włókien charakteryzują się innymi właściwościami palnymi niż poszczególne składniki mieszanek. W celu uniepalniania włókien polimerowych wykończa się je środkami antypalnymi metodami przez powlekanie lub napawanie. Retardery procesu palenia należą do trzech podstawowych grup:

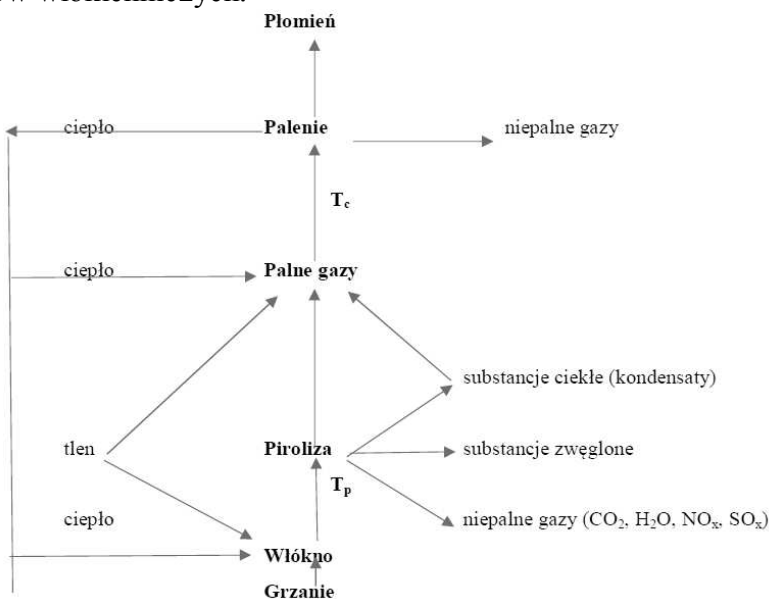
- związki fosforu, związki fosforu z azotem,
- związki antymonu z halogenami organicznymi,
- sole nieorganiczne (np. związki glinu i wapnia).

Każdy rodzaj włókna wymaga zastosowania innego rodzaju środka uniepalniającego. W niniejszej pracy omówiono uniepalnianie wyrobów włókienniczych proekologicznymi metodami przez powlekanie. Scharakteryzowano techniki powlekania przy użyciu szablonów, wałków oraz noży powietrznych i podpartych. Przedstawiono testy i kryteria oceny parametrów i skutków procesów określonych w normie DIN-EN-ISO6941:2015 obowiązującej w Unii Europejskiej.

**Słowa kluczowe:** właściwości palne włókien, retardery procesu palenia, indeks tlenowy w procesie palenia, laboratoryjna powlekarka, sposoby aplikacji środków antypalnych na wyrób włókienniczy.

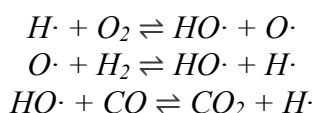
## 1. Wstęp

Wyroby z tworzyw sztucznych oraz tekstylia odgrywają ważną rolę w codziennym życiu ludzi. Zbudowane są w głównej mierze z organicznych polimerów będących związkami palnymi, wydzielającymi w procesie palenia produkty często niebezpieczne dla zdrowia i życia. International Association of Fire and Rescue Services prowadzi badania dotyczące liczby pożarów. W 2013 roku przeprowadziła badania w 57 krajach zamieszkałych przez 3,8 miliarda ludzi (połowa ludzkości naszej planety), które udokumentowały 4,5 miliona pożarów oraz 62 tys. ludzkich zgonów spowodowanych pożarami. W krajach wysoko uprzemysłowionych liczba zgonów w wyniku pożarów wynosi 2,0 (w przeliczeniu na 100 tys. mieszkańców) oraz 6,1 osób zostaje poważnie rannych w przeliczeniu na 100 tys. mieszkańców. Większość zgonów spowodowana jest poprzez wdychanie dymu zawierającego toksyczne gazy głównie tlenek węgla. Oparzenia spowodowane są wysoką temperaturą wywołaną przez pożar [1-2]. Na podstawie badań wykonanych w Wielkiej Brytanii stwierdzono, że większość pożarów pojawia się w domu obejmując wyściełane meble, łóżka, bieliznę nocną. Niektórym pożarom można zapobiec stosując antypalne wyroby włókiennicze. W celu zrozumienia działania środków antypalnych na rys. 1 przedstawiono cykl palenia się wyrobów włókienniczych.



Rys. 1. Cykl spalania włókien [1]

Palenie jest egzotermicznym procesem. Do jego rozpoczęcia potrzebne są takie czynniki jak temperatura, tlen oraz substancje organiczne. Podczas ogrzewania wyrobu włókienniczego w obecności tlenu, temperatura włókna rośnie, w efekcie czego następują zmiany w strukturze włókna. Włókna ulegają rozkładowi na niepalne gazy: dwutlenek węgla, parę wodną, tlenki azotu i siarki, gazy palne (tlenek węgla, wodór oraz wiele innych palnych związków organicznych), substancje zwęglone oraz smołę. Z dalszym wzrostem temperatury smoła ulega dalszemu rozkładowi na substancje palne i niepalne. Po osiągnięciu temperatury zapłonu następuje spalanie się gazów z wydzielaniem dużych ilości ciepła oraz pojawia się płomień. Wydzielające się ciepło powoduje wzrost pirolizy włókien. Reakcje spalania są reakcjami rodnikowymi (schemat 2).



Schemat 2. Reakcje rodnikowe zachodzące w procesach palenia włókien [3-4]

## 2. Właściwości palne włókien

Właściwości palne włókien zależą od ich budowy chemicznej. Pod względem palności włókna zostały podzielone na szereg klas. Każdy rodzaj włókna charakteryzuje się inną wartością indeksu tlenowego LOI (Limited Oxygen Index), przy którym zachodzi proces palenia, temperaturą palenia oraz samozapłonu. LOI jest definiowana jako zawartość tlenu w mieszaninie z innymi gazami np. z azotem. Wartość LOI wyraża się wzorem:

$$LOI = \frac{O_2}{O_2 + N_2} \times 100$$

Jeżeli zawartość tlenu w gazach wynosi 20%, co odpowiada wartości LOI=20, to wszystkie tekstylia z mniejszą wartością LOI będą się łatwo paliły. Tekstylia posiadające wyższe wartości współczynnika LOI nie będą się palić. W powietrzu nie będą się palić włókna o LOI powyżej 20,946, co jest zgodne ze składem powietrza (azot 78,084%, tlen 20,946 %, argon 0,934%, dwutlenek węgla 0,036%). W tabeli 1 przedstawiono wartości LOI, temperatury mięknięcia, temperatury zapłonu oraz temperatury samozapłonu różnego rodzaju włókien.

Tabela 1. Charakterystyka różnego rodzaju włókien pod względem palności [5]

Rodzaj włókna	Wartość LOI	Temp topnienia	Temp zapłonu	Temp samozapłonu	Określenie palności
akrylowe bawełna wiskoza polipropylen	18,2 18,4 18,6 19,0	215-255 145	250 350-370	515 400 390-410	Łatwo się zapalają, palą się gwałtownie
poliester poliamid 6 i 66	20-21 20-21,5	250 215	390 420	508 450	Palą się, ale nie gwałtownie
welna	25		325	590	Oporna na palenie
modyfikowany akryl	29-30	-	-	-	Opóźniacze procesu paleniu
Meta- aramidowe Para aramidowe	28-31 29-31	- -	- -	- -	
Włókna szklane, ceramiczne	100	-	-	-	Nie palą się, tylko topią
Kynol (fenol -	30-34	-	-	-	

formaldehydowe)					
Kermel (włókno poli- aramido- imidowe)	32	-	-	-	Opóźniacze procesu palenia, nawet przy silnej wentylacji
Poliimidowe	36-38	-	-	-	
częściowo utlenione PAN,PREOX,PANOX	45-55				
Polytetrafluoro etyle- nowe (PTFE)	98	-	-	-	
		-	-	-	

**Włókna akrylowe** w procesie palenia potrzebują niewielkie stosunkowo ilości tlenu. Kaloryczność włókien akrylowych jest praktycznie taka sama jak oleju. Termiczny rozkład zaczyna się powyżej temperatury 250<sup>0</sup>C z wydzieleniem lotnych produktów. Temperatura zapłonu jest bardzo zbliżona do temperatury topnienia, dlatego też włókna akrylowe bardzo szybko zapalają się.

**Naturalne włókna bawełniane** nie posiadają temperatury topnienia. Rozkład zaczyna się w temperaturze 200<sup>0</sup>C z wydzielaniem dużych ilości palnych gazów. W temperaturze 350<sup>0</sup>C proces pirolizy bardzo przyspiesza i w temperaturze 400<sup>0</sup>C następuje samozapłon, w którym ogień może osiągnąć temperaturę około 880<sup>0</sup>C. Ogień bardzo szybko się rozprzestrzenia w obecności wystarczającej ilości tlenu. Proces spalania bawełny generuje zawsze więcej ciepła niż jest potrzebne do spalania (egzotermiczny proces) [6].

**Włókna poliestrowe i poliamidowe** pod względem procesu palenia są bardzo podobne do siebie. Włókna charakteryzują się relatywnie dużą różnicą dotyczącą temperatury topnienia i zapłonu. Ta duża różnica temperatur w literaturze określana jest jako wewnętrzny retarder. Oba włókna podczas palenia mają tendencję do kurczenia się przez co materiał jak gdyby się ochładzał. Topienie się polimeru opóźnia proces zapłonu. Stopiony polimer może kapać co powoduje rozszerzanie się zasięgu ognia. Sytuacja ulega komplikacji w przypadku wykończenia chemicznych wyrobów z włókien poliestrowych lub poliamidowych. Tego typu wykończenia wpływają na temperaturę topnienia i sam proces palenia, bardzo często mogą prowadzić do obniżenia LOI oraz temperatury zapłonu.

**Włókna polipropylenowe**, ze względu na dużą różnicę pomiędzy temperaturą topnienia i temperaturą zapłonu oraz termoplastyczną naturę są relatywnie trudnopalne. Proces pirolizy w obecności tlenu zaczyna się w temperaturze powyżej temperatury topnienia. Włókna polipropylenowe prawie zawsze bardzo łatwo palą się w mieszankach z włóknami bawełnianymi i poliakrylonitrylowymi.

**Mieszanki włókien bawełnianych i poliestrowych** stosunkowo bardzo łatwo się zapalają. Opóźniające działanie włókien poliestrowych jest ograniczone.

**Włókna wełniane** charakteryzują się dobrymi właściwościami antypalnymi, co wynika z danych przedstawionych w tabeli 1. Jednakże, pionowe testy dotyczące odporności na ogień wykazują, że również w tym przypadku należy stosować środki zapobiegające paleniu. Oprócz chemicznej budowy włókien, na zwiększenie odporności na palenie się wełny wpływa struktura włókien, gramatura oraz do jakich wyrobów się ich używa. Przykładem mogą być zasłony wełniane, które stwarzają większe ryzyko pożaru niż dywany lub pokrycia foteli. Grube, upakowane ściśle wyroby z wełny np. kapelusze palą się znacznie wolniej niż wyroby o luźnej konstrukcji.

**Włókna termoplastyczne**, zbudowane z wielu warstw kompozytów charakteryzują się lepszymi właściwościami palnymi niż wyroby jednowarstwowe. Kompozyty łatwiej się palą niż wynika to z charakteru poszczególnych komponentów. Dużą rolę odgrywa również sposób użytkowania wyrobu np. pozycja pozioma czy pionowa, warunki w jakich jest użytkowany dany przedmiot,

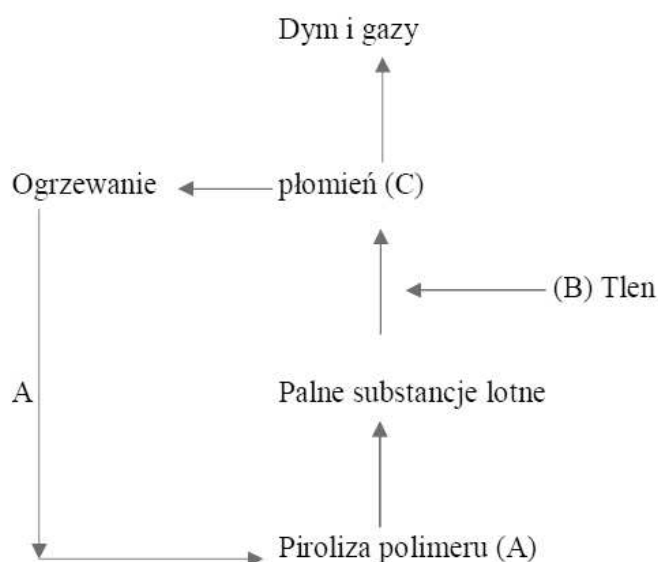
temperatura i wilgotność.

### 3. Rola środków zapobiegających paleniu

Środki zapobiegające paleniu przerywają lub ograniczają cykl procesu palenia przeciwdziałając tym samym procesowi rozprzestrzeniania się ognia lub zmniejszając jego intensywność. Działanie środków zapobiegających paleniu jest następujące:

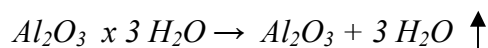
- redukują ciepło poniżej temperatury podtrzymującej proces palenia
- modyfikują proces pirolizy polimerów redukując ilość substancji lotnych przy większej ilości substancji zwęglonych będących barierą pomiędzy polimerem a ogniem (A),
- izolują płomień od dostępu tlenu (powietrza) (B),
- uwalniają atomy chloru lub bromu podczas ogrzewania do temperatury bliskiej zapłonu. W szczególności związki bromopochodne są bardzo efektywnymi inhibitorami ognia (C),
- zmniejszają ciepło płynące w głąb polimeru zapobiegając w ten sposób dalszej pirolizie,
- tworzą barierę np. z substancji zwęglonych lub też puchnącego powlekania, kiedy to wyrób jest zagrożony ogniem (D).

Działanie poszczególnych substancji przedstawiono na rys. 2.

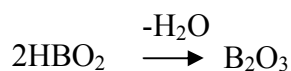
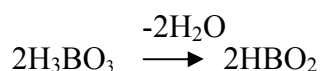


Rys. 2. Sposoby działania substancji zapobiegających paleniu [7-8]

Jedną z metod zapobiegającą procesowi palenia jest zastosowanie materiałów rozpadających się z pobraniem dużych ilości ciepła (reakcje endotermiczne).

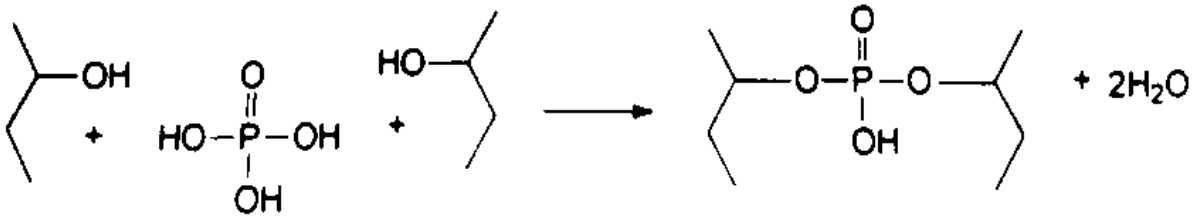


Drugim rozwiązaniem jest zastosowanie materiałów izolujących powierzchnię wokół włókna w temperaturze poniżej temperatury pirolizy. Do tego typu związków można zaliczyć kwas borowy i hydraty jego soli. Podczas ogrzewania związki te rozkładają się, dając szklaną powierzchnię na wyrobie włókienniczym.



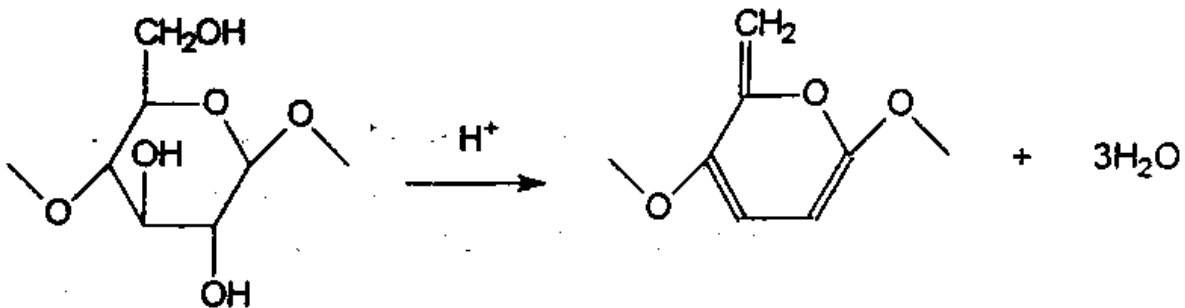
Trzecim sposobem w celu ograniczenia procesu palenia jest wpływ na proces pirolizy zmniejsza-

jący ilość lotnych gazów, a zwiększający ilość produktów zwęglonych. Retardery tego typu są związkami fosforowymi, wytwarzające w wyższej temperaturze kwas fosforowy reagujący z grupami hydroksylowymi polimeru w efekcie czego wydziela się w trakcie pirolizy mniej produktów łatwopalnych. Sieciowanie polimerów np. celulozy za pomocą kwasu fosforowego przedstawiono na rys. 3.



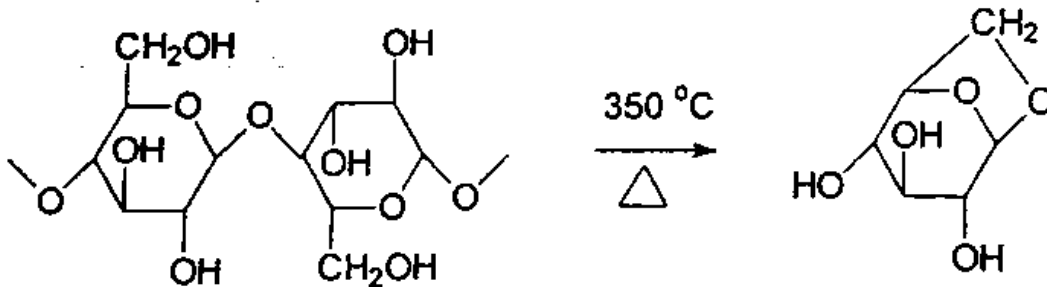
Rys. 3. Sieciowanie celulozy za pomocą kwasu fosforowego

Jednakże to nie jedyne wytłumaczenie tego problemu. W pierwszym stadium reakcji następuje estryfikacja grupy hydroksylowej np. przy atomie węgla C<sub>6</sub> [9]. Ester kwasu fosforowego katalizuje proces dehydratacji (rys. 4).

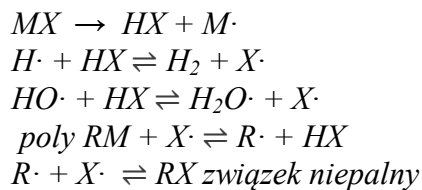


Rys. 4. Dehydratacja celulozy w obecności mocnych kwasów

W efekcie przeszkadza to powstawaniu lewoglukozy powstającego podczas pirolizy będącego prekursorem łatwopalnych gazów.



Następnym ograniczeniem palności związków organicznych jest zastosowanie halogeno-pochodnych interferencyjnych z wolnymi rodnikami [4,10]. Działają one w fazie gazowej:



Mniej reaktywne rodniki halogenowe efektywnie redukują ciepło wytwarzane w cyklu palenia tworząc związki niepalne oraz zmniejszają zawartość tlenu w gazach.



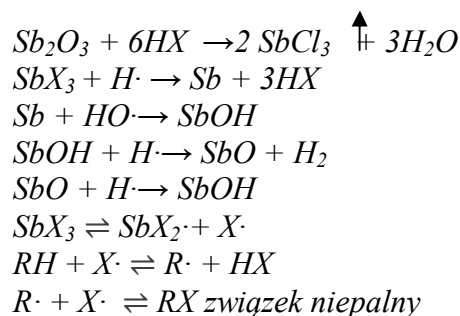
#### 4. Klasyfikacja związków ograniczających palenie

Najważniejsze komercyjne opóźniacze procesu palenia można sklasyfikować w trzech kategoriach:

- opóźniacze palenia bazujące na związkach fosforowych (mechanizm w fazie stałej)
- synergiczne retardery procesu palenia (związki azotu ze związkami fosforowymi). Związki azotu w niewielkim stopniu zapobiegają paleniu. W mieszaninie ze związkami fosforowymi są bardzo dobrymi opóźniaczami procesu palenia. Drugą parę stanowią związki antymonu z halogenami.
- związki boru, trójhydrat glinu, węglan wapnia swoje opóźniające działanie w procesach palenia wykazują poprzez efekt fizyczny i chemiczny (rozkład).

Organiczne związki azotu pozwalają kontrolować pH podczas sieciowania kwasem fosforowym. Atomy azotu są protonowane, redukując w ten sposób ilość dostępnego kwasu. Jeśli pH jest zbyt niskie celuloza ulega hydrolizie zamiast sieciowaniu. W przypadku, gdy pH jest zbyt wysokie, sieciowanie nie zachodzi. Organiczny związek azotu tworzy amid kwasu fosforanowego, który także katalizuje dehydratację i karbonizację celulozy.

Synergiczny efekt tlenu antymonu z halogenami związany jest trichloroantymonem będącym zmiataczem wolnych rodników w bardzo szerokim zakresie temperatur 245<sup>0</sup>C -565<sup>0</sup>C. Reakcje zachodzące w tym procesie przedstawiono poniżej [4]:



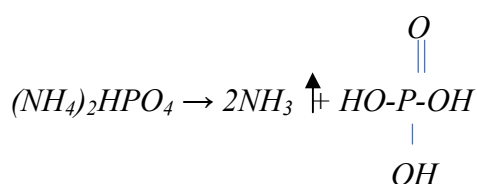
W tabeli 2 przedstawiono kombinacje synergicznych płomieniowych retarderów.

**Tabela 2.** Synergiczne kombinacje płomieniowych retarderów

Kombinacje	Stosowanie	Aktywne pierwotne komponenty
P/N	celuloza	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> / P-amidy
Halogen (x) / Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	włókna syntetyczne, PAN, PP, PA	SbOX → SbX <sub>3</sub>
P/ halogen (X)	PP, PET, PAN, PA	POX <sub>3</sub> , PX <sub>3</sub>
Halogen/ generator wolnych rodników	włókna syntetyczne, PET, CT (trójoctan celulozy), CA (octan celulozy)	halogenowe polimery

##### 4.1. Związki ograniczające palenie stosowane do włókien celulozowych

Termiczny rozkład włókien celulozowych (bawełna, wiskoza, len itp.) prowadzi do depolimeryzacji włókien z utworzeniem łatwopalnego związku lewoglukozy. Związki utrudniające procesy powstawania lewoglukozy stosuje się jako opóźniacze procesu palenia tych włókien. Głównie są to związki sieciujące włókna celulozowe poprzez estryfikację. Do takich związków należy diamonowy fosforan (V), generujący w wysokiej temperaturze kwas fosforowy zgodnie z reakcją:



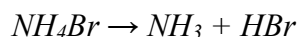
Kwas fosforowy redukuje ilości lewoglukozy, katalizuje dehydratację i karbonizację celulozy.

Karbonizacja celulozy jest podobna do procesu karbonizacji wełny za pomocą kwasu siarkowego. Karbonizacja cząsteczki celulozy  $(C_6H_{10}O_5)_n$  prowadzi do powstawania  $6n$  atomów węgla i  $5n$  cząsteczek wody. Tworzący się węgiel jest znacznie mniej podatny na proces palenia. Stężenie kwasu fosforowego jest decydujące w pierwszym etapie procesu palenia. Stosowanie samego kwasu fosforowego nie jest wystarczające. Obecność związków azotu powoduje efekt synergii zwiększając tym samym zdolność ograniczenia procesu palenia włókien celulozowych. Wielkości te wynoszą: fosfor około 2%, azot 1% w stosunku do masy włókna. Jednakże, minimalna ilość tych pierwiastków zależy od budowy włókna oraz wymagań określających odpowiednią klasę palności w zależności od przeznaczenia wyrobu.

#### **4.2. Nietrwałe związki ograniczające proces palenia włókien celulozowych**

Do nietrwałych związków ograniczających proces palenia włókien celulozowych należą nieorganiczne sole. Związki te są nieodporne na działanie wody, deszczu, potu. Do takich związków należą boraks zmieszany z monoamidem soli amonowej kwasu siarkowego.

Mieszanina kwasu borowego i boraksu są w dalszym ciągu stosowane w ilościach około 10% w stosunku do masy włókna. W produktach komercyjnych w dalszym ciągu stosuje się sole amonowe kwasu fosforowego, siarkowego i bromowodorowego. Podczas ogrzewania tych związków wydziela się amoniak i odpowiedni kwas.



Ilość soli amonowych kwasu fosforowego i siarkowego zapobiegająca procesowi palenia powinna wynosić około 15%, co zapewnia nie tylko sieciowanie polimeru, ale także dehydratację celulozy i dekarboksylację powodującą zmniejszenie tworzenia się łatwopalnych półproduktów. nierozpuszczalne w wodzie polimery amoniaku i kwasu fosforowego stosowane są w procesach powlekania i drukowania wraz ze środkami wiążącymi.

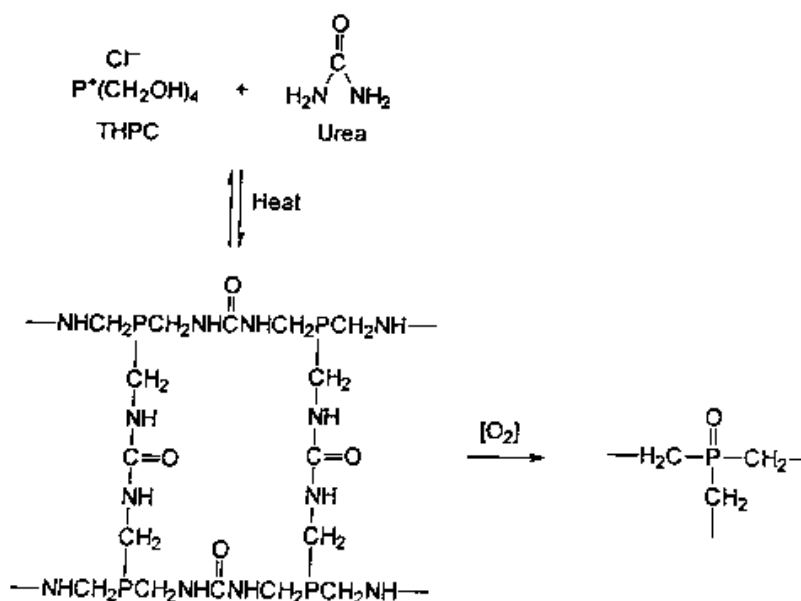
Bromek amonu jest stosowany w ilości około 10% w stosunku do masy włókna i jest efektywny w fazie gazowej.

#### **4.3. Trwałe związki ograniczające proces palenia włókien celulozowych**

Wyżej wymienione nieorganiczne związki bardzo dobrze ograniczają procesy palenia, jednak są nieodporne na działanie czynników wodnych. Dlatego też stosowane są związki trwałe, które są odporne na wodę. Związki te bazują na pochodnych fosforanu i azotu. Dodatkowo związki te chemicznie (analogicznie jak barwniki reaktywne) wiążą się z grupami hydroksylowymi celulozy powodując sieciowanie włókna. Powszechnie stosowane są w środkach przeznaczonych do powlekania wyrobów celulozowych. Półproduktem do ich syntezy jest chlorek tetrahydroksymetylofosfoniowy (THPC) [11].



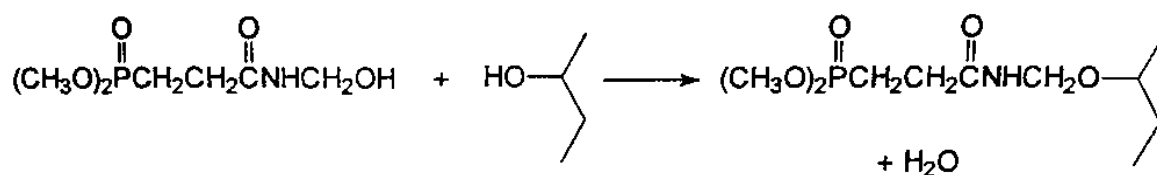
THPC reaguje z amoniakiem do nierozpuszczalnej formy na włóknach celulozowych w procesach napawania i dogrzewania.



Dodatkowo związek ten łączy się z celulozą. Wadą procesu jest silne usztywnienie włókien celulozowych.

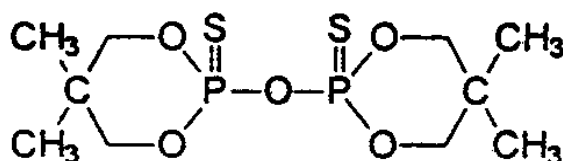
Końcowa faza procesu to utlenianie za pomocą wody utlenionej do fosforu pięciowartościowego. Otrzymany produkt zapobiega procesom palenia. W gotowych pastach do powlekania zawartość THPC wynosi ok 25%, amoniaku 15%, zaś ilość wprowadzanego na włókno fosforu wynosi 3,5-4,5%. Antypalne wykończenia z użyciem THPC są bardzo efektywne. Ze względu na usztywnianie włókien stosowane są razem ze zmiękczacami. Jedyną wadą jest wydzielanie się formaldehydu podczas sieciowania. Dlatego też został opracowany sposób przedstawiony na schemacie, w którym ostrożnie ogrzewa się THPC z mocznikiem. Otrzymany prekondensat jest nanoszony na włókno i suszony do zawartości wody ok 15%, a następnie poddany działaniu amoniaku. Niektóre barwniki bezpośrednie i reaktywne nie są odporne na działanie THPC. Związek THPC reaguje z grupami hydroksylowymi zmieniając odcień wybarwień. Dlatego też do barwienia powinno się stosować barwniki kadziowe.

Komersyjne związki ograniczające proces palenia zawierają także N-metylo-dimetylofosforopropionamid otrzymywany przez kondensację trimetylomelaniny z kwasem fosforowym. Stosuje się go w ilościach 20-30% w stosunku do masy włókna. W podwyższonej temperaturze kondensuje on z grupami hydroksylowymi celulozy.



N-metylo-dimetylofosforopropionamid jako środek ograniczający palenie charakteryzuje się wysokimi odpornościami na pranie, mniejszym usztywnieniem wyrobu, mniejszą zdolnością do reakcji z barwnikami, krótszym czasem gaszenia i mniejszym rozprzestrzenianiem się ognia. Podczas użytkowania wydziela się w mniejszym stopniu formaldehyd.

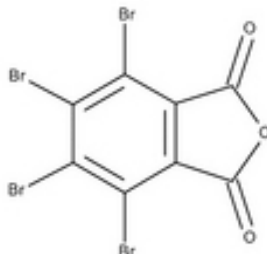
Dla jedwabiu naturalnego zaleca się stosowanie środków antypalnych zawierających związek alkildioxyfosforodisulfit o wzorze:



#### 4.4. Retardery palenia do wełny

Wełna stosunkowo trudno ulega procesowi palenia. Retardery palenia stosuje się w celu uzyskania wybitnych odporności antypalnych. Tego typu produkty są pochodnymi heksafluorocyrcoknianami lub tytanianami i aplikowane przez wyczerpywanie z kąpeli przy pH 2-3. Związki te, w tych warunkach, tworzą kompleksy i są wyczerpywane jak barwniki anionowe. Związki cyrkonu i tytanu katalizując proces, powodują zwęglanie się wełny. Wełna ze związkami cyrkonu i tytanu wykorzystywana jest do produkcji niepalnych materiałów.

Inna grupa wełnianych materiałów niepalnych bazuje na środku jakim jest bezwodnik tetrabromoftalowy o wzorze [4]:



Bezwodnik tetrabromoftalowy podczas aplikacji w środowisku kwaśnym ulega hydrolizie do kwasu tetra bromoftalowego. Stosuje się go w ilości około 10% w stosunku do masy wyjściowego materiału. Produkt jest odporny na pranie w zimnej wodzie przy pH neutralnym oraz tzw. suchym czyszczeniu. Jednakże podczas procesów palenia materiały mogą wydzielać substancje kancerogenne-polibromodioksyny.

#### 4.5. Opóźniacze procesu palenia do włókien poliestrowych

Trudnopalne wyroby z włókien poliestrowych wytwarzane są na trzy sposoby:

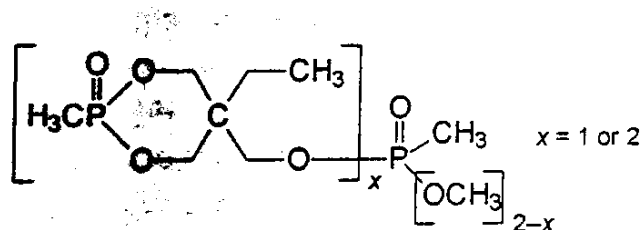
- dodawanie do stopionego polimeru przed jego wysnuciem odpowiedniego retardera palenia,
- dodatek do wyrobu z włókien poliestrowych innego włókna poliestrowego z retarderem. Wyrób składa się z kopolimerów, w którym jednym ze składników jest polimer niepalny,
- końcowe niepalnianie wyrobu włókienniczego metodą przez powlekanie, napawanie lub wyczerpywanie.

Jako opóźniacz procesu palenia bardzo użyteczny i powszechnie stosowany jest ester kwasu fosforowego tj. tribromopropylofosforan, powszechnie nazywany jako „Tris”.

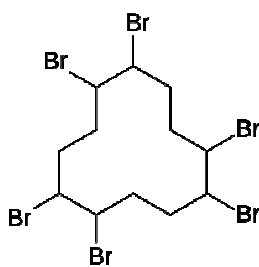
Jest on związkiem wszechstronnym, a jednocześnie bardzo skutecznym. Stosuje się go na gotowy wyrób przez napawanie, wyczerpywanie czy też powlekanie. Mimo, że w metodach wyczerpywania charakteryzuje się niewielkim powinowactwem do włókien poliestrowych, to wyroby odznaczają się dobrymi odpornościami na procesy palenia.

„Tris” jest uważany za związek potencjalnie kancerogeny. Pod tą nazwą sprzedawane są również estry tj. pochodne mono i dibromo produktu oraz ich mieszaniny. Aktualnie wszystko co się nazywa „Tris” jest uważane jako związki kancerogenne [4,12,13].

Obecnie dominującym produktem dla włókien poliestrowych jest mieszanina cyklicznych fosforanów o wzorze :



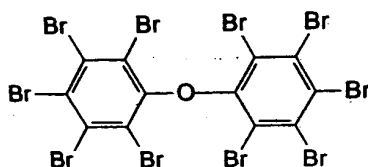
Związek ten charakteryzuje się właściwościami antypalnymi dla różnego rodzaju włókien poliestrowych przy zastosowaniu go w ilości 3-4%. Właściwości antypalne dla wyrobów z włókien poliestrowych posiadają związki organiczne charakteryzujące się dużą zawartością bromu w cząsteczce. Jednym z tego typu związków jest hexabromocyklododekan o wzorze:



W celu osiągnięcia wysokich właściwości antypalnych wyrób z poliestru napawa się 8% zawiesiną związku, a następnie ogrzewa się do temperatury 190<sup>0</sup>C. Związek ten tworzy na powierzchni włókna rodzaj antypalnego filmu. Włókna poliestrowe w procesie palenia pod wpływem wysokiej temperatury ulegają stopieniu. Większość wyrobów z włókien poliestrowych spełnia wymogi tzw. pionowych testów antypalnych.

#### 4.6. Opóźniacze procesu palenia do włókien poliamidowych

Do wytworzenia niepalnych wyrobów z włókien poliamidowych stosuje się głównie dwie metody. Do stopionego polimeru dodaje się środek antypalny lub też aplikuje się środek antypalny na gotowy wyrób. Jako środki antypalne stosuje się związki fosforu i bromu. Dla wyrobów z włókien poliamidowych stosowany jest również produkt obniżający temperaturę topnienia tych włókien do 50<sup>0</sup>C, to jest poniżej temperatury zapłonu tych włókien. Związek ten otrzymuje się kondensując tiomocznik, mocznik i formaldehyd. Dla dywanów środkami antypalnymi jest mieszanina tritlenku antymonu z dekabromodifenylotlenkiem o wzorach przedstawionych poniżej.



Decabromodiphenyl oxide  
(DBDPO)

#### 4.7. Opóźniacze procesu palenia do pozostałych włókien

Niepalne włókna akrylowe otrzymuje się przez zmieszanie monomerów zawierających w cząsteczce atomy chloru. Tego typu modyfikowane włókna akrylowe charakteryzują się dobrymi właściwościami użytkowymi oraz wybitnymi właściwościami antypalnymi.

Modyfikowane w podobny sposób włókna poliestrowe, używane do produkcji zasłon i innych materiałów dekoracyjnych, bardzo trudno się barwią, co wpływa na estetykę tych wyrobów.

Niepalne włókna polipropylenowe otrzymuje się dodając do stopionego polimeru duże ilości związków bromu i fosforu, co wpływa w istotny sposób na właściwości tych włókien. Włókna te stosowane są do produkcji dywanów. Spód dywanów powleczony jest antypalną pastą zawierającą związki fosforu, chloru, bromu, fluoru oraz trójtlenek antymonu.

Włókna m-aramidowe (Nomex) charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami antypalnymi, ze względu na ich bardzo wysoką temperaturę rozkładu. W celu zwiększenia antypalności tych włókien stosuje się mieszaniny halogenowych związków fosforu aplikowanych metodami wyciągowymi. Nomex i inne włókna tj. Kevlar, PBI (polybenzimidowe) oraz modyfikowane ~~włókna~~ związkami antypalnymi włókna poliestrowe znalazły zastosowanie do wykończenia antypalnych wyrobów m.in. antypalnych ubrań.

Włókna szklane i ceramiczne, jako włókna niepalne, są włączane do tekstyliów antypalnych jako koce antypalne, wyroby dla wojska itp.

#### 4.8. Opóźniacze procesu palenia do mieszanek włókien

Mieszanki naturalnych włókien z syntetycznymi zwykle są mniej odporne na procesy palenia niż każde z tych komponentów osobno. Naturalne włókna podczas procesu palenia wydzielają duże ilości części zwęglonych podczas gdy włókna syntetyczne często topią się oraz kapią podczas

palenia. Naturalne włókna często pełnią rolę knota w świecy dla włókien syntetycznych, dlatego te włókna bardzo łatwo się palą. Wartość współczynnika LOI dla bawełny wynosi 18-19, poliestru 20-21, natomiast mieszanki 50/50 LOI wynosi 18. Na przykład modyfikowane włókno akrylowe LOI 33, zmieszane z bawełną w proporcji 40/60 charakteryzuje się wartością LOI ok 35. Przeciwnym zachowaniem charakteryzują się mieszanki wełna, poliester. Jednorodnie wykończanie wełny i włókna poliestrowego modyfikowanego opóźniaczem ognia przez kopolimeryzację z kwasem metylopropionylofosforowym charakteryzuje się wspaniałymi właściwościami antypalnymi [14]. Mieszanki wełny z modyfikowanymi włóknami poliestrowymi palą się bardzo łatwo.

W przypadku mieszanek naturalnych i syntetycznych włókien pożądane są bardzo często ich wysokie odporności na procesy palenia. W tym przypadku w celu poprawienia właściwości antypalnych wyrobów dodaje się określone ilości środków zapobiegających procesom palenia np. przez powlekanie pastą zawierającą w swoim składzie tlenek dekabromodifenyłu w kombinacji z trójtlenkiem antymonu. Mieszane włókna z poliestrem powlekane antypalną pastą są trwałymi opóźniaczami procesu palenia. Wymaga to dodania do włókna około 37% komponentu środka wiążącego i zmiękczonego. Chwył i kolor takiego wyrobu zmienia się oraz wzrasta koszt wykończenia wyrobu. Chwył wyrobu można poprawić przez powleczenie po lewej stronie. Metodę powlekania środkami antypalnymi opartymi na bazie związków fosforu i bromu stosuje się dla mieszanek bawełna/ poliester oraz bawełna/ poliamid.

## 5. Nowoczesne rozwiązania zapobiegające procesowi palenia

Rozwiązania idą w kierunku prewencji procesu palenia. Zapobieganie procesowi palenia w pierwszym stadium procesu jest łatwiejsze niż ugaszenie drugiego stadium (palenie się wyrobu). Badanie prowadzi się w kierunku modyfikacji środków, aby zapobiegały procesom pirolizy materiałów. Kierunek badań polega na znalezieniu odpowiednich materiałów tworzących węgiel (sadzę) podczas ogrzewania przez dodanie specjalnych dodatków np. odpowiednio modyfikowanej skrobi, katalizatorów pochodnych kwasów nieorganicznych powodujących w temperaturze ok 150<sup>0</sup>C wydzielanie się niepalnych gazów. Związki te są наносzone na wyrób w postaci piany lub pasty, co prowadzi do uformowania na powierzchni wyrobu izolacyjnej warstwy, podobnej do uformowanej na wyrobie wełnianych zwęglonej warstwy. Porowata zwęglona warstwa spełnia rolę izolacyjną (termiczną i chemiczną), tworzącą barierę ogniową włączając w to wymianę gazów i tlenu. Dodatkowo ilość dymu i toksycznego gazu jest zmniejszona. Podwójna funkcja bariery (termiczna i zmieniająca skład materiału) jest bardzo efektywna. Powleczenia takie nie dotyczą ekologicznych zastrzeżeń w przeciwieństwie do wcześniej stosowanych tzw. zwykłych retarderów rozprzestrzeniania się ognia. Naniesione antypalne związki między innymi związki fosforu są trwale związane za pomocą środków sieciujących. W zależności od rodzaju powlekanego materiału stosuje się różne metody powlekania. Podwójne działanie retarderów procesu palenia uzyskuje się przez powlekanie dwustronne lub jednostronne związkami antypalnymi wraz z odpowiednim środkiem sieciującym.

Podstawowe środki antypalne, ilości oraz sposób aplikacji przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Środki chemiczne stosowane do wyrobów włókienniczych w procesach powlekania [5]

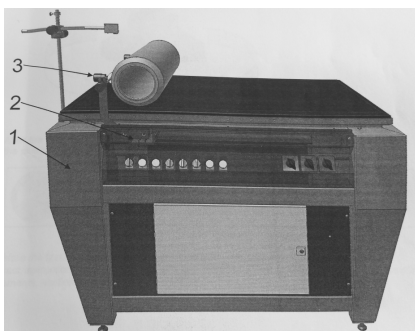
Chemiczny skład środka/ ilość związku aktywnego	Rodzaj materiału	Ilość środka	Sposób aplikacji	Uwagi
Wodna dyspersja związków azotu i alifatycznych związku bromu / 61%	Artykuły techniczne	Ilość środka uzależniona od testu palności	powlekanie, suszenie w temp 160 <sup>0</sup> C	Odporne na wysoką temp,
Wodna dyspersja trójtlenku antymonu i aromatycznych związków bromu / 68%	Uniwersalny środek dla wszystkich rodzajów materiału	Uzależniona od zastosowania materiału i jego	Powlekanie, napawanie, suszenie w temp 170 <sup>0</sup> C	W zależności od środka sieciującego, odporny na pranie w temp.



		rodzaju zwykłe (20-40%)		60°C i suche czyszczenie, odporny na wodę
Wodna dyspersja trójtlenku antymonu i alifatycznych związków bromu / 69°C	Uniwersalny środek do wszystkich rodzajów materiału	10-40 %	Powlekanie, suszenie w temp 160°C	Bardzo wolne rozprzestrzenianie się płomienia na wyrobach celulozowych
Wodna dyspersja alifatycznych związków bromu / 66%	Uniwersalny do wszystkich typów włókien, szczególnie do wyrobów technicznych, kompatybilny ze środkami na bazie antymonu	Ilość zależna od rodzaju włókna, zwykle 20-30 %	Napawanie i suszenie w temp 150°C	Wymaga stosowania środków wiążących z włóknem, związek hydrofobowy
Nieorganiczne związki cynku / 100%	Bawełna oraz mieszanki bawełny z poliestrem	2-3 %	Napawanie i suszenie w temp 150°C	Redukuje czas rozprzestrzeniania się ognia, nieodporny na wilgoć
Wodna dyspersja związków fosforu i azotu / 55%	Celuloza oraz mieszanki z poliestrem	5-15% w zależności od przeznaczenia	Napawanie i suszenie w temp 150°C	Redukuje czas rozprzestrzeniania się ognia, wymaga stosowania środka wiążącego
Wodna dyspersja nieorganicznych związków glinu / 60%	Stosuje się do powlekania dywanów po lewej stronie	5-25 %	Powlekanie nożem lub szablonem	Redukuje ilość dymu
Emulsje specjalne, chlorowanych parafin / 39%	Plastyfikator dla retarderów procesu palenia, do wykańczania materiałów żeglarskich	5-15 % w zależności od zastosowania	Powlekanie, suszenie w temp 150°C	Wodoodporny plastyfikator, o właściwościach antypalnych
Wodna dyspersja modyfikowanych węgli / 40%	Techniczne wełny z poliestru, polipropylenu i poliamidu	10-20 %	Powlekanie, w kombinacji z polimerem	Redukuje ilość gazów, właściwości antypalne zależne od właściwości węgla

## 6. Metody nanoszenia apretury antypalnej

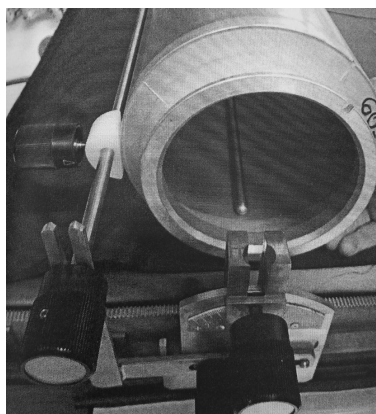
Współczesne powlekarki pozwalają na wykorzystanie kilku metod nanoszenia apretur. Z reguły na obrotowej głowicy (3) można zamontować różne rodzaje noży powlekających lub wymiennych szablonów. W laboratoryjnej powlekarce typu Mini-MDR-VL-60-128-V12 firmy Zimmer [15] zamieszczonej na rys. 5, materiał jest umieszczony na stole (1) nad którym przemieszcza się urządzenie powlekające. Tego typu powlekarca może służyć do powlekania zarówno dzianin jak i tkanin. Działanie powleka się za pomocą szablonów lub wałka magnetycznego (metoda "kiss roll") przemieszczających się nad materiałem przy załączonym elektromagnesie (2). Tkaniny dodatkowo można powlekać w wykorzystaniem różnego rodzaju noża w metodach tzw. noża powietrznego lub podpartego.



Rys. 5. Powlekarka laboratoryjna firmy Zimmer

### 6.1. Technika powlekania szablonem

Technikę powlekania szablonem przedstawiono na rys.6. W szablonie umieszcza się wałek, załącza się elektromagnes powodujący docisk szablonu do powlekanego materiału, następnie wlewa się pastę. Po włączeniu układu szablon przesuwają się po materiale. Szablony mogą zawierać sита o różnej średnicy oczek od 40 Mesh – 120 Mesh. Wałki dociskowe posiadają różną średnicę od 8-25 mm. Docisk wałka można regulować za pomocą elektromagnesu.

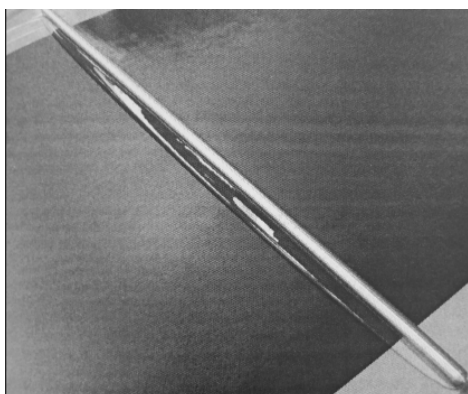


Rys. 6. Metoda powlekania szablonem

Bardzo ważną podczas powlekania jest lepkość pasty oraz struktura materiału włókienniczego. Przy większym docisku magnesu i zwiększonej średnicy wałka, środek powlekający penetruje bardziej w materiał. Przy zwiększonej lepkości pasty powlekanie jest powierzchniowe. Średnica oczek na szablonie ma znaczący wpływ na naniesienie pasty na materiał. W technice można wykorzystać szablony o różnych wzorach.

### 6.2. Technika powlekania systemem kiss roll (wałek)

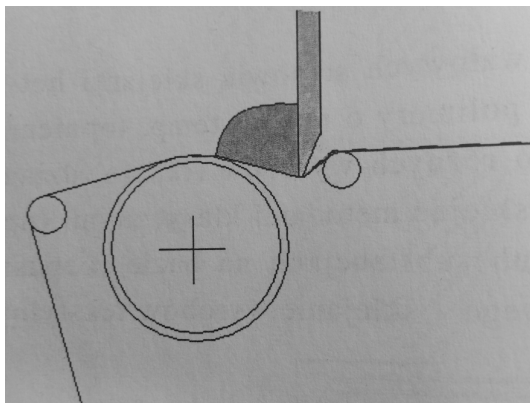
Na materiale umieszczony jest stalowy wałek (rys. 7). O wielkości naniesienia decyduje siła docisku wałka oraz lepkość pasty. Niewielki wpływ posiada również szybkość przemieszczania się wałka po materiale.



Rys. 7. Metoda powlekania wałkiem stalowym (kiss roll)

### 6.3. Technika powlekania nożem powietrznym [16]

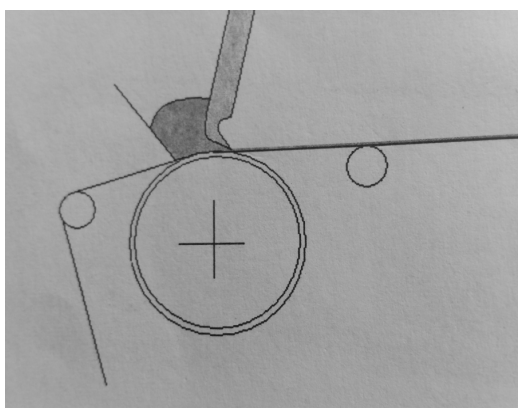
W technice noża powietrznego (nazywanego też pływającym rys 8.) następuje nanoszenie pasty poprzez wciskanie na naprężona tkaninę. Technika ta charakteryzuje się niskim naniesieniem pasty na wyrób włókienniczy wyrażonym w  $\text{g}/\text{m}^2$ . Wielkość naniesienia można regulować poprzez ustawienie odpowiedniej szczeliny pomiędzy tkaniną a ostrzem noża. Przy dużej lepkości pasty następuje mniejsza penetracja w głąb włókna.



Rys. 8. Technika noża powietrznego

### 6.4. Technika powlekania nożem podpartym [16]

Powlekanie nożem podpartym (nazywane też powlekaniami grubościowym rys. 9) umożliwia regulację grubości naniesionej warstwy. Warstwa powlekająca jest наносzona tylko na powierzchnię materiału.



Rys. 9. Technika noża podpartego

Technika ta umożliwia uzyskiwanie dużych naniesień pasty wyrażonych w  $\text{g}/\text{m}^2$ . W metodzie tej można stosować noże o różnym kształcie, regulować szczelinę pomiędzy nożem a materiałem, co wpływa na ilość naniesienia na wyrób. Technika noża podpartego jest wykorzystywana do naniesień pastami spienionymi. Wyróżniamy dwa typy past spienionych:

piany niestabilne zanikające po procesie suszenia wyrobu

piany stabilne zachowujące swoją strukturę po procesie suszenia, zawierające dodatkowo środki stabilizujące.

Piany niestabilne wykorzystuje się do uniepalniania tkanin szczególnie charakteryzujących się nierównomierną strukturą powierzchni. Gęstość past spienionych waha się w zakresie od 150 do 850  $\text{g}/\text{l}$ .

## 7. Testy dotyczące niepalności wyrobów włókienniczych

Istnieje szereg testów dotyczących materiałów włókienniczych w sytuacji zagrożenia ogniem [17]. Inne kryteria oceny zagrożenia ogniem dotyczą ubiorów, pościeli, zasłon, dywanów, materiałów wojskowych itd. Inne kryteria obowiązują w USA niż w Europie. W przypadku materiałów włókienniczych oceniane są następujące zagrożenia:

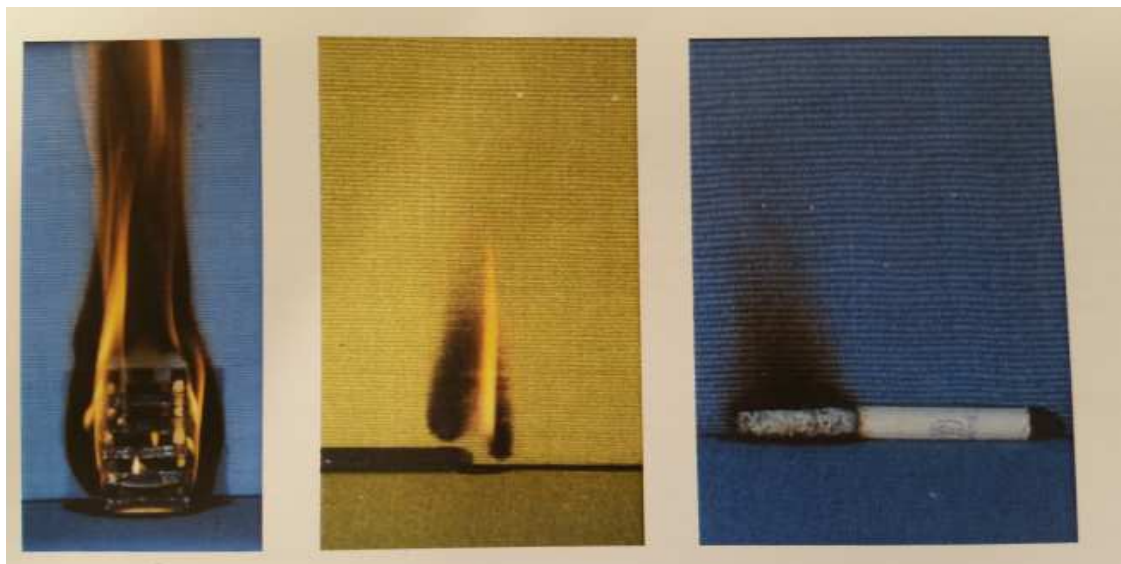
- łatwość zapalenia pod wpływem ognia oraz pod wpływem ciepła,
- ocena procesu palenia materiału,
- wydzielanie się ciepła w procesie palenia,
- tendencja wyrobu do topienia oraz kapania w postaci stopionego materiału,
- wydzielanie dymów, żrących i toksycznych gazów.

Zróznicowane zagrożenia nie mogą być oceniane jednym testem. Dodatkowo, rezultaty są związane ściśle z położeniem wyrobu w stosunku do ognia. Badanie przeprowadza się na położeniu pionowym np. na zasłonach czy też poziomym dywanie. Przeprowadza się testy odnośnie miejsca pożaru np. na brzegu materiału czy też jego powierzchni. Pod uwagę brane są następujące kryteria:

- czas palenia po usunięciu źródła ognia,
- czas palenia po zaniku płomienia,
- rozmiar uszkodzeń oraz zwęglonej strefy,
- współczynnik progresji ognia,
- formowanie stopionych kapiących kropeł,
- ilości dymu.

W Unii Europejskiej związana z ubiorem, zasłonami oraz namiotami obowiązuje norma DIN-EN-ISO 6941:2005 [17], (rozmiar próbki 570 x 170 mm, źródłem ognia jest płomień 4 cm palącego się propanu lub butanu, czas działania ognia 5 i 15 sekund). Ocenie poddawane są parametry tj.: czas palenia po zgaszeniu palnika, czas zgaszenia płomienia, obszar szkód dotyczących długości i szerokości, obserwacje czy z materiału kapie stopiony polimer.

W normie określone są dwa czasy działania ognia, co związane jest z określeniem działania retarderów procesu palenia. Krótszy czas (5 sekund) związany jest z zapaleniem się materiału, dłuższy czas z oceną uszkodzeń w procesie palenia. Krótszy czas działania płomieniem badany jest jako efekt zapalenia się wyrobu włókienniczego od palącego się papierosa, zapalniczki lub specjalnej lampy co przedstawiono na rys. 10. Wyniki działania płomienia w dwóch równych czasach dają nieporównywalne efekty. W teście na krótszy czas działania płomieniem wydzielają się łatwopalne gazy inicjujące ogień. W momencie dłuższego działania płomieniem wydzielają się większe ilości gazów rozszerzających zakres procesu palenia.



Rys. 10. Test palności na łóżeczko dziecięce przy użyciu specjalnej lampy, zapalniczki i papierosa

W przypadku włókien syntetycznych np. firanek poliestrowych o małej gramaturze przechodzą one pionowy test, w którym ulegają stopieniu. Często firanki uszyte są z materiału o różnym składzie np. z włókien poliestrowych z dodatkiem lycry lub bawełny, co prowadzi do gwałtownego procesu ich palenia. W Unii Europejskiej obowiązują wytyczne oznaczeń odnośnie palenia się wyrobów włókienniczych:

- A1- nie ulega procesowi palenia,
- A2 - ekstremalnie mały udział w procesie palenia,
- B - bardzo mały udział w procesie palenia,
- C - mały udział w procesie palenia,
- D - akceptowalny udział w procesie palenia,
- E - akceptowalne właściwości palne materiału,
- F - brak wymagań antypalnych.

## 8. Podsumowanie

Ludzie żyją w otoczeniu łatwopalnych wyrobów wytworzonych z włókien naturalnych i syntetycznych, co w przypadku pożaru zagraża zdrowiu i życiu. Jednocześnie, zdając sobie sprawę ze skutków pożarów, chronią się przed nimi poprzez uniepalnianie wyrobów włókienniczych. Uniepalnianie włókien odbywa się poprzez dodawanie do wyrobów odpowiednich substancji metodami przez powlekanie, napawanie lub wyczerpywanie. Najbardziej skuteczną, a jednocześnie ekologiczną metodą, jest nanoszenie retarderów procesu palenia na powierzchnię wyrobu włókienniczego. Jako retardery procesu palenia stosowane są związki fosforu i azotu, antymonu, halogenów organicznych oraz ich mieszaniny. Retardery procesu palenia tworzą barierę pomiędzy wyrobem a płomieniem, utrudniając dostęp powietrza do wyrobu oraz zapobiegając wydzielaniu się łatwopalnych gazów. Badania prowadzone są w kierunku zapobiegania procesom palenia- gaszenia iskry pożaru w zarodku. Aktualnie zwraca się także uwagę na zagrożenia zdrowotne i ekologiczne retarderów procesu palenia. Ograniczeniu w stosowaniu podlegają substancje kancerogenne, alergiczne oraz zagrażające środowisku.

## 9. Literatura

- [1]. Malucelli G., Surface-Engineered Fire Protective for Fabric Sol- Gel and Layer- by- Layer Methods, Coatings 2016,6,33.
- [2]. Brushlinsky N.N., Ahreus M., Wagner P., World Fire Statistics, International Association of Fire and Rescue Service (CTIF), Berlin, Germany 2015.
- [3]. Levin M., Handbook Of Fiber Science and Technology, New York 1984, 1-14.
- [4]. Schindler W.D., Hauser P.J., Chemical Finishing of Textiles, Cambridge 2004, 98-116.
- [5]. Textiles with Flame Retardant Properties, Published by Schill+ Seilacher GmbH, 2018.
- [6]. Mohamed A.L., Hassabo A.G., Flame Retardant Of cellulosic materials and Their Composites, Flame Retardants Engineering Materials, Switzerland 2015, 247-314.
- [7]. Horrocks A.R., Price D., Fire Retardant Materials, Woodhead Publishing, Cambridge, UK, 2000.
- [8]. Hirschler M.M., Chemical Aspects of Thermal Decomposition of Polymeric Materials, Fire Retardancy of Polymeric materials, New York, 2000.
- [9]. Levin M., Atlas S.A., Pearce E.M., Flame- Retardant, Polymeric Materials, New York 1979.
- [10]. Thoitzch I. H., Overview of Flame Retardants, Chemice Oggi/ Chemistry Today, 1998,16.
- [11]. Stowell J.K., C.O., A Durable Low- Formaldehyde Flame Retardant Finish For Cotton Fabrics, 2003.
- [12]. Horrocks A.R., Price D., Advance in Fire Materials, Woodhead Publishing Limited, 2008.
- [13]. Carraker C.E., Polymer Chemistry, Marcel Dekker, New York, 1996.
- [14]. Hebeish A, Guthrie J.T, The Chemistry and Technology of Cellulose Copolymers, Berlin, 1981
- [15]. Operating Instruction Sample Table Mini- MDR-VL/864
- [16]. Cieślak T., Zawadzki A., Postęp w Technologii Powlekania Wyrobów Włókienniczych, XXV Seminarium Polskich Kolorystów, Technologie Wykańczalnicze Bezpieczne dla środowiska i Zdrowia Człowieka, Tarnów 2009.
- [17]. Machnowski W. Możliwości Optymalizacji Procesów Wytwarzania Trudnopalnych Wyrobów Tekstylnych, Przegląd Włókienniczy 4/2019, 24-31.

**Spis referatów wygłoszonych i wydrukowanych  
w materiałach podczas trzydziestu pięciu seminariów Polskich Chemików Kolorystów**

**XXXV Seminarium  
„Przyszłość Włókiennictwa – wyroby włókiennicze przyszłości”  
Zakopane’ 2019**

1. (335) Działania podejmowane w Ministerstwie Przedsiębiorczości i Technologii na rzecz przemysłu lekkiego w Polsce  
*A. Wołukanis*
2. (334) Modyfikacja właściwości użytkowych wyrobu włókienniczego plazmą  
*Joanna Borek-Donten, Regis Heyberger*
3. (333) Dlaczego producenci znanych markowych wyrobów oraz oryginalnych wyposażań wybierają wykończenia funkcyjne Tanatexu?  
*R. Hermse, E. Grzanka,*
4. (332) SpectraVision – zmierz niemierzalne  
*F. Olschewski; A. Markowska*
5. (331) Tkaniny przeznaczone na odzież ochronną przed czynnikami termicznymi – właściwości, metody badań, wymagania  
*W. Machnowski*
6. (330) Dermo tekstylia. Wzmocnij swoje ciało z tekstyliami poddanymi obróbce R-Vital  
*K. Wallaert, A. Zawadzki*
7. (329) Jakość użytkowa odzieży ochronnej i roboczej w sektorze wynajmu i serwisowania tekstyliów  
*A. Pinar, I. Jasińska, E. Mielicka, M. Zasepa, M. Syska-Stasik*
8. (328) Innowacje w świecie tekstyliów  
*A. Płóciennik., T. Cieślak*
9. (327) Co powinniśmy wiedzieć o włóknach. Historia i perspektywy zastosowania w przemyśle włókienniczym  
*Z. Grabarczyk*
10. (326) Czernie czarniejsze od czerni Reactive Black 5  
*S. Prus, B. Gajdzicki, K. Blus*
11. (325) Możliwość zastosowania barwników naturalnych w skali przemysłowej?  
*B. Gajdzicki*
12. (324) Powlekanie wyrobów włókienniczych apreturą antypalną  
*M. Sobczak*

**XXXIV Seminarium  
„Rewolucja przemysłowa 4.0 – wyzwaniem dla przemysłu włókienniczego”  
Ciechocinek’ 2018**

1. (323) czwarta rewolucja przemysłowa – wyzwaniem dla krajowych przedsiębiorców.  
*A. Wołukanis J. F. Stanilko.*
2. (322) Gospodarka cyrkularna we włókiennictwie.  
*J. Sójka-Ledakowicz, J. Lewartowska, E. Sulak, A. Gałęski.*
3. (321) ozonowanie ścieków i roztworów zawierających C. I. Reactive Black 5.  
Wstępna analiza produktów rozkładu barwnika.

- L. Bilińska, K. Blus.*
4. (320) Nierównomierność wybarwień. Środki pomocnicze przeciwdziałające powstawaniu nierównomierności podczas procesu barwienia.  
*Z. Grabarczyk.*
  5. (319) Badania identyfikacyjno – porównawcze barwnych fragmentów pojedynczych włókien w kryminalistyce.  
*J. Wąs-Gubała.*
  6. (318) Polimeryczne pochodne guanidyny – możliwości aplikacyjne.  
*L. Szuster, Ł. Wyrębska.*
  7. (317) Możliwości optymalizacji procesów wytwarzania trudnopalnych wyrobów tekstylnych.  
*W. Machnowski.*
  8. (316) Merceryzacja bawełny.  
*L. Bilińska, K. Blus, D. Osiej.*
  9. (315) Świat włókien luksusowych.  
*Z. Grabarczyk.*
  - 10 (314) Wpływ grup funkcyjnych w barwniku na jego właściwości w procesie barwienia materiałów włókienniczych.  
*B. Gajdzicki.*
  11. (313) Dye bath Monitoring & Process Optimisation by Mathis Smart-Liquor Systems.  
*F. Miotti.*
  12. (312) Tanatex Chemicals – innowacyjne rozwiązania w zakresie obróbki tekstyliów, począwszy od obróbki wstępnej do wykończenia.  
*D. Naroska, E. Grzanka.*

**XXXIII Seminarium**  
**„70 – lecie włókiennictwa akademickiego w Polsce”**  
**Bydgoszcz’ 2017**

1. (311) Wełna. Lata świetności i zmierzch.  
*Z. Grabarczyk.*
2. (310) OEKO-TEX – 25 lat dla ekologii tekstyliów.  
*P. Kantor, M. Pośpieszyńska, B. Kawiorski.*
3. (309) Nanopowłokowe wykończenia tekstyliów metodą zol-żel.  
*S. Brzeziński D. Kowalczyk.*
4. (308) REACH. Nowe wyzwania po 31 maja 2018 roku.  
*M. Andrijewski, B. Pęczkowska.*
5. (307) Datacolor – A history and development of spectrophotometers based color control and recipe prediction since 1970’s.  
*F. Olschewski, A. Markowska.*
6. (306) Problems with extra-fine knitwear? The (right) finishing help.  
*Rudi Breier.*
7. (305) Zastosowanie związków czwartorzędowych w funkcjonalizacji właściwości użytkowych barwników.  
*A. Szymczak, M. Piotrowska, J. Sokołowska.*
8. (304) Regulacje prawne w stosowaniu produktów bioaktywnych.  
*Raymond Jacobs.*
9. (303) Metody oznaczania zawartości insektycydu w tekstyliach po specjalnych procesach wykończenia.  
*A. Pinar, A. Łaciak, A. Kołodziejczak, R. Koźmińska.*
- 10 (302) Metale ciężkie w kurzu z pomieszczeń zamkniętych użyteczności publicznej.  
*K. Sieczyńska.*
11. (301) Metody mikroskopowe w ocenie efektów włókienniczych operacji wykończalniczych.



*W. Machnowski, H. Wrzosek.*

12. (300) Przegląd ważniejszych laboratoryjnych metod badań materiałów włókienniczych w aspekcie potrzeb klienta.  
*K. Chylewska.*
13. (299) Nowe kierunki w badaniach dekontaminacji włókienniczych materiałów zabytkowych.  
*A. Walawska, A. Wawrzyk, D. Rybitwa, J. Sójka-Ledakowicz, J. Olczyk, M. Kiwała.*
14. (298) Wpływ ładunku powierzchni włókna bawełny na efekt kationizacji.  
*S. Prus.*
15. (297) Środki zmiękczone i ich wpływ na właściwości użytkowe wyrobów włókienniczych.  
*B. Gajdzicki.*

**XXXII Seminarium**  
**„160 lat stosowania barwników w technologiach włókienniczych”**  
**Zakopane - Kościelisko’2016**

1. (296) Początki przemysłu barwników syntetycznych.  
*W. Czajkowski.*
2. (295) Aplikacja barwników reaktywnych asortymentu Drimaren HF.  
*K. Muszyńska, K. Blus.*
3. (294) Spray drying and microcapsulation of acid dyestuff.  
*A. Vojtovic, M. cerny, L. Burgert, P. Bayerova.*
4. (293) Multifunctional coating and laminating machines – advantages of diversity.  
*F. Miotti.*
5. (292) Metody badawcze do oznaczania permetryny w tekstyliach techniką chromatograficzną.  
*A. Łaciak, A. Kołodziejczak, R. Milala, A. Pinar.*
6. (291) Barwienie wyrobów włókienniczych we fluidzie ditlenku węgla. Oczekiwania i fakty.  
*K. Blus.*
7. (290) Możliwości ograniczenia niekorzystnych „skutków ubocznych” procesu apretuowania tkanin.  
*W. Machnowski.*
8. (288) Metody zdobienia wyrobów włókienniczych.  
*Z. Grabarczyk.*
9. (287) Kształtowanie funkcji higienicznych w procesie wykończenia dzianin o konstrukcji warstwowej.  
*A. Pinar, I. Oleksiewicz, R. Koźminska, A. Walak.*
10. (286) Barwniki spożywcze.  
*M. Krępska.*
11. (285) Hydrofilizacja poliestru.  
*S. Prus.*
12. (284) Technologia barwienia barwnikami reaktywnymi.  
*B. Gajdzicki.*

**XXXI Seminarium**  
**„Technologie wykończalnicze bezpieczne dla zdrowia i środowiska”**  
**Ustroń - Jaszowice’2015**

1. (283) Jedwab: historia, teraźniejszość i przyszłość.  
*Z. Grabarczyk.*
2. (282) Polimery biodegradowalne – poszukiwanie nowych zastosowań.  
*J. Sójka-Ledakowicz, M. Łatwińska, M. Kudzini.*
3. (281) Zastosowanie polialkiloguanidyny w procesach wykończalniczych jako środków retencyjnych o właściwościach biobójczych.

- K. Blus.*
4. (280) Ozonowanie i zaawansowane utlenianie roztworów barwników reaktywnych.  
*L. Bilińska, M. Gmurek, S. Ledakowicz.*
  5. (279) System oczyszczania ścieków włókienniczych oparty na idei zamykania obiegów wody w Zakładzie Włókienniczym Biliński Sp.j.  
*K. Biliński, L. Bilińska, S. Ledakowicz.*
  6. (278) Magia rozjaśniaczy optycznych – czy biel może być bielsza.  
*R. Schuette, E. Duńska.*
  7. (277) Biodegradowalne złoża filtracyjne oparte na naturalnym polisacharydzie – chitozanie do oczyszczania ścieków włókienniczych.  
*W. Fręsko, L. Bilińska, Z. Draczyński.*
  8. (276) Ocena właściwości kolorystycznych Acid Blue 193 i Acid Black 194.  
*K. Wojciechowski, L. Szuster.*
  9. (275) Modyfikacja materiałów dziewiarskich o strukturze warstwowej w celu nadania im właściwości antybakteryjnych.  
*A. Walawska, B. Filipowska, J. Lewartowska, I. Oleksiewicz, A. Pinar.*
  - 10 (274) Bielenie chemiczne włókien celulozowych.  
*S. Prus.*
  11. (273) Wykończenie hydrofobowe materiałów włókienniczych.  
*B. Gajdzicki.*

**XXX Seminarium**  
**„Osiągnięcia wykończalnictwa i jego przyszłość**  
**Zakopane’2014**

1. (272) Innowacyjne włókiennictwo.  
*J. Sójka-Ledakowicz.*
2. (271) Indygo – historia i terażniejszość.  
*W. Czajkowski.*
3. (270) Possibility of encapsulation in soya lecithin in dyeing of textile materials.  
*A. Vojtovic, M. Czerny, L. Burgert, P. Bayerova.*
4. (269) Barwienie włókien poliestrowych (także z elastanem) na bardzo ciemne kolory z gwarancją najwyższych odporności na pranie.  
*M. Pogoda*
5. (268) Nowej generacji tekstylii z degradable surowców syntetycznych, ocena ich przydatności na wyroby medyczne z wyszczególnieniem metod wykończenia.  
*A. Pinar, E. Mielicka, J. Janicka, A. Walak, I. Oleksiewicz, R. Koźmińska, L. Napieralska.*
6. (267) Viewport – pomiar koloru powierzchni wielobarwnych, drukowanych oraz koronek.  
*F. Olschewski, A. Markowska.*
7. (266) Barwniki reaktywne do włókien celulozowych.  
*K. Blus.*
8. (265) Kierunki zmian w technologii barwienia w ujęciu historycznym.  
*Z. Grabarczyk.*
9. (264) ONE WAY – program komputerowy do kalkulowania i porównywania kosztów procesów barwiarskich i wykończalniczych.  
*G. Schatz, E. Duńska.*
10. (263) Drukowanie kationizowanej bawełny.  
*S. Prus.*
11. (262) Edukacja w zakresie chemicznej obróbki włókien.  
*B. Gajdzicki.*

**XXIX Seminarium**  
**„Nowatorskie technologie wykończalnicze w nowych realiach”**  
**Piechowice’2013**

1. (261) Zaplecze przemysłu włókienniczego w przedwojennej Łodzi.  
*Z. Grabarczyk.*
2. (260) Barwienie włókien poliakrylonitrylowych barwnikami kationowymi.  
*K. Blus.*
3. (259) Jakość dzianych materiałów włókienniczych w aspekcie prowadzonych procesów wykończalniczych.  
*J. Janicka, R. Koźmińska, W. Dominikowski, B. Gajdzicki, G. Pogoda.*
4. (258) Study of the influence microencapsulation of the textile’s acid dyes for dyeing polyamide.  
*A. Vojtovic, M. Cerny, L. Burgert, P. Bayerova.*
5. (257) Omówienie raportu technicznego CEN dotyczącego „Smart Textiles”.  
*B. Gajdzicki.*
6. (256) Ocena działania hemostatycznego modyfikowanych nanowłókien celulozowych.  
*A. Pinar, R. Koźmińska, I. Oleksiewicz.*
7. (255) „Zrównoważone” działania w uprawie i chemicznej obróbce bawełny.  
*S. Prus, B. Gajdzicki.*
8. (254) Innowacyjność szansą dla polskiego wykończalnictwa.  
*Z. Grabarczyk.*
9. (253) Wybrane metody kształtowania właściwości antybakteryjnych materiałów włókienniczych i ocena skuteczności ich działania.  
*I. Oleksiewicz, A. Pinar, R. koźmińska, M. Kiwała, M. Więckowska-Szakiel.*
10. (252) Kongres IFAATC w Budapeszcie 2013 r.  
*B. Gajdzicki.*

**XXVIII Seminarium**  
**„Tendencje rozwojowe technologii wykończalniczych tekstyliów – rok po ITM-ie 2011”**  
**Szczyrk’2012**

1. (251) System oczyszczania ścieków i zamykanie obiegu wody – linia odnowy wody w Zakładzie Włókienniczym „Biliński” Sp. j.  
*L. Bilińska, K. Biliński.*
2. (250) Nanowłókna celulozowe o właściwościach hemostatycznych.  
*A. Pinar, R. Koźmińska, I. Oleksiewicz.*
3. (249) Wpływ morfologii nanocząstek srebra na barwę włókien.  
*E. Śmiechowicz, P. Kulpiński, J. Bemska.*
4. (248) Modyfikacja właściwości sorpcyjnych materiałów o funkcjach ochronnych przed elektrycznością statyczną.  
*A. Pinar, I. Oleksiewicz, S. Wróbel.*
5. (247) Nowe rozwiązania technologiczne tekstyliów do zastosowania w przemyśle meblarskim.  
*A. Walak, R. Koźmińska, P. Stankiewicz.*
- 6 (246) Pigmenty w barwieniu i druku materiałów włókienniczych.

- T. Laskowski.*
7. (245) Biodegradowalne materiały włókiennicze i polimery do zastosowań medycznych.  
*M. Boguń, P. Król.*
  8. (244) New trends in textile printing.  
*M. Prasil*
  9. (243) Druk cyfrowy. Kolejna rewolucja w drukarstwie włókienniczym.  
*Z. Grabarczyk.*
  10. (242) Drukarki dyszowe – nowoczesność i rozwój w zakładzie Włókienniczym „Biliński” Sp. j. w dziedzinie druku wyrobów włókienniczych.  
*G. Pogoda.*
  11. (241) Wybrane barwniki pochodne 2,4,6,-trichloro-1,3,5-triazyny.  
*K. Blus.*
  12. (240) Certyfikacja wyrobów – działalność Zakładu Certyfikacji Wyrobów Textil-Cert.  
*P. Kantor, J. Werner.*
  13. (239) Wpływ monomerów hydrofilowych i hydrofobowych na właściwości polimerów czułych na temperaturę.  
*N. Meissner, L. Herczyńska.*
  14. (238) Metody analizy niektórych substancji zakazanych na wyrobach włókienniczych w krajach Unii Europejskiej w aktualnych dokumentach normalizacyjnych.  
*B. Gajdzicki.*

**XXVII Seminarium**  
**„Nowoczesne wykończalnictwo szansą dla Polski i Europy”**  
**Ustroń – Jaszowiec’2011**

1. (237) Z dziejów włókiennictwa. Między Łódką a Jasieniem – czyli opowieść o tym w jakich okolicznościach i dlaczego w Łodzi powstał przemysł włókienniczy.  
*J. Szczeciński.*
2. (236) Nowoczesne sposoby funkcjonalizacji wyrobów włókienniczych.  
*Z. Grabarczyk.*
3. (235) Kosmetotekstylika.  
*R. Tarwacki, Z. Grabarczyk.*
4. (234) Przyspieszony proces barwienia barwnikami reaktywnymi w kąpielach o niskich krotnościach.  
*E. Duńska.*
5. (233) AVITERA SE i ERIOPON LT – rewolucja w barwieniu włókien celulozowych barwnikami reaktywnymi.  
*M. Pogoda.*
6. (232) Możliwości wykorzystania technik pogłębionego utleniania – AOP do oczyszczania ścieków włókienniczych (barwiarskich) w warunkach przemysłowych.  
*L. Bilińska, S. Ledakowicz.*
7. (231) Oczyszczanie ścieków po procesie aplikacji C.I. Reactive Black 5 na włókno celulozowe.  
*K. Blus, M. Brzeska, J. Perkowski.*
8. (230) Poliheksametylenoguanidyna (PHMG) jako przykład nowoczesnego polimerycznego środka antybakteryjnego.

*T. Górecki, A. Kwiecień, L. Szuster, Ł. Wyrębska.*

9. (229) Nanowłókna celulozowe o właściwościach antybakteryjnych.

*A. Pinar, R. Koźmińska, I. Oleksiewicz.*

10. (228) Pomiar stopnia bieli wyrobów włókienniczych.

*B. Gajdzicki.*

**XXVI Seminarium**  
**„Chemiczna obróbka włókien – terażniejszość i przyszłość”**  
**Suchedniów’2010**

1. (227) Analiza zagrożeń promieniowaniem nadfioletowym dla człowieka w środowisku pracy i zbiorów bibliotecznych, archiwalnych i muzealnych oraz sposób zabezpieczeń.

*G. Owczarek, J. Lewartowska.*

2. (226) Innowacyjne produkty dla „kultury sportowej”.

*R. De Kayser, R. Tarwacki.*

3. (225) Antykleszczowe i antyowadowe wykończenia dzianin.

*I. Oleksiewicz, R. Koźmińska, A. Pinar, L. Martinkowa.*

4. (224) Barwniki syntetowe jako absorbery UV.

*K. Krysiak.*

5. (223) Znajomość teorii procesów chemicznej obróbki włókien, a jakość naszego życia.

*Z. Grabarczyk.*

6. (222) Wprowadzanie srebra do wyrobu włókienniczego metodami wykończalniczymi.

*B. Filipowska, A. Walawska.*

7. (221) Włókna celulozowe typu Lyocell zawierające nanocząstki srebra.

*E. Śmiechowicz, P. Kulpiński.*

8. (220) Możliwości nadawania tekstyliom cech antybakteryjnych w obróbce wykończalniczej poprzez zastosowanie nanocząstek srebra.

*R. Koźmińska, I. Oleksiewicz, W. Dominikowski, A. Mościcki.*

9. (219) Wykończenie dzianin o pożądanej stabilności wymiarów i innych walorach użytkowych.

*B. Gajdzicki, W. Dominikowski.*

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

1. (218) Zastosowanie modyfikacji wyładowaniami koronowymi do optymalizacji procesów chemicznej technologii wyrobów z włókien syntetycznych.

*S. Brzeziński, S. Połowiński, M. Żenkiewicz, D. Kowalczyk, G. Malinowska,  
S. Lutomirski.*

2. (217) Ekologiczne aspekty barwienia i drukowania wyrobów włókienniczych.

*M. Prasil.*

3. (216) Wykończenia antybakteryjne poprawiające właściwości higieniczne wyrobów włókienniczych.

*D. Zimmermann, E. Duńska.*

4. (215) Rozwój środków barwiących dla włókiennictwa.

*W. Czajkowski.*

5. (214) Eriofast – reaktywne barwniki do barwienia poliamidu.

*M. Kucharska, Ł. Wyrębska, A. Kwiecień, S. Gosławski.*

6. (213) Barwniki kwasowe do barwienia włókien poliamidowych.  
*K. Blus.*
7. (212) Postęp w technologii powlekania wyrobów włókienniczych.  
*T. Cieślak, A. Zawadzki.*
8. (211) Na ile i komu potrzebna jest znajomość teorii procesów chemicznej obróbki włókna.  
*Z. Grabarczyk.*
9. (210) Włókna polipropylenowe – właściwości i rozpoznanie możliwości barwienia kąpielowego.  
*T. Wódka, B. Gajdzicki.*
10. (209) Funkcjonalizacja polimeru włóknotwórczego poprzez modyfikacje jego powierzchni.  
*E. Schollmeyer*

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

- (208) Z dziejów włókiennictwa. Czy Leonardo da Vinci przewidywał istnienie fabryk włókienniczych?  
*J. Szczeciński.*
- (207) Polski przemysł tekstylny-odzieżowy oraz kierunki rozwoju w kraju i Unii Europejskiej.  
*E. Mielicka.*
- (206) Ocena wpływu „dotacji” na działania rozwojowe firm sektora MŚP w okresie programowania 2007-2013.  
*B. Mazurek.*
- (205) Znaczenie procesów bielenia i podbielenia optycznego dla jakości wykończenia wyrobów włókienniczych.  
*T. Laskowski.*
- (204) Nowa generacja stabilizatorów nieorganicznych dla bielenia wyrobów z włókien celulozowych nadtlakiem wodoru.  
*T. Kaarsgaren, A. Zawadzki.*
- (203) Metody ograniczenia emisji zanieczyszczeń w ściekach w przemyśle włókienniczym.  
*R. Żyła, J. Sójka-Ledakowicz.*
- (202) Wpływ nanocząstek srebra na funkcjonowanie organizmu człowieka.  
*A. Bacciarelli, M. Kołodziejczyk, E. Rybicki.*
- (201) Weryfikacja jakości wybranych wyrobów rynkowych w świetle wymagań dyrektyw UE.  
*A. Pietrzak.*
- (200) Wykończenia inteligentne-cyklodekstryna propozycją na indywidualne potrzeby klienta.  
*H. Gernand*
- (199) Wpływ niejonowych związków powierzchniowocząnych na proces barwienia włókien celulozowych barwnikiem C.I. Reactive Blue 217.  
*J. Bemska , K. Blus.*
- (198) Barwienie włókien poliestrowych.  
*K. Blus.*
- (197) Innowacyjne rozwiązania z Cellusoftem Combi.  
*S. Wrzalski*

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

- (196) Włókiennictwo w czasach biblijnych.

- J. Szczeciński.*
- (195) Absorbery promieniowania UV stosowane w przemyśle włókienniczym.  
*W. Czajkowski, J. Paluszkiewicz.*
- (194) Bezpieczeństwo użytkowania włókienniczych wyrobów wewnętrznych w aspekcie zagrożenia pożarowego.  
*S. Brzeziński, K. Robaczyńska, M. Szejna.*
- (193) Innowacyjność funkcjonalnych wyrobów dziewiarskich.  
*E. Mielicka, B. Świdorski, W. Dominikowski, R. Koźmińska, J. Marek, L. Martinkova, S. Nurmi.*
- (192) Funkcjonalne wykończenia tekstylne podnoszące komfort użytkowania odzieży.  
*E. Duńska.*
- (191) Poliamid jako funkcjonalne włókno na odzież sportową oraz wysokiej jakości bieliznę damską z najwyższymi odpornościami na czynniki mokre, bez pasiastości ale z eleganckim miękkim chwytem – czy to sprzeczność?  
*M. Pogoda.*
- (190) Bakteriostatyczne materiały dziewiarskie o cechach ochronnych przed elektrycznością statyczną i czynnikami gorącymi.  
*A. Pinar, W. Dominikowski, I. Oleksiewicz.*
- (189) Barwniki i urządzenia grupy Fong's.  
*E. Roth.*
- (188) Wymagania stawiane wyrobom włókienniczym w zakresie palności.  
*E. Machnikowska-Kiereś.*
- (187) Zadania dla firm chemicznej obróbki włókna po wejściu w życie rozporządzenia REACH.  
*M. Lasoń.*
- (186) Wykończenia barierowe.  
*B. Gajdzicki.*
- (185) Tkaniny zachowują dłużej ładny wygląd.  
*S. Wrzalski.*

## **XXII Seminarium**

### **„Wykończenia funkcjonalne wyzwaniem dla producentów barwników, środków wykończalniczych i maszyn” PIECHOWICE'2006**

1. (184) Pigmenty stosowane w procesach druku włókienniczego.  
*W. Czajkowski.*
2. (183) Barwniki i urządzenia Grupy FONG'S. Informacja o grupie firm FONG'S.  
*R. Adrian, E. Roth i N. Bal.*
3. (182) Niekonwencjonalne zastosowanie barwników siarkowych oraz kwasowych.  
*E. Duńska.*
4. (181) System ISO – stan dzisiejszy i perspektywy.  
*R. Tarwacki.*
5. (180) Universal Dyeing. Nowa generacja maszyn barwiących; oszczędność wody i energii dzięki nowej technologii.  
*I. Raffaini*
6. (179) Wykończenia zwiększające odporności wybarwień.  
*K. Blus.*
7. (178) Funkcjonalne, ochronne wyroby włókiennicze: technologie i produkty – wyniki badań instytutu INOTEX.  
*L. Martinkowa, J. Marek.*
8. (177) Wpływ reszty kwasu D-glukonowego na rozpad barwników azowych pod wpływem



mikroorganizmów oraz kompleksów H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/mocznik i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/melamina.

*A. Szymczak, K. Wojciechowski.*

9. (176) Barwienie włosów – przegląd substancji barwiących.

*J. Rutowicz.*

**XXI Seminarium**  
**„Estetyka i funkcjonalność tekstyliów zadaniem wykończalnika”**  
**OLSZTYN’2005**

1. (175) Zastosowanie nanotechnologii do funkcjonalizacji materiałów włókienniczych.  
*E. Schollmeyer D. Knittel i inni.*
2. (174) Perspektywy zastosowania nanotechnologii do wytwarzania wyrobów “high-tech” oraz “inteligentnych”.  
*St. Brzeziński.*
3. (173) Nanoszenie nano-warstw na wyroby włókiennicze.  
*St. Połowiński.*
4. (172) Wpływ wykończeń antystatyczno-zmiękczejących na charakter i właściwości wyrobów włókienniczych.  
*T. Laskowski.*
5. (171) Zastosowanie wykończeń bioaktywnych na wyrobach dziewiarskich  
*G. Dobrowolski, W. Dominikowski i inni.*
6. (170) Dyrektywa Europejska EMAS.  
*K. Frischer.*
7. (169) Wpływ masy liniowej włókien na ich właściwości fizyczne i chemiczne.  
*T. Wódka, B. Gajdzicki.*
8. (168) Enzymy otwierają nowe możliwości stosowania dla wyrobów z włókien poliestrowych.  
*J. Marek, L. Martinkova.*
9. (167) Zakaz obrotu niektórymi barwnikami jako konsekwencja Dyrektywy Limitacyjnej 76/769 EEC.  
*L. Szuster.*
10. (166) Termochromia.  
*E. Grzesiak*
11. (165) Jakość uzyskiwanych efektów wykończenia a rozmieszczenie substancji apreterskich w strukturze wyrobu włókienniczego.  
*W. Machnowski.*
12. (164) Zarządzanie komfortem użytkowania.  
*P. Lewandowski.*

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

1. (163) Przyszłość sektora włókienniczego w rozszerzonej unii europejskiej.  
*A. Wołukanis.*
2. (162) Wyroby „high-tech” i „inteligentne” – ważny kierunek rozwoju włókiennictwa polskiego.  
*St. Brzeziński.*
3. (161) Postęp w dziedzinie włókien technicznych.  
*T. Wódka.*
4. (160) Barwniki funkcjonalne.  
*W. Czajkowski.*
5. (159) Atramenty drukarskie: Bafixan Inks i Helizarin EVO – nowa jakość druku papieru

- i tekstyliów.  
*M. Stepień.*
6. (158) Odporność wybarwień na działanie światła.  
*K. Blus.*
7. (157) Garść wspomnień.  
*M. Graliński.*
8. (156) Ocena zgodności wyrobów włókienniczych z wymaganiami rynku i przepisami unii Europejskiej.  
*W. Kupś, P. Kantor.*
9. (155) Rozjaśniacze optyczne dla włókiennictwa.  
*W. Intek.*
10. (154) Wyroby maskujące – sposoby osiągnięcia kamuflażu w podczerwieni.  
*M. Kaźmierska.*
11. (153) Ocena odporności na pranie zgodnie z istniejącymi normami.  
*B. Gajdzicki.*
12. (152) Możliwości i zastosowanie druku cyfrowego na tekstyliach.  
*TeBa.*
13. (151) Porównanie lambertowskich standardów bieli metodami; BRDF oraz kuli Integrującej.  
*J. Jaglarz, P. Szopa.*

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

17. (150) Tendencje rozwojowe wyrobów nietkanych oraz ich obróbki fizyko-chemicznej stosownie do nowych potrzeb i zastosowań.  
*Tadeusz Laskowski.*
2. (149) Główne źródła powstawania substancji szkodliwych w przemyśle włókienniczym.  
*Ladislav Skvrna.*
3. (148) Cukry i ich wykorzystanie w syntezie, aplikacji i utylizacji barwników.  
*Krzysztof Wojciechowski, Agnieszka Wyrębak.*
4. (147) Wykończenia wyrobów włókienniczych w kontekście ich użytkowania.  
*Piotr Lewandowski, Ewa Machnikowska-Kiereś.*
5. (146) Barwniki fluorescencyjne przeznaczone do barwienia wyrobów włókienniczych o intensywnej widzialności.  
*Lucjan Szuster, Mariola Kazimierska, Izabella Król.*
6. (145) Barwienie poliestru metodą jednokąpielową w skróconych kąpielach.  
*Dariusz Bucholc.*
7. (144) Kierunki nadawania pożądaných cech funkcjonalności wyrobom włókienniczym.  
*Eckhard Schollmeyer.*
8. (143) Wpływ przemysłu włókienniczego na zanieczyszczenie środowiska naturalnego i konieczne przeobrażenia w tym zakresie.  
*Andrzej Drożdżyk.*
10. (142) Niekonwencjonalne rozwiązania w dziedzinie barwienia włókien poliamidowych i ich mieszanek z włóknami naturalnymi.  
*OLEA POLSKA.*

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

1. (141) Wybrane zagadnienia z zakresu druku włókienniczego.  
*St. Brzeziński.*
2. (140) Barwniki reaktywne do włókien celulozowych.  
*W. Czajkowski.*
3. (139) ECOSWAT – racjonalny proces barwienia włókien celulozowych barwnikami reaktywnymi.  
*E. Duńska, M. Maisseu.*
4. (138) Odporność wybarwień na pranie – nowe standardy z praktycznego punktu widzenia.  
*V. Loukotova.*
5. (137) Kierunki rozwoju technologii obróbki wstępnej i bielienia wyrobów z włókien Celulozowych.  
*J. Sójka Ledakowicz, B. Gajdzicki, J. Lewartowska.*
6. (136) Uwarunkowania obrotu produktami tekstylnymi na rynku polskim w świetle regulacji obowiązujących w Polsce oraz na rynku europejskim.  
*B. Nowacka*
7. (135) Proekologiczne wzornictwo tekstyliów w aspekcie estetycznym oraz użytkowym  
*A. Anderwald, E. Pryczyńska.*
8. (134) Możliwości racjonalnego wykorzystania włókien poliamidowych.  
*T. Wódka, B. Gajdzicki.*
9. (133) Optymalizacja składników kąpieli w procesie barwienia włókien poliamidowych barwnikami anionowymi.  
*E. Machnikowska Kiereś, E. Rybicki.*
10. (132) Łączone procesy enzymatyczne w przemyśle tekstylnym.

**XVII Seminarium**  
**„Kierunki rozwojowe w chemicznej obróbce włókna” PIŁA’2001**

1. (131) Technologie fotonowe w chemicznym uszlachetnianiu włókien.  
*E. Schollmeyer, D. Praszak, T. Bahners.*
2. (130) Perspektywy polskiego przemysłu włókienniczego do 2005 roku.  
*A. Wołukanis.*
3. (129) Technologia barwników i pigmentów na progu trzeciego tysiąclecia.  
*W. Czajkowski.*
4. (128) Modyfikacja składnika celulozowego włókien jako sposób usprawniania procesu barwienia.  
*J. Szadowski.*
5. (127) Współczesne tendencje w projektowaniu tkanin wspomagane procesami chemicznej obróbki włókna.  
*E. Pryczyńska, B. Lipp-Symonowicz.*
6. (126) Produkcja, zastosowanie i uszlachetnianie włókien.  
*Z. Polus.*
7. (125) Nowe techniki powlekania i klejenia wyrobów włókienniczych.  
*R. Laskowski.*
8. (124) Czernie – zagrożenia i perspektywy rozwoju na globalnym rynku barwników Tekstylnych.  
*J. Gawrysiak, M. Muszyński.*
9. (123) Kierunki zmian oceny odporności wybarwień na światło w normach ISO.  
*B. Gajdzicki.*

10. (122) Informacja firmy Millenium Textil.
11. (121) Optymalizacja recept farbiarskich z użyciem elektronicznego systemu wspomagającego – Foron.
12. (120) Ewolucja w zastosowaniu enzymów w przemyśle włókienniczym.

**XVI Seminarium**  
**„Ekonomiczny przebieg procesów chemicznej obróbki włókna”**  
**ZAKOPANE’2000**

1. (119) Ekonomiczne aspekty optymalizacji technologii chemicznej obróbki wyrobów włókienniczych.  
*St. Brzeziński.*
2. (118) Aktualne problemy energetyki przemysłu włókienniczego.  
*M. Pawlik.*
3. (117) Oszczędność wody i energii w enzymatycznych procesach obróbki włókna.  
*Novo Nordisk, Per Hans Jakobsen.*
4. (116) Moda jako element stymulujący działania kolorysty.  
*K. Jaguczańska*
5. (115) Barwniki kwasowe do poliamidu w świetle ekologicznych kryteriów Decyzji Komisji Europejskiej.  
**L. Szuster i inni.**
6. (114) Oligomery, a ekonomiczny proces barwienia poliestru.  
*T. Wódka, B. Gajdzicki.*
7. (113) Kształtowanie procesów wstępnej obróbki i barwienia mieszanek włókienniczych.  
*M. Oczkowski.*
8. (112) System DQC i jego zastosowanie w praktyce.  
*THEN Roland ADRION.*
9. (111) Koszty obróbki chemicznej wyrobów włókienniczych.  
*R. Tarwacki.*

**XV Seminarium**  
**„CHEMICZNA OBRÓBKA WŁÓKNA U PROGU XXI WIEKU” MIKOŁAJKI’ 1999**

1. (110) Problemy chemicznej obróbki włókien drugiej generacji.  
*B. Lipp-Symonowicz.*
18. (109) Rozwój w dziedzinie barwników.  
*J. Szadowski.*
19. (108) Aspekt ekologiczny i ekonomiczny w wykończalnictwie włókienniczym.  
*St. Brzeziński.*
20. (107) Zgodność aplikacyjna barwników.  
*J. Mielicki.*
21. (106) Biotechnologie.  
*J. Sójka-Ledakowicz.*
22. (105) Rozwój Łodzi włókienniczej.  
*M. Graliński.*
23. (104) Integracja procesów chemicznej obróbki włókna.  
*T. Laskowski.*
24. (103) Barwniki naturalne.  
*A. Jachniak.*
25. (102) Problematyka jakości wyrobów włókienniczych w normach ISO.  
*B. Gajdzicki.*

**XIV Seminarium**  
**„Chemiczna obróbka wyrobów z włókien mieszanych” ZAKOPANE’1998**

1. (101) Kierunki rozwoju wyrobów włókienniczych ze szczególnym uwzględnieniem systemów wieloskładnikowych.  
*St. Brzeziński.*
2. (100) Wybrane zagadnienia otrzymywania włókien dwuskładnikowych i ultracienkich włókien poliestrowych.  
*T. Wódka.*
3. (99) Wybrane problemy z recepturowania barwy mieszanek włókienniczych.  
*P. Grajkowski.*
4. (98) Barwienie na bazie włókien poliamidowych.  
*R. Lecolier.*
5. (97) Zastosowanie enzymów w uszlachetnianiu wyrobów z włókien mieszanych.  
*Benete Konggard.*
6. (96) Niektóre wymagania stawiane barwnikom stosowanym do barwienia składnika syntetycznego w wyrobach mieszanych.  
*L. Szuster, B. Niepsuj.*
7. (95) Barwienie wyrobów z włókien mieszanych poliestrowo celulozowych.  
*B. Gajdzicki.*
8. (94) Druk bezpośredni i wywabowy na wyrobach z włókien syntetycznych i ich mieszankach z włóknami naturalnymi.  
*T. Laskowski.*
9. (93) SANITIZED Wykończenia antybakteryjne dla wszystkich rodzajów surowców włókienniczych.  
*Oliver Schmidt.*
10. (92) Problemy z barwieniem wyrobów z włókien octanowych i ich mieszanek; nowe technologie, nowe uwarunkowania prawne.  
*J. Metcalfe, T. Cieślak.*

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

1. (91) Technologie modyfikacji powierzchni wyrobów włókienniczych.  
*Eckhard Schollmeyer.*
2. (90) Fluorochemikalia dla przemysłu włókienniczego.  
*P. Lewandowski.*
3. (89) Preparacje i awiważe w włókiennictwie i wykończalnictwie.  
*T. Laskowski.*
4. (88) Przeciwkurczliwe wykończenie żywicowe wyrobów włókienniczych.  
*OLEA.*
5. (87) Wyroby i wykończenia antyelektrostatyczne.  
*J. Koprowska.*
6. (86) Komputerowe systemy wspomagające TEXPERTO.  
*Oliver Schmidt.*
7. (85) Kierunki modyfikacji włókien chemicznych.  
*T. Wódka.*
8. (84) Postęp w dziedzinie technologii powlekania wyrobów włókienniczych.  
*L. Jackiewicz Kozanecka.*
9. (83) Enzymy w uszlachetnianiu wyrobów włókienniczych.  
*Rudi Breier.*
10. (82) Postęp w dziedzinie utrwalania wybarwień.

*J. Zimnicki, B. Niepsuj.*

11. (81) Wykończenie wyrobów wełnianych.  
*B. Gajdzicki.*

## **XII Seminarium**

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

1. (80) Z dziejów polskich kolorystów.  
*M. Graliński.*
2. (79) Barwienie metodami ciągłymi i metodą zimno-nawojową.  
*M. Pogoda.*
3. (78) Barwienie okresowe – technika i technologie.  
*T. Laskowski.*
4. (77) Nowoczesne laboratorium w chemicznej obróbce włókna, jego zadania i wyposażenie.  
*B. Gajdzicki.*
5. (76) Urządzenia do obróbki wstępnej i bielienia.  
*W. Szczepaniak.*
6. (75) Nowoczesne maszyny wykończalnicze produkcji krajowej.  
*K. Helka.*
7. (74) Oznaczenia gwarancyjne jakości wyrobów i usług.  
*Ch. Przybylski.*
8. (73) Postęp w zakresie wytwarzania szablonów drukarskich.  
*St. Brzezinski.*
9. (72) Efektywne metody odwadniania wyrobów włókienniczych.  
*W. Machnowski J. Sójka-Ledakowicz.*
10. (71) Kontrolowane barwienie: barwniki i maszyny zgodne ze sobą.  
*J. Bone, P. Collishaw.*
11. (70) Urządzenia do uszlachetniania płaskich wyrobów włókienniczych metodą Termopneumatyczną.  
*J. Świątek.*
12. (69) TECOREDUKT 1000 Nowoczesny środek redukujący dla przemysłu włókienniczego.  
*J. Schmidt.*

## **XI Seminarium**

### **„Barwniki i ich zastosowanie we włókiennictwie” KOZUBNIK-PORĄBKA’1995**

1. (68) Farbiarstwo polskie w XVIII wieku.  
*J. Głowacki.*
2. (67) Barwniki do barwienia włókien celulozowych.  
*J. Szadowski.*
3. (66) Tendencje rozwojowe w grupie barwników do wełny.  
*J. Zimnicki, A. Kawiorska.*
4. (65) Barwniki do barwienia włókien poliestrowych i poliakrylonitrylowych.  
*A. Antczak, J. Klencka, L. Maminska.*
5. (64) Ekologiczne aspekty aplikacji barwników.  
*St. Brzeziński.*
6. (63) Postęp w wykończalnictwie a rozwój barwników.  
*J. Mielicki.*
7. (62) Pigmenty w drukowaniu i barwieniu wyrobów włókienniczych.  
*T. Laskowski.*
8. (61) Nowe barwniki do kontrolowanego barwienia mieszanek poliester/bawełna.

- J. Bone, ZENECA.*
9. (60) Kierunki badań rozwojowych nad degradacją ścieków włókienniczych.  
*S. Krauze, J. Muskalska.*
  10. (59) Nowe technologie barwienia przędzy.  
*J. Drożdziel.*
  11. (58) Formy handlowe barwników.  
*E. Klimek.*

**X Seminarium**  
**„Tendencje rozwojowe w chemicznej obróbce włókna”**  
**SZCZYRK’1994**

1. (57) Jakość a kolorystyka czyli co łączy te dwa pojęcia.  
*F. Jabłoński.*
2. (56) Alkaliczna obróbka wstępna i bielenie dzianin bawełnianych.  
*W. Sowoidnich, J. Schmidt.*
3. (55) Obróbka powierzchniowa wyrobów włókienniczych.  
*W. Rakowski.*
4. (54) Ekologiczna metoda bielenia H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.  
*H. BOLLERTZ, Stockhausen.*
5. (53) Farbiarnie, strategia na przyszłość.  
*D. J. Williams.*
6. (52) Przyczynek o zgodnych ze środowiskiem technologiach i produktach stosowanych we wstępnej wyrobów z włókien celulozowych.  
*K. Barlocher.*
7. (51) Kierunki rozwoju druku włókienniczego.  
*T. Laskowski.*
8. (50) Instrumentalna koloryzacja (podstawy, zastosowanie, perspektywy).  
*J. Mielicki.*

**IX Seminarium**  
**„Problemy jakości w wykończalnictwie”**  
**KIEKRZ’1993**

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



**VIII Seminarium**  
**„Automatyzacja procesów wykończalniczych”**  
**BIELSKO-BIAŁA’1992**

1. (43) Automatyzacja i komputeryzacja w procesach wstępnej obróbki wykończalniczej.  
*M. Okoniewski.*
2. (42) Automatyzacja procesów barwienia.  
*T. Laskowski.*
3. (41) Automatyzacja procesów drukowania.  
*St. Brzeziński*
4. (40) Laboratorium w zautomatyzowanej wykończalni.  
*J. Mielicki.*
5. (39) Automatyzacja regulowania parametrów technologicznych.  
*F. Olschewski.*

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

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

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

1. (28) Ilość i jakość ścieków odprowadzanych z zakładów włókienniczych.  
*J. Przybiński.*
2. (27) Środki pomocnicze i barwniki jako źródło zanieczyszczenia ścieków.  
*J. Zimnicki, A. Zawadzka.*
3. (26) Nowoczesne metody bezpośredniego oczyszczania ścieków włókienniczych.  
*J. Fidrysiak, J. Palczewska, J. Przybiński*
4. (25) Zamknięte obiegi wodne w procesach chemicznej obróbki włókna.

- Z. Bogusz.*
5. (24) Zanieczyszczenie powietrza przez zakłady przemysłu włókienniczego.  
*B. Wasilewski.*

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

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

**III Seminarium**  
**„Postęp w dziedzinie barwników”**  
**ŚWINOUJŚCIE’1986**

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

**II Seminarium**  
**„Optymalizacja procesów chemicznej obróbki włókna”**  
**KOZUBNIK- PORĄBKA’1985**

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

**I Seminarium**  
**CHEJCINY’1984**



***ISBN 978-83-944176-2-8***