ISSN 1642 - 5065

STOWARZYSZENIE POLSKICH CHEMIKÓW KOLORYSTÓW

INFORMATOR CHEMIKA KOLORYSTY

ROK 2020 NR 36

Dziękując za owocną współpracę,
życzymy Państwu
aby Nowy Rok 2021
był rokiem sukcesów,
a zbliżające się
Święta Bożego Narodzenia
upłynęły w miłej,
rodzinnej atmosferze.

Rada Stowarzyszenia
Polskich Chemików Kolorystów
i Zarząd Fundacji
Rozwoju Polskiej Kolorystyki

W roku, w którym dzieją się rzeczy nadzwyczajne,
a niespotykane poświęcenie
i poszukiwanie z pasją nowych rozwiązań
stały się codziennością,
życzymy radosnych i spokojnych, pełnych ciepła,
wytchnienia i nadziei
Świąt Bożego Narodzenia.

*

Wielu budujących myśli,
energii do sprostania wyzwaniom
oraz niewyczerpanych pokładów
optymizmu i zdrowia
w Nowym Roku 2021!

Łukasiewicz
Instytut
Włókiennictwa

grafika | prof. Grzegorz Bienias | ASP Kraków

Najserdeczniejsze życzenia szczęśliwych i radosnych
Świąt Bożego Narodzenia
oraz wszelkiej pomyślności i sukcesów
w nadchodzącym Nowym Roku,
wraz z podziękowaniami za dotychczasową współpracę

składa

swisscolor
wszystko dla włókiennictwa

STOWARZYSZENIE POLSKICH CHEMIKÓW KOLORYSTÓW

FUNDACJA ROZWOJU POLSKIEJ KOLORYSTYKI

Afiliowane przy International Federation
of Associations of Textile Chemists and Colourists

INFORMATOR CHEMIKA KOLORYSTY

Rok 2020 **nr 36**

ZESPÓŁ REDAKCYJNY:
inż. Włodzimierz Dominikowski – redaktor naczelny
dr inż. Bogumił Gajdzicki
mgr inż. Alicja Kawiorska
mgr inż. Stanisław Pruś
mgr inż. Izabela Oleksiewicz

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

KOMITET NAUKOWY:
dr inż. Kazimierz Blus
prof. dr hab. inż. Wojciech Czajkowski
dr inż. Bogumił Gajdzicki
prof. dr hab. inż. Jerzy Szadowski
dr inż. Włodzimierz Szczepaniak

WYDAWCA:
FUNDACJA ROZWOJU POLSKIEJ KOLORYSTYKI
90-007 Łódź, Pl. Komuny Paryskiej 5a
tel. 42 632-89-67
fax 42 632-50-03
www.kolorysci.org.pl
e-mail: kolorysci@kolorysci.org.pl
nakład: 180 egzemplarzy

Przygotowanie edycji bieżącego numeru Informatora Chemików Kolorystów:
mgr inż. Stanisław Pruś

SPIS TREŚCI: *5*

1. O książce „Barwniki reaktywne – budowa i zastosowanie”
Włodzimierz Dominikowski *9*
2. O autorach książki „Barwniki reaktywne – budowa i zastosowanie” *11*
3. Barwniki reaktywne stosowane do barwienia włókien celulozowych metodami wyciągowymi
Kazimierz Blus *13*
4. Barwniki siarkowe – technologie i niekonwencjonalne zastosowania barwników siarkowych
Elżbieta Duńska *23*
5. Jakość dzianin rządkowych w świetle prowadzonych procesów wykończalniczych
Bogumił Gajdzicki, Jolanta Janicka, Włodzimierz Dominikowski *33*
6. Nowoczesne materiały włókiennicze do zastosowań w medycynie – analiza rynku i przykłady zastosowań
Emilia Śmiechowicz *41*
7. Produkcja przemysłowa w Polsce odrodzonej – lata 1919-1923. *Było to dawno*
Włodzimierz Dominikowski *47*
8. Jaroslav Dvořák (1928-2020)
Stanisław Pruś *56*

Informacje:

1. Fundacja Rozwoju Polskiej Kolorystyki - materiały do badań *32*
2. Bal Kolorystów - 2021 r. *63*

Życzenia świąteczne:

1. Stowarzyszenie Polskich Chemików Kolorystów *2*
2. Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Włókiennictwa *3*
3. Swisscolor *4*
4. Tanachem Edyta Grzanka *6*
5. TC Kolor *7*
6. Olea Polska Sp. z o.o. *8*
7. Barbara Lechtańska *58*
8. Thorex/Texchem *59*
9. Janis Sp. z o.o. Sp. K. *60*
10. VELACORP Sp. z o.o. *61*
11. ZW. Biliński Sp. j. *62*

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

Wszystkim Klientom, Współpracownikom
i Przyjaciołom Tanachem
życzymy pełnych radości i spokoju
Świąt Bożego Narodzenia.
Niech Nowy Rok 2021 przyniesie Państwu
realizację planów osobistych i zawodowych.
Z podziękowaniami za zaufanie i współpracę.

Zespół Tanachem.

Wesołych Świąt

TANACHEM

an official partner of
TANATEX CHEMICALS

www.tanatexchemicals.com

Zdrowych, spokojnych i pogodnych
Świąt Bożego Narodzenia
oraz
szczęśliwego Nowego Roku

życzą pracownicy

TC KOLOR

MERITUM

Oczekując na zbliżające się
Święta Bożego Narodzenia
i Nowy Rok 2021
żegnamy minione miesiące.
Pełni nadziei spoglądamy w przyszłość.
Pragniemy przeżyć niepowtarzalne chwile
pokoju i wzajemnej bliskości.
Dużo zdrowia, pogody ducha, spełnienia
wszystkich
marzeń, zawodowej satysfakcji
i wielu sukcesów
życzy
firma OLEA Polska Sp. z o.o.

Dosiego Roku 2021

O książce „Barwniki reaktywne – budowa i zastosowanie”

W okresie powojennym, w Europie i poza Europą, odżywało i niebywale rozwijało się włókiennictwo oraz równocześnie chemiczna obróbka włókna zajmująca poważne miejsce w całokształcie przemysłu włókienniczego. Pojawiły się barwniki należące do różnych grup i odmian. Równocześnie opracowywano wciąż nowe i ulepszone metody barwienia i drukowania, wykorzystując do tego celu liczne środki pomocnicze i udoskonaloną aparaturę.

Jednak w powojennej Polsce, która po utracie suwerenności znalazła się za „żelazną kurtyną”, rządzący utrudniali kontakty z Zachodem, kontrolując wszystkie dziedziny życia – w tym naukę i edukację. Starano się ukryć przed społeczeństwem osiągnięcia gospodarki zachodniej, w ramach przyjętej strategii polegającej na tworzeniu bariery ustrojowej oddzielającej kraje Europy Wschodniej od państw kapitalistycznych. Skutkiem tej strategii wytworzyła się w Polsce luka informacyjna o barwnikach reaktywnych uważanych za najważniejsze odkrycie okresu powojennego w dziedzinie barwników dla włókiennictwa.

„W latach 50-tych XX wieku odkryto nową klasę związków, które barwią włókna roślinne, zwierzęce i poliamidowe na zasadzie zupełnie różnej od tradycyjnych, a mianowicie na zasadzie reakcji chemicznej pomiędzy barwnikiem a włóknem” (z monografii „Barwniki Reaktywne – budowa i zastosowanie”, A. Łukoś, W. Ornaf - przyp. red.). Tę lukę wypełniło pierwsze po II wojnie światowej monograficzne opracowanie, wydane w języku polskim, poświęcone barwnikom reaktywnym autorstwa Adama Łukosia i Władysława Ornafa. Monografia ta odegrała znaczącą rolę w rozwoju dziedziny barwników reaktywnych dla polskiego włókiennictwa. Poniżej przytaczamy fragment przedmowy do monografii: Łukoś A., Ornaf W. „Barwniki reaktywne - budowa i zastosowanie” Wyd. Przem. Lekkiego i Spoż., Warszawa, 1966.

Włodzimierz Dominikowski.

PRZEDMOWA

„Najpoważniejszym odkryciem okresu powojennego w dziedzinie barwników dla włókiennictwa było wprowadzenie barwników reaktywnych. Miernikiem powodzenia tej klasy barwników może być fakt, że ich produkcję podjęły wszystkie czołowe ośrodki barwnikarskie w Europie i poza Europą, przy czym w chwili obecnej wytwarza się już około czterystu barwników tego typu.

Szeroko zakrojone badania prowadzone w różnych ośrodkach barwnikarskich doprowadziły do powstania szeregu asortymentów barwników reaktywnych, które różnią się między sobą mechanizmem reakcji i właściwościami technologicznymi. W czasopiśmiennictwie fachowym spotkać można liczne opracowania poświęcone tym barwnikom, jak również obfitą literaturę patentową. Wspólną cechą większości tych materiałów jest wycinkowe ujęcie zagadnienia, dotyczące określonej grupy barwników bądź wybranego problemu związanego z ich stosowaniem.

Brak jest natomiast opracowań monograficznych obrazujących całokształt wiadomości o barwnikach reaktywnych, zarówno w piśmiennictwie polskim jak i zagranicznym, z wyjątkiem dwóch krótkich prac A. A. Charcharowa i I. Ja. Kałantarowa (1961) oraz P. P. Karpuchina i T. A. Korotenko (1963).

Dlatego też szczególnie aktualne było monograficzne opracowanie poświęcone barwnikom reaktywnym, zarówno w zakresie teorii, jak i technologii ich stosowania. Zgodnie z intencjami autorów książka jest przeznaczona przede wszystkim dla kolorystów i technologów zatrudnionych w przemyśle włókienniczym oraz dla personelu technicznego i studentów specjalizujących się w dziedzinie technologii barwników i technologii chemicznej obróbki włókna.

Materiały do niniejszej monografii czerpano z publikacji i patentów, jak również informacji technicznych poszczególnych producentów i ośrodków badawczych, dostępnych do 1965 roku. Pragniemy podkreślić, że podane w treści książki nazwy handlowe barwników powinny być traktowane jedynie jako skrótowe określenia odnoszące się w równym stopniu do wszystkich asortymentów tej samej grupy”.

O autorach książki „Barwniki reaktywne – budowa i zastosowanie”

Adam Łukoś

Adam Łukoś urodził się w 1931 roku w Bielsku-Białej. Zainteresowania zawodowe odziedziczył po ojcu Janie, znanym chemiku koloryście, autorze kilku książek z dziedziny włókiennictwa, w tym książki „Technologia Farbiarstwa” napisanej w 1954 r. wspólnie z prof. Edmundem Trepką.

Adam Łukoś odbył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej w 1954 roku, specjalizując się w zakresie technologii włókna i farbiarstwa. Ukończył studia z wyróżnieniem, co zaowocowało prestiżową pracą w Zakładzie Wykończalnictwa Centralnego Laboratorium Przemysłu Bawełnianego (protoplasty Instytutu Architektury Tekstyliów), gdzie do stycznia 1968 roku pracował na stanowisku kierownika Pracowni Fizyko-Chemicznej. Pracownia ta prowadziła badania w zakresie analizy chemicznej barwników, środków pomocniczych oraz odporności na czynniki użytkowe. W tym okresie nastąpiła w Polsce liberalizacja polityczna i gospodarcza co umożliwiło kontakty z zagranicznymi firmami produkującymi barwniki i chemikalia dla przemysłu włókienniczego, takimi jak: BASF, Bayer, Ciba, Hoechst, Francolor. Te kontakty umożliwiły Adamowi Łukosiowi poznawanie najnowszych technologii i nabywanie doświadczeń podczas próbnej produkcji na Wydziale Doświadczalnym Wykończalni Centralnego Laboratorium Przemysłu Bawełnianego.

Jednocześnie popołudniami pracował w fabryce „Filmdruk” Jana Frykowskiego. Przyczynił się do sukcesu firmy - jedwabne chusty i wzorzyste krawaty cieszyły się powodzeniem do tego stopnia, że wyroby te były eksportowane.

W tym czasie (jak twierdzą najbliżsi – nocami) napisał razem z Władysławem Ornafem książkę „Barwniki reaktywne - budowa i zastosowanie”, która została wydana w 1966 roku.

Była to monografia do której materiały czerpano z publikacji i patentów najważniejszych producentów i ośrodków badawczych zajmujących się barwikami reaktywnymi. Praca obejmuje całokształt problemu barwników reaktywnych w aspekcie budowy chemicznej oraz teorii i praktyki ich zastosowania we włókiennictwie z uwzględnieniem najnowszych metod barwienia i druku – jak napisał w swojej recenzji prof. J. Meissner. Książka „Barwniki reaktywne – budowa i zastosowanie” wpisała się w spis lektur studentów włókiennictwa i stanowiła wartościową monografię dla rzeszy chemików – kolorystów.

Adam Łukoś był też współautorem książki „Wykończalnictwo Włókiennicze” z 1967 r., która była przeznaczona dla, jak to opisano we wstępie, średniego personelu technicznego i wykwalifikowanych robotników.

W 1968 roku Adam Łukoś rozpoczął pracę w Poliglobie SA jako przedstawiciel szwajcarskiego koncernu chemicznego CIBA, który z czasem przekształcił się w CIBA-GEIGY. Obowiązki służbowe pozwoliły mu poznać pracowników wielu zakładów włókienniczych w Polsce, przez co stał się w tym środowisku osobą znaną i lubianą. Jako przedstawiciel ww. firmy, współpracował również z Instytutem Włókiennictwa gdzie przeprowadzał próby laboratoryjne przy udziale specjalistów z reprezentowanej firmy. Po roku 1980 firma CIBA-GEIGY poszerzyła swoją działalność na polskim rynku w dziedzinach przemysłu skórzanego, papierniczego, środków piorących i kosmetycznych. W związku z czym zwiększyła się

jego znajomość wiedzy jak również uznanie wśród kolorystów. W Poliglobie, będąc przedstawicielem koncernu CIBA, w okresie poprzedzającym coroczne seminaria polskich kolorystów, w 1972 roku był współorganizatorem sympozjum Polskiego Komitetu Kolorystyki, którego tematem przewodnim było hasło „Postęp w wykończalnictwie włókienniczym".

Podczas seminarium specjaliści z firmy CIBA wygłaszali referaty przedstawiając nowe technologie barwienia i drukowania z udziałem barwników i środków pomocniczych wytwarzanych w ich firmie.
Adam Łukoś brał czynny udział w sympozjach organizowanych przez Polski Komitet Kolorystyki (od pierwszego w 1984 do 1990 roku). Wygłaszał wartościowe, oparte na praktyce referaty i wnosił wiele istotnych uwag w dyskusjach. Dzięki pogodnemu usposobieniu i łatwości w nawiązywaniu kontaktów, potrafił w czasie wolnym od pracy być tak zwaną „duszą towarzystwa".

Poza pracą zawodową Adam Łukoś był zagorzałym kibicem sportowym. Przez jakiś czas grał sportowo w brydża i wywalczył zespołowe mistrzostwo Łodzi. Grał w tenisa, jeździł na nartach.

Odszedł nagle 6 stycznia 1991 roku w trakcie ulubionej gry w tenisa.

Jubileusz 50-lecia urodzin Adama

Władysław Ornaf

Władysław Ornaf urodził się 17.02.1928 roku. Korzenie nazwiska Ornaf na ziemiach polskich sięgają początków siedemnastego wieku. Jest ono silnie związane z włókiennictwem i terytorialnie z województwem łódzkim, głównie z okolicami Pabianic, Łasku i Zelowa. Już jego dziadek Franciszek, wg dokumentów metrykalnych, był tkaczem. W wykazie pracowników Fabryki Towarzystwa Akcyjnego Kindlera w Pabianicach z okresu międzywojennego znaleźć można 6 osób o tym nazwisku Nic więc dziwnego w tym, że także obaj synowie Czesława Ornafa (ur. 4.09.1902 r. w Pabianicach), Władysław i młodszy Bolesław (ur. 19.07.1929 r.), kontynuowali tradycje ro-

dzinne. Obaj studiowali na Politechnice Łódzkiej u Profesora Edmunda Trepki, na kierunku farbiarstwo i wykończalnictwo. Władysław po ukończeniu studiów pracował w Zakładach Przemysłu Bawełnianego w Prudniku na stanowisku technologa w wykończalni, później jako przedstawiciel francuskiej firmy Francolor. Następnie podjął pracę w firmie MUNDIAL SA, w której reprezentował interesy firmy brytyjskiego koncernu ICI.

W 1968 roku, wspólnie z Adamem Łukosiem, wykorzystując swoją wiedzę praktyczną i korzystając z dostępu do najnowszych publikacji, patentów i zasobów doświadczalnych firm, których byli przedstawicielami, napisali i wydali bardzo cenną książkę pt. „Barwniki reaktywne – budowa i zastosowanie". Stanowiła ona w tamtym czasie, a i dziś wielu kolorystów także do niej zagląda, kompendium wiedzy nie tylko o najnowszej grupie barwników do włókien celulozowych, ale także szeroką wiedzę o budowie i właściwościach samych włókien. W końcu lat sześćdziesiątych wyjechał wraz z rodziną do Norwegii, gdzie pracował w firmie Protan A/S, produkującej alginiany, w tym alginiany do wytwarzania zagęszczeń alginianowych do druku barwnikami reaktywnymi. Kolejnym miejscem pracy była firma Du Pont Europe, mieszcząca się w Paryżu, w której pracował do czasu przejścia na emeryturę. Mieszkał z rodziną w Paryżu, a później przeprowadził się na południe Francji przy granicy ze Szwajcarią. Władysław Ornaf poza ogromnym doświadczeniem zawodowym we włókiennictwie, interesował się wieloma innymi dziedzinami wiedzy. Znajomość języków obcych wykorzystywał tłumacząc książki lub ich rozdziały na inne języki i publikując w różnych językach. Dorobek autora jest dokładnie przedstawiony przez WorldCat (http://worldcat.org/identities/viaf102140628/) i obejmuje: 10 prac w 18 publikacjach, w 3 językach (angielski, polski i francuski) oraz 24 wydania książkowe m.in.:

- *Chemia i technologia materiałów wybuchowych pod red. Tadeusza Urbańskiego; 5 edycji opublikowanych w latach 1964-1985 w j. ang.,*
- *Barwniki reaktywne – budowa i zastosowanie; wyd. w 1966 r.; wspólnie z Adamem Łukosiem, 3 edycje w j. pol.,*

- *Chemia związków wielkocząsteczkowych; pod red. V. V Korshak, 1 edycja opubl. w 1957 r., w j. pol.*
- *Brachymatacarpie cogenitale et le traitement chirurgical par allongement extemporare; wyd. przez Władysław Ornaf, 1 edycja opubl. w 1986 r. w j. fran. ,*
- *Barwienie mieszanek z włókien syntetycznych; wyd. przez Władysław Ornaf, 1 edycja opubl. w 1962 r. w j. pol.,*
- *Alginian sodowy - zależności pomiędzy budową i aplikacją w druku tekstyliów, Władysław Onaf, Textilveredlung, 1969, vol. 4, no.* ***11,*** *p. 850 (12 pp) w j. niem.*

Bardzo interesującą pozycją w tym wykazie jest dysertacja doktorska Władysława Ornafa w języku francuskim dotycząca leczenia wrodzonej brachymetacarpii (zwyrodnień kości u rąk, nóg i kręgosłupa) z wykorzystaniem specjalnie spreparowanych listków filmowych zawierających dawkowane porcje leku do leczenia tych schorzeń. Przygotowywanie filmów ODF ex tempore zapewnia większą możliwość regulacji dawkowania, wpływając na przestrzeganie przez pacjenta zaleceń farmakoterapii (Farm Pol., 2019, 75, (10): 568–574). Najpewniej praca ta jest rezultatem zdobytego doświadczenia eksperymentalnego w zakresie polimerów w pracy w firmie DuPont.

Przedstawione informacje o autorach książki pochodzą z wywiadów rodzinnych, od współpracowników, przyjaciół ze środowiska chemików kolorystów oraz z zasobów internetowych.

Barwniki reaktywne stosowane do barwienia włókien celulozowych metodami wyciągowymi

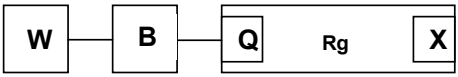
Kazimierz Blus

Najważniejszą stosowaną do barwienia włókien celulozowych i jednocześnie najbardziej dynamicznie rozwijającą się grupą barwników są barwniki reaktywne. Barwniki reaktywne obejmują pełną paletę kolorystyczną dając wybarwienia o żywych odcieniach. Tworzą one kowalencyjne wiązania z grupami hydroksylowymi włókien celulozowych, w wyniku czego wybarwienia charakteryzują się bardzo dobrymi odpornościami na działanie czynników mokrych, co sprawia że wyroby barwione barwnikami reaktywnymi są akceptowane przez konsumentów.

Pomysł trwałego związania substancji barwnych z włóknem celulozowym poprzez wzajemną reakcję chemiczną pojawił się równocześnie z pierwszymi systematycznymi badaniami nad celulozą. Badania dotyczyły barwnych estrów i eterów. Cross i Bevan otrzymali barwne estry celulozy w wyniku estryfikacji celulozy chlorkiem nitrobenzoilu i wielostopniowej syntezy barwnika na włóknie [1]. Grupy hydroksylowe celulozy estryfikowano różnymi chlorkami i bezwodnikami związków organicznych. Eteryfikację celulozy prowadzono stosując barwniki zawierające grupy: chloroacetyloaminową, chloroetanosulfonylową, 2-siarczanoetylosulfonylową [2,3].

Dynamiczny rozwój badań nad barwnikami reaktywnymi zapoczątkowali Rattee i Stephen, estryfikując włókna celulozowe barwnikami dichlorotriazynowymi (pochodne chlorku cyjanuru) i udowadniając kowalencyjne (chemiczne) wiązanie się barwnika z włóknem w procesach barwienia [4,5].

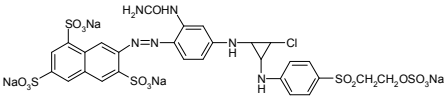
Budowa barwników reaktywnych jest dwuczłonowa, zawiera w swojej strukturze rozpuszczalny w wodzie układ chromoforowy (m.in. azowy, antrachinonowy) oraz układ reaktywny prowadzący do utworzenia wiązania kowalencyjnego barwnik –włókno [6].



B - układ lub układy chromoforowe barwnika reaktywnego,
W - grupy nadające cząsteczce rozpuszczalność w wodzie (sulfonowe, karboksylowe),
Rg -układ reaktywny,
X - grupa opuszczająca układ reaktywny podczas reakcji z włóknem,
Q - łącznik, mostek pomiędzy układem reaktywnym a układem chromoforwym.

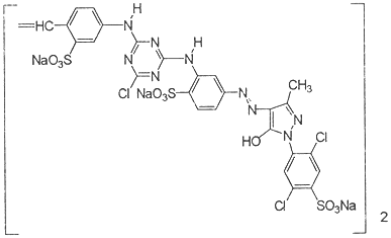
Dynamiczny rozwój barwników reaktywnych dotyczył w głównej mierze układów reaktywnych, a w mniejszym stopniu układów chromoforowych. Od układów chromoforowych barwników reaktywnych wymaga się wybarwień o żywych odcieniach, wysokich odporności na działanie światła oraz stabilności barwy w szerokim zakresie pH (odporność na pot kwaśny i alkaliczny).

Żółcienie reaktywne są barwnikami azowymi pochodnymi amin aromatycznych (rys. 1), pirazolonów (rys. 2) i pirydonów jako składników biernych.



Rys.1. Układ chromoforowy C.I. Reactive Yellow 145 (420nm)

Aktualnie zostały wycofane z produkcji barwniki pochodne amin aromatycznych z grup MAK III A1 i MAK III A2.

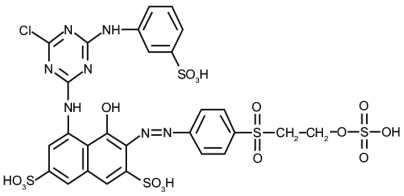


Rys. 2. Układ chromoforowy C.I. Reactive Yellow 35

Wybarwienia barwnikami pochodnymi pirazolonów charakteryzują się wysokimi odpornościami na działanie światła.

Oranże reaktywne są barwnikami azowymi, pochodnymi głównie kwasu I (kwas 6-amino-1-hydroksynaftaleno-3-sulfonowy).

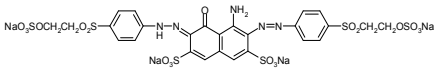
Czerwienie reaktywne są pochodnymi głównie N-acylowanego kwasu H (kwas-1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-disulfonowy) zawierającymi jeden lub dwa izolowane układy azowe (rys. 3). Odporności wybarwień na działanie światła dla intensywności wybarwień 1:1 wynoszą od 4-5 do 5.



Rys. 3. Układ chromoforowy C.I. Reactive Red 195 (543 nm)

Fiolety reaktywne są kompleksami miedziowymi związków o,o'-dihydroksyazowych pochodnych kwasu H. Aktualnie straciły na znaczenie ze względów ekologicznych.

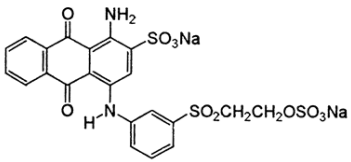
Granaty i **czernie** reaktywne są związkami disazowymi, otrzymanymi przez dwukrotne sprzęganie z kwasem H. Najpopularniejszym barwnikiem szeroko stosowanym do barwienia włókien celulozowych jest C.I. Reactive Black 5 (rys. 4).



Rys. 4. C.I. Reactive Black 5

Barwnik C.I. Reactive Black 5 jest granatem posiadającym maksimum absorbancji przy 596 nm. W celu uzyskania wybarwień na kolor czarny, barwnik jest niuansowany odpowiednimi oranżami. Zaletą produktu jest niska cena. Wadą - niskie powinowactwo do włókien celulozowych oraz niskie odporności na działanie światła z równoczesnym działaniem potu. Aminokwasy (L-histydyna) znajdujące się w pocie katalizują procesy rozkładu układu chromoforowego. Pewne modyfikacje układu chromoforowego czerni zostały zaprezentowane na XXXV Seminarium Polskich Kolorystów [7].
Wśród barwników azowych nie spotyka się czystych błękitów o żywych odcieniach.

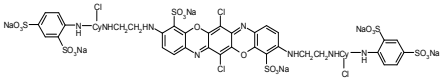
Błękity reaktywne są pochodnymi 1,4-diaminoantrachinonu (rys. 5), trifenodioksazyny (rys. 6), kompleksów miedziowych formazanów (rys. 7) i ftalocyjanin (rys. 8).



Rys. 5. Układ chromoforowy C.I. Reactive Blue 19

Wadą barwników antrachinonowych jest wieloetapowy sposób syntezy, kłopotliwy z ekologicznego punktu widzenia. Barwniki antrachinonowe są drogie. Barwniki antrachinonowe posiadają niskie wartości absorbancji molowej (15 000-20 000).
Barwniki trifenodioksazynowe (rys. 6) [3,8] barwią włókna na intensywny jaskrawy błękit w kolorze nieba. Ze względu na wieloetapową, trudną technologicznie syntezę np. utleniająca cyklizacja w 15% oleum, barwniki dioksazynowe również są drogie. Barwniki

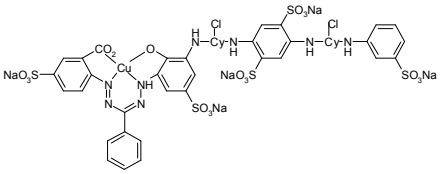
tej grupy charakteryzują się bardzo wysoką wydajnością kolorystyczną (absorbancja molowa 75 000-80000) co rekompensuje ich cenę. Wybarwienia posiadają wysokie oporności na działanie światła.



Rys. 6. Układ chromoforowy C.I. Reactive Blue 198

W wodzie, w kąpielach barwiących, barwniki dioksazynowe wykazują silną tendencje do agregacji, a ich absorbancja molowa ulega obniżeniu nawet o 50%. Procesy aplikacyjne należy prowadzić w kąpielach o dużej krotności w obecności środków pomocniczych o właściwościach dysagregujących. W kąpielach o małej krotności barwniki osadzają się na powierzchni włókien dając wybarwienia o niższych odpornościach użytkowych np. na tarcie.

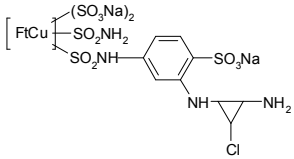
Bardzo dobre odporności na działanie światła posiadają wybarwienia miedziowymi kompleksami barwników formazanowych (rys. 7).



Rys. 7. Układ chromoforowy barwnika C.I. Reactive Blue 160

Barwniki formazanowe charakteryzują się nieznacznie większą wydajnością kolorystyczną od barwników antrachinonowych (22 000-25 000). Wadą barwników formazanowych jest stabilność kompleksu miedziowego. W środowisku kwaśnym następuje powolny rozpad kompleksu (ślina, pot kwaśny). Problem stanowią również ścieki po procesie aplikacji na włókna celulozowe. Ich dekoloryzacja metodami przez utlenianie (AOPs) wprowadza do roztworu związki miedzi. Oczyszczona w ten sposób solanka nie nadaje się do powtórnego użycia.

Podobną wadę posiadają reaktywne turkusy pochodne ftalocyjaniny miedziowej. Niewielkie powinowactwo do włókien generuje duże ilości barwnika w ściekach i tym samym duże ilości związków miedzi w ściekach.

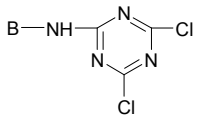


Rys. 8. Układ chromoforowy barwnika C.I. Reactive Blue 41

Żadna z czterech wymienionych grup błękitów nie spełnia w pełni wymogów dotyczących ekologii oraz całkowicie bezpiecznego użytkowania barwionych wyrobów. Niektóre barwniki pochodne antrachinonu i trifenodioksazyny są uczulające. Kompleksy miedziowe formazanów i ftalocyjanin wprowadzają do ekosystemu wodnego związki miedzi.

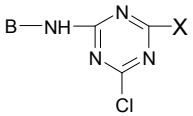
Układy reaktywne barwników do włókien celulozowych [3,6,8,9].

Drugim członem barwników jest układ reaktywny tworzący z włóknem celulozowym wiązanie kowalencyjne. Powszechnie produkowane są barwniki pochodne 1,3,5-trichloro-2,4,6-triazyny (chlorku cyjanuru), w których w środowisku wodnym pierwszy atom chloru wymienia się na nukleofil w temp. 0-5^{0}C, drugi w temp.35-40^{0}C, trzeci w temp. 80-85^{0}C. Różnice w reaktywności atomów chloru zostały wykorzystane do syntezy barwników dichloromonotriazynowych (rys. 9, ICI Procion MX, 1956) oraz barwników monochlorotriazynowych (rys.10, ICI Prociom H 1957, CIBA Cibacron 1957).



Rys. 9. Układ reaktywny barwników dichlorotriazynowych

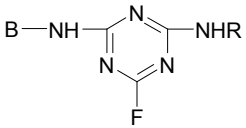
Barwniki dichloromonotriazynowe bardzo łatwo hydrolizują a hydrolizaty nie wiążą się chemicznie z włóknem celulozowym.



X = NHR, OR

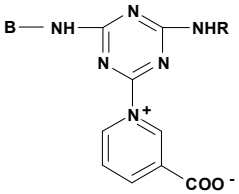
Rys. 10. Układ reaktywny barwników monochlorotriazynowych

Reaktywność barwników monochlorotriazynowych zwiększa się przez zastąpienie atomu chloru atomem fluoru (rys.11, Ciba-Geigy Cibacron F 1992, Novacron 1992). Tym asortymentem barwników można barwić w temp. 40^{0}C [11].



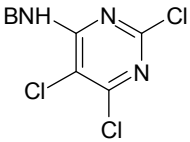
Rys. 11. Układ reaktywny barwników monofluorotriazynowych

Barwnikami reaktywnymi można barwić w środowisku zbliżonym do obojętnego wymieniając atom chloru w barwniku monochlorotriazynowym na czwartorzędową grupę aminową. Do tego celu najbardziej przydatny jest kwas nikotynowy (rys. 12, Nippon Kayaku, Kayacelon React 1984). Jego obecność w cząsteczce barwnika powoduje zwiększenie rozpuszczalności. Uwalniając się w reakcji barwnika z włóknem grupa odchodząca nie jest uciążliwa ze względu na brak zapachu i nietoksyczność. Parametry procesu barwienia: pH 6.8-7.5, temp. 100-120^{0}C. Wydajności barwienia barwnikami Kayacelon React są mniejsze niż ich odpowiedników chlorotriazynowych. Odporności wybarwień na działanie światła są nieznacznie niższe. Barwniki Kayacelon React są polecane do barwienia składnika celulozowego mieszanek poliester – bawełna.



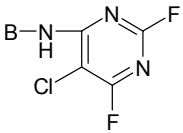
Rys. 12. Układ reaktywny barwnika Kayacelon React

Mniejszą reaktywnością w stosunku do halogenotriazyn charakteryzują się halogenopirymidyny (rys. 13, Sandoz, Drimarene 1960). Optymalna temp. wiązania się barwników z włóknem wynosi 90-95^{0}C.



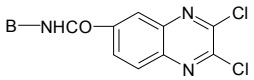
Rys.13. Układ reaktywny 2,4,5-trichloro-1,3-pirymidyny

Reaktywność układu pirydynowego zwiększa się po zastąpieniu atomów chloru atomem fluoru (rys. 14, Bayer Levafix 1971) lub grupą metylosulfonylową.



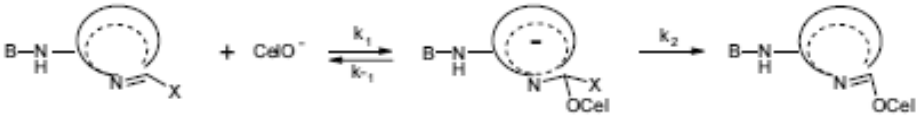
Rys.14. Układ reaktywny 2,4-difluoro-5-chloro-1,3-pirymidyny

Mniejsze znaczenie posiadają barwniki reaktywne z układami halogeno-1,2-pirymidyny. Do układów reagujących z włóknem celulozowym w reakcjach nukleofilowego podstawienia należą pochodne dichlorochinoksaliny (rys. 15, Bayer Levafix E 1961) i chlorobenzotiazolu.



Rys. 15. Układ reaktywny barwników dichlorochinoksaliny

Barwniki z układami halogenoheterocyklicznymi reagują z włóknem celulozowym według mechanizmu aromatycznego nukleofilowego podstawienia typu S_N2 tworząc z celulozą ugrupowanie pseudoestrowe (rys. 16) [6,8].



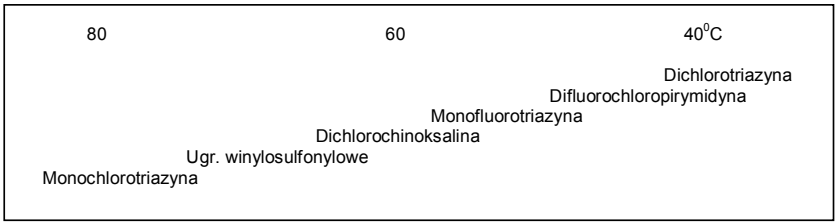
Rys. 16. Mechanizm reakcji układów halogenoheterocyklicznych z celulozą

Bardzo duże znaczenie posiadają barwniki reaktywne z ugrupowaniem 2-siarczanoetylosulfonylowym (Hoechst, Remazol 1957) opcjonalnie z ugrupowaniem 2-chloroetylosulfonylowym [12]. Ugrupowania 2 siarczanoetylosulfonylowe i 2-chloroetylsulfonylowe są prekursorami mniej stabilnego ugrupowania winylosulfonylowego. W środowisku słabo alkalicznym pH 8,0-8,5 następuje eliminacja grupy siarczanowej. Ugrupowanie winylosulfonylowe reaguje z włóknem celulozowym w środowisku silnie alkalicznym przy pH 9,5-10,5 w reakcji nukleofilowego przyłączenia.

$$BSO_2CH_2CH_2OSO_3Na + Na_2CO_3 \rightarrow BSO_2CH{=}CH_2$$

$$BSO_2CH{=}CH_2 + CelO^- \rightarrow BSO_2CH_2CH_2OCel$$

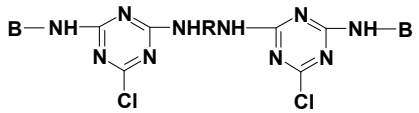
Grupa siarczanowa zapewnia barwnikom lepszą rozpuszczalność w wodzie zmniejszając powinowactwo do celulozy w stosunku do ugrupowania winylosulfonylowego.
Z ponad 300 układów reaktywnych tylko nieliczne znalazły praktyczne znaczenie w syntezie barwników do celulozy. Każdy z tych układów wymaga określonych parametrów dotyczących temperatury i pH środowiska w celu maksymalnego związania z włóknem celulozowym.



Optymalne temperatury barwienia w metodach wyciągowych barwnikami reaktywnymi [10]

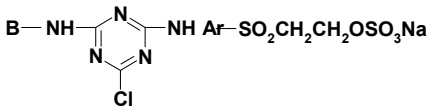
W metodach wyciągowych barwniki reaktywne wiążą się z włóknem celulozowym w granicach 60%. W celu zwiększenia stopnia związania z włóknem zaczęto produkować barwniki z większą liczbą układów reaktywnych. W asortymentach barwników z dwoma układami reaktywnymi można wyróżnić barwniki z takimi samymi układami reaktywnymi (homobifunkcyjne) lub też z różnymi układami reaktywnymi (heterobifunkcyjne). Dwa układy 2-siarczanoetylosulfonylowe wchodzą w skład cząsteczki C.I. Reactive Black 5. Wśród pochodnych chlorku cyjanuru do barwników homobifunkcyjnych zaliczamy barwniki monochloroditriazynowe (rys. 17, ICI Procion HE, HE-XL 1970) oraz barwniki monofluoroditriazynowe (Ciba, Novacron LS 1972). Asortyment barwników Novacron aplikuje się na włókna

stosując tylko 40g/dm^3 siarczanu sodu w kąpieli.



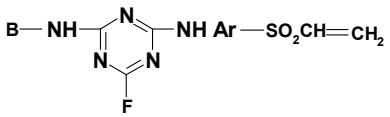
Rys. 17. Układ reaktywny monochloroditriazynowy

Do układu monohalogenoditriazynowego można przyłączyć dwa różne układy chromoforowe. Barwniki heterobifunkcyjne pojawiły się na rynku w roku 1980 pod nazwą asortymentową Sumifix Supra. Zawierają w cząsteczce układ monochlorotriazynowy i 2-siarczanoetylosulfonylowy (rys. 18).



Rys. 18. Układ reaktywny heterobifukcyjny monochlorotriazynowy i 2-siarczanoetylosulfonylowy

Tego typu barwniki są produkowane przez wiele firm pod nazwami asortymentowymi m. in. Sumifix, Synozol, Everzol, Polactive. Barwniki z wymienionymi układami reaktywnymi wiążą się z włóknem ponad 80% z jednoczesnym poszerzeniem zakresu temperatury aplikacji na włókna od 60 do 85^{0}C [5].Wybarwienia barwnikami z tymi dwoma układami reaktywnymi są stabilne w szerokim zakresie pH. W środowisku zasadowym stabilne jest wiązanie pomiędzy włóknem i resztą triazynową (pseudoestrowe) a w środowisku kwaśnym wiązanie eterowe powstałe w reakcji grupy winylowej z celulozą.
W 1988 r. zostały wprowadzone na rynek barwniki z układami reaktywnymi monofluorotriazynowym i winylosulfonylowym (rys. 19, Ciba-Geigy Cibacron LS 1988) Oba układy posiadają zbliżoną reaktywność podczas procesu barwienia. Wybarwienia są stabilne w szerokim zakresie pH.



Rys. 19. Układ reaktywny monofluorotriazynowy/winylosulfonylowy

Kierunki badawcze w grupie barwników do włókien celulozowych w okresie ostatniego dwudziestolecia [9]

Badania prowadzono nad:

- wzrostem intensywności wybarwień w ciemnych kolorach-głównie czerniach,
- większymi współczynnikami związania barwnika z włóknem poprzez zwiększenie w cząsteczce układów reaktywnych,
- poprawą odporności na działanie światła,
- mieszankami barwników do barwienia bawełny na ciemne kolory,
- trójkami chromatycznymi barwników,
- ekologią procesu barwienia.

Firma Huntsman wprowadziła na rynek asortyment barwników Avitera SE zawierających trzy grupy reaktywne oraz specjalny środek piorący do usuwania barwników niezwiązanych z włóknem pod nazwą Eriopon LT. Kompatybilna trójka chromatyczna:

C.I. Reactive Yellow 217-złocista żółcień nie wykazująca zjawiska fotochromii,
C.I. Reactive Red 286-czerwień o odcie niu brylantowo-niebieskim,
C.I. Reactive blue 281-ciemny granat o zielonkawym odcieniu.

Zgodnie z informacjami firmy, zastosowane do barwienia barwniki Avitera SE pozwalają na skrócenie czasu, zmniejszenie ilości wody i energii podczas procesów aplikacyjnych na włókna celulozowe. Współczynniki wyczerpywania z kąpieli (W), związania z włóknem (Z) oraz wydajność procesu bar-

wienia (E) dla wybarwień jednoprocentowych na bawełnie.

	W	Z	E
Yellow	88.2	90.6	79.9
Red	93.4	93.5	87.3
Blue	84.4	93.0	78.5

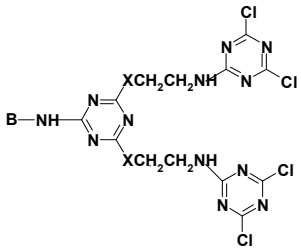
Firma Dystar proponuje do wybarwień na ciemne kolory asortyment Ultra Deep RGB wysokiej koncentracji barwników pozwalającej na zmniejszenie o 50% ilości barwnika w stosunku do innych produktów znajdujących się na rynku. Po procesie barwienia zalecane jest dwukrotne pranie z dodatkiem środka powierzchniowo czynnego Sera-Fast C-RD. Szczególnie polecane są czernie Remazol Onyx Black RGB (neutralna czerń) i Remazol Midnight Black RGB. Widmową charakterystykę wybarwień zaprezentowano na XXXV Seminarium Polskich Kolorystów [7].

Na jasne kolory Firma Dystar rekomenduje do barwienia trójkę chromatyczną Procion HE- XL (Amber HE- XL, Red Brown HE-XL, Dark Blue HE-XL) oraz wprowadzony na rynek pierwszy fluoroscencyjny reaktywny barwnik Remazol Luminous Yellow FL.

Wprowadzenie więcej niż dwóch ugrupowań reaktywnych znacznie rozbudowuje cząsteczkę barwnika co w wielu przypadkach skutkuje obniżeniem wydajności kolorystycznej oraz może wpływać na równomierność wybarwień spowodowaną niedostateczną migracją w głąb włókna. W dalszym ciągu są patentowane barwniki zawierające więcej niż dwa układy reaktywne. Firma CIBA opatentowała barwniki z dwoma układami monohalogenotriazyno/winylosulfonylowymi.

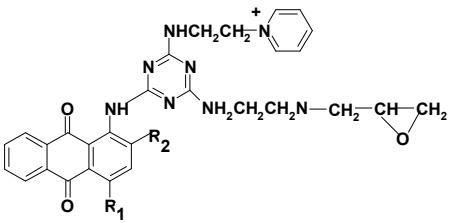
Firma Procter&Gamble opatentowała barwniki z dwoma układami dichlorotriazynowymi (rys. 20).

Tym asortymentem bawników barwi się metodami wyciągowymi w temp. 50^0C w obecności siarczanu sodu. Stopień związania z włóknem wynosi 95%.



Rys. 20. Ogólny wzór barwników Procter&Gamble

Włókna celulozowe posiadają ujemny ładunek zwiększający się ze wzrostem alkaliczności środowiska. Wydaje się zatem, że włókna celulozowe powinny być barwione reaktywnymi barwnikami kationowymi z kąpieli nie zawierających elektrolitów. Z wielu struktur wybrano barwniki otrzymane przez Zhenga (rys. 21)[13]



Rys. 21. Kationowy barwnik reaktywny do włókien celulozowych

Barwnikiem tym barwi się włókna celulozowe w temp. 60^0C w obecności węglanu sodowego 20 g/dm^3. Wyczerpanie z kąpieli jest ilościowe, a stopień związania z włóknem za pomocą grupy epoksydowej wynosi 90%. Brak jest danych na temat jakości wybarwień.

W ostatnim pięcioleciu brak jest interesujących publikacji związanych z syntezą barwników reaktywnych. Pakistańczycy modyfikowali mostek barwników Procion HE stosując rożne aminy pochodne 4,4'-diaminodifenylometanu (związek kancerogenny).

Aplikacja barwników reaktywnych na włókna celulozowe przez wyczerpywanie z kąpieli [9].

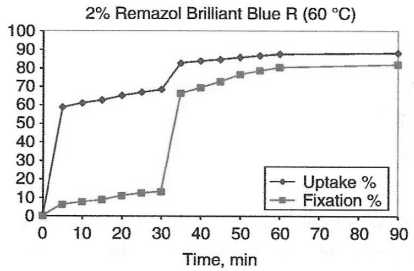
Barwniki reaktywne aplikuje się na włókna celulozowe głównie metodami wyciągowymi składającymi się z trzech etapów:

1. Sorpcja barwników z kąpieli o pH zbliżonym do obojętnego. Barwniki powinny charakteryzować się odpowiednia substantywnością. Substantywność barwników zwiększa się przez dodatek elektrolitu do kąpieli (siarczan lub chlorek sodu). Włókna celulozowe są naładowane ujemnie. Dodatek elektrolitu pozwala pokonać barierę elektrostatycznego odpychania pomiędzy barwnikiem a włóknem. Ilości elektrolitów dodawanych do kąpieli wynoszą od 40 do 100 g/dm$^{3.}$. Elektrolity do kąpieli wprowadza się na dwa sposoby. Do kąpieli zawierającej barwnik i włókno dodaje się elektrolit (korzystnie porcjami) lub też do kąpieli zawierającej włókno dodaje się elektrolit, a następnie rozpuszczony barwnik. W drugiej metodzie barwniki szybciej wyczerpują z kąpieli, co może prowadzić do nierównomierności wybarwień szczególne na jasne kolory. Włókna celulozowe powinny być hydrofilowe. W procesach aplikacyjnych stosuje się środki rozluźniające strukturę włókna oraz zapobiegające agregacji barwników w kąpielach.

2. Drugim etapem jest dodatek alkaliów do kąpieli w celu przeprowadzenia reakcji kowalencyjnego wiązania barwników z włóknem. Do kąpieli dodaje się roztwory węglanu sodu, wodorotlenku sodu lub fosforanu trisodowego. W praktyce alkalia dodaje się w kilku porcjach w kombinacjach węglan sodowy, ług sodowy. Ilość i rodzaj alkaliów jest zależna od budowy układu reaktywnego, rodzaju barwionego włókna (wiskoza, bawełna) oraz procentowości wybarwień (co wynika ze stechiometrii reakcji). Na tym etapie procesu pH kąpieli powinno wynosić 10.5-11.5. Przy tych wartościach pH szybkość reakcji z włóknem barwników znajdujących się na nim jest wielokrotnie wyższa niż reakcje hydrolizy. Stosunek stałych szybkości reakcji z celulozą do stałych szybkości reakcji z wodą w funkcji pH przedstawiono poniżej.

pH	k_{cel}/k_{wody}
9.46	25
9.74	26
10.99	25
11.70	25
11.94	19
12.63	16

Układy reaktywne barwników reagują z grupami hydroksylowymi celulozy znajdującymi się w amorficznej części włókna dostępnej dla barwnika. W reakcję wchodzi 75% pierwszorzędowych grup hydroksylowych przy atomie węgla C_6 oraz 25% grup drugorzędowych przy węglu C_2. Wprowadzone do kąpieli farbiarskiej alkalia działają jak elektrolity przesuwając stan równowagi barwnik w kąpieli/barwnik na włóknie na korzyść włókna. Równocześnie w kąpielach farbiarskich zachodzą reakcje hydrolizy układów reaktywnych oraz reakcje pomiędzy cząsteczkami barwników. Układy reaktywne barwników reagują ze zjonizowanymi grupami hydroksylowymi i grupami aminowymi barwników tworząc barwne związki o dużych masach cząsteczkowych. Na tym etapie barwienia zachodzą procesy sorpcji na włókno barwników z układami zhydrolizowanymi i niezhydrolizowanymi z jednoczesnym osadzaniem się na powierzchni włókien związków o dużych cząsteczkach, nie mieszczących się w porach włókien np. barwnik C.I. Reactive Black 5 w kąpielach farbiarskich przy pH powyżej 10 tworzy barwne produkty o różnym stopniu polimeryzacji. Krzywe procesu sorpcji barwnika Remazol Brillant Blue R (C.I. Reactive Blue 19) oraz krzywą kowalencyjnego wiązania się z włóknem celulozowym przedstawiono na rys. 22; parametry barwienia: krotność kąpieli 10:1, siarczan sodu 80 g/dm^3, fosforan trisodowy 20 g/dm^3.



Rys. 22. Krzywe wyczerpywania barwnika C.I. Reactive Blue 19 w kąpieli i wiązania z włóknem [9]

Związanie barwnika z włóknem celulozowym maleje przy wyższej procentowości wybarwień oraz wyższym stężeniu barwnika w kąpieli. Współczynniki związania z włóknem celulozowym czerwieni reaktywnych z różnymi układami reaktywnymi dla wybarwień 3% i 5%-wych przedstawiono poniżej:

Układy reaktywne	Wybarwienie 3%	5%
MCT/VS	76	68
MFT	64	56
MFT/VS	61	50
DFMCP	74	67
VS	68	58
MCT/MCT	57	49

gdzie: VS - ugr.winylosulfonylowe,
MFT - monofluorotriazyna,
MCT - monochlorotriazyna,
DFMCP – difluoromonochloropirymidyna.

Przyczyną malejących współczynników związania barwników w włóknem celulozowym ze wzrostem procentowości wybarwień jest malejąca dostępność grup hydroksylowych do reakcji z barwnikiem. Pewną rolę odgrywa również agregacja barwników we włóknach.

3. Trzecim etapem procesu aplikacji barwników na włókna celulozowe jest usuwanie niezwiązanych z nim barwników w procesach płukania w zimnej wodzie a następnie prania w obecności środków powierzchniowo czynnych. Wiele firm poleca własny zestaw środków dla danego asortymentu barwników. Całkowite usunięcie niezwiązanego z włóknem barwnika wymaga dużych nakładów dotyczących ilości wody, energii i czasu. Całkowite usunięcie związków nie związanych z włóknem praktycznie nie jest możliwe. Odrębny problem dotyczy odporności na wybarwień na ciemne kolory. Związki wielkocząsteczkowe powstające w alkalicznych kąpielach np. podczas wybarwień 8% czernią C.I. Reactive Black 5 osadzają się na powierzchni włókien pogarszając odporności na tarcie.

Najnowsze (ostatnie pięciolecie) publikacje dotyczą badań związanych z ekologią procesów aplikacji barwników reaktywnych na włókna celulozowe. Badania prowadzone były w kierunku:

- optymalizacji procesów aplikacji barwników reaktywnych [15,16],
- rozpuszczalnikowych metod barwienia [17],
- usuwania zhydrolizowanych barwników z włókien [18].

Podsumowanie

Barwniki reaktywne stanowią podstawową grupę użytkową do barwienia i drukowania wyrobów celulozowych. Największe znaczenie posiadają barwniki z dwoma układami reaktywnymi. Proces barwienia składa się z trzech etapów: sorpcja na włókno z kąpieli obojętnej, kowalencyjne wiązanie się barwników z celulozą w środowisku silnie alkalicznym, usuwanie niezwiązanego z włóknem barwnika w procesach prania. Istotny problem stanowią wysoko obciążone ścieki powstające po procesie barwienia w skład których wchodzą barwniki, środki pomocnicze i duże ilości elektrolitów. Wysoko obciążone ścieki niekorzystnie wpływają na wodne ekosystemy. Najnowsze badania dotyczą problemów związanych z ekologią stosowania barwników reaktywnych.

Literatura

[1] Cross C.F., Bevan E.J.: Reserches on Cellulose **1895.**

[2] Hoechst AG. DE 965 902 **1949**

[3] Hunger K.: Industrial dyes, chemistry, properties, applications, Wiley-WCH, **2003**,113

[4] Rattee I.D.,Stephen W.E.: ICI British Patent 772 030 **1954**

[5] RattelD.: Rev. Prog. Coloration **1984**, 14, 30.

[6] Zollinger H.; Color chemistry ,syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments, VCH,**1991,** 168

[7] Pruś St. i inni: Czernie czarniejsze od czerni Reactive Black 5, XXXV Semina rium Polskich Kolorystów, Zakopane-Kościelisko,**2019,** 105.

[8] Czajkowski W.: Nowoczesne barwniki dla włókiennictwa, Politechnika Łodzka, **2006** 47

[9] Lewis D.M.:Developments in the chemii stry of reactive dyes and their applica tions processes, Color .Technol**. 2014,** 130, 382.

[10] Łukoś A.,Ornaf W.: Barwniki reaktywne, Wydawnictwo przemysłu lekkiego i spo żywczego**, 1966.**

[11] Bayer DE-OS 1 644 208 ,**1967**

[12] von der Eltz H.U.: Textilveredlung, **1972**, 5,29.

[13] Zheng C.: Color,Technology**, 2012,** 120, 204.

[14] Sabir G., Saeed A.: J. Chem. Soc. of Pakistan, **2017**, 39 (6), 1017.

[15] Knatri A.: A reviev on development in dyeing cotton fabric with reactive dyes for effluent pollution, Journal of cleaner production, **2015**, 87, 50.

[16] Hossain Y.: Influence of process para meters of exhaustion, fixation and color strength in dyeing with reactive dyes, International J. of textile science and Engineering, **2020,** April

[17] Tang A., Lee C.,Wang Y.: Dyeing cotton with reactive dyes: a comparison be tween conventional water-based and solvent-assisted PEG-based recuse micelar dyeig system, Cellulose **2019**, 26 (3).

[18] Shairkh I., Munir S.: Removal of hydroli zed reactive dyes from cotton, Asian J. from chemistry, **2015,** 27 (6) 2129

Barwniki siarkowe – technologie i niekonwencjonalne zastosowania barwników siarkowych

Elżbieta Duńska

Barwniki siarkowe stosowane od około 150 lat są produktami siarkowania różnych związków aromatycznych, głównie amin i fenoli. Barwniki siarkowe to makromolekularne związki, które pomiędzy aromatycznymi podstawnikami (chromoforami) posiadają grupy dwusiarczkowe lub poli-siarczkowe ($-S_n-$) [4].

Barwniki siarkowe są stosowane chętnie ze względu na dość niską cenę i wyśmienite odporności wybarwień. Światowa konsumpcja barwników siarkowych w barwieniu włókien celulozowych stanowi około 7% [1]. Najczęściej są stosowane do barwienia kolorów średnich i ciemnych o niezbyt czystych odcieniach, szczególnie głębokich czerni.

Barwniki siarkowe są nierozpuszczalne w wodzie. W procesie barwienia zostają przeprowadzone w formę rozpuszczalną poprzez redukcję w środowisku alkalicznym. Forma leuko, powstała w wyniku redukcji, wykazuje powinowactwo do włókien i jest łatwo absorbowana przez włókno. Po wybarwieniu prowadzi się proces utleniania, podczas którego barwnik powraca do formy nierozpuszczalnej, co zapewnia trwałe związanie z włóknem i dobre odporności wybawień.

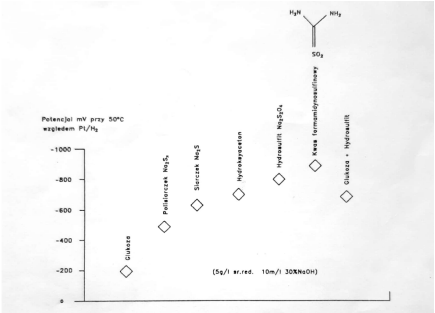
$$\text{R-S-S-} \xrightarrow{\text{redukcja } Na_2S} \text{R R-SNa}$$

$$\text{NaSR} \xrightarrow{\text{utlenianie}} \text{R-S-S-R}$$

gdzie: S-S to mostki siarkowe,
R–nierozpuszczalne chromofory.

Problemem znanym wcześniej w tej grupie barwników była konieczność stosowania do redukcji siarczku sodowego. Z tego powodu barwniki te były niebezpieczne w stosowaniu, gdyż proces technologiczny obciążał środowisko. Kolejnym problemem był dwuchromian potasu stosowany w procesie utleniania, co skutkowało zanieczyszczeniem ścieków jonami chromu i obecnością chromu na tkaninie. Stąd duża niechęć do stosowania tej grupy barwników – do lat osiemdziesiątych traciły ciągle na znaczeniu.

Ponieważ jednak barwniki siarkowe posiadają szereg zalet, od lat siedemdziesiątych prowadzono badania zmierzające do wyeliminowania siarczku sodu z procesu barwienia. Potencjał redukcji dla barwników siarkowych wynosi od - 400 mV do - 500 mV i dlatego można zastosować słabsze środki redukujące niż w przypadku barwników kadziowych [4]. Ukazało się szereg opracowań zapewniających bezpieczną redukcję barwnika siarkowego za pomocą środków redukujących takich jak: sulfoksylan sodowy, hydrosulfit, dwutlenek tiomocznika [5], hydroksyaceton, sole i kompleksy Fe(II), alkaliczne tetrakarbonylki żelaza [7] oraz mieszaniny glukozy i hydrosulfitu [4]. Również wiele firm chemicznych opracowało własne produkty do redukcji barwników siarkowych jak Reduktor D (Sandoz-Clariant), Tecoredukt 1000 na bazie organicznych kwasów sulfinowych (Textilcolor), Rongal 5242 – mieszanina ketonów alifatycznych (BASF).



Rys. 1. Potencjał redukujący środków redukujących

Prawdziwy przełom nastąpił po roku 1986, kiedy kilka firm chemicznych wprowadziło barwniki w formie rozpuszczalnej wstępnie zredukowanej – Cassulfon (Hoechst) lub Diresul RDT(Clariant), dzięki czemu nie

wymagały one zastosowania tak silnych środków redukujących – do procesu redukcji wystarcza zastosowanie samej glukozy, ew. mieszaniny glukozy i hydrosulfitu, a do procesu utleniania zaczęto stosować wodę utlenioną, bromian sodowy lub persulfat [2]. Do utleniania barwników można stosować różne metody i środki utleniające.

	Metody ciągłe				Metody wyciągowe			
Środek utleniający	*g/l*	*°C*	*pH*	*S*	*%*	*°C*	*pH*	*min*
Woda utleniona 35% soda amoniakalna	5-7 2-3	40	10	20-30	2-4 2	40	10	20
Woda utleniona 35% kwas octowy 80%	5-7 2	50	4-4.5	20-30	2-4 2	50	4-4.5	20
Diresul Oxidant BRI Liquid kwas octowy 80%	4-6 3-4	70	3.5	20-30	0.5-1,5 2	70	3.5	20
Jodek potasu kwas octowy 80%	1 3-4	70	4.5	20-30	0.5-1 2-3	70	4.5	20

W końcu XX i początkach XXI w. nastąpiły liczne zmiany organizacyjne i fuzje w firmach europejskich produkujących barwniki i obecnie na rynku EU dostępne są jedynie barwniki dopuszczone przez regulacje REACH – są to barwniki Diresul RDT firmy Archroma.
Barwniki Diresul RDT zawierają minimalną ilość siarczku sodowego (poniżej 2%), a do procesu redukcji stosuje się całkowicie biodegradowalne środki redukujące.
Profil ekologiczny Diresul RDT:

- nie zawierają metali ciężkich,
- nie uwalniają halogenków (AOX),
- nie zawierają żadnych szkodliwych i trujących substancji takich jak: formaldehyd, trój- i penta- chlorofenole,
- 100% biodegradowalne,
- łatwe uzdatnianie i odbarwianie ścieków,
- nie uwalniają wolnych amin – niemiecka regulacja o ochronie człowieka (MAK III),
- barwniki produkowane zgodnie ze standardami ISO 9001,
- spełniają Öko-Tex 100 w klasach I – IV.

Barwniki siarkowe są najczęściej stosowane w procesach ciągłych przy większych partiach produkcyjnych na tkaninach bawełnianych na odzież roboczą – drelichach, tkaninach jeansowych. Są również stosowane w barwieniu wątku w zastępstwie indyga. Ponieważ jest coraz większe zapotrzebowanie na mniejsze partie produkcyjne wykorzystywane są również w metodach okresowych – na barwiarkach typu jigger lub rzadziej typu jet, a także do barwienia wyrobów gotowych.

Odporności wybarwień

Odporności na czynniki mokre
Wybarwienia barwnikami siarkowymi, nawet na bardzo ciemne kolory, zapewniają bardzo dobre odporności na pranie, również w wysokich temperaturach do 90ºC. Wybrane barwniki charakteryzują się dobrymi odpornościami na pranie z chlorowaniem. Jednak większość ma dość słabe odporności na działanie środków utleniających jak podchloryn sodu lub woda utleniona.
Odporności na światło – barwniki siarkowe mają odporności na światło w zakresie: od 3-4 w odcieniach żółtych do 5- 7 w błękitach, zieleniach, granatach i brązach do 7 w czerniach.
Odporności na tarcie – słabą stroną barwników siarkowych są ich odporności na tarcie suche i mokre. Parametr ten jest różny w zależności od rodzaju barwnika, stosowanej metody barwienia, przygotowania tkaniny do barwienia właściwego i oprania tkaniny po barwieniu. Lepsze rezultaty uzyskuje się na tkaniach wstępnie opranych w barwieniu metodami ciągłymi – zwłaszcza Pad-steam (istotny jest czas parowania), gdzie następuje lepsza penetracja barwnika do włókna.
Odporności na tarcie udaje się poprawiać przez zastosowanie specjalnych utrwalaczy lub napawanie końcowe tkaniny miękką żywicą akrylową. Powstaje wówczas

ochronny film na powierzchni włókna, który nie zmienia chwytu i odcienia tkaniny. Możliwe jest uzyskanie wówczas odporności na tarcie suche na poziomie 4 i tarcie mokre 3-4. Poniżej podano przykładowe odporności wybawień dla wybranych barwników siarkowych.

Barwnik	**Pranie 90°C**, zabrudzenie białej tkaniny bw	**Pot alkaliczny**, zabrudzenie białej tkaniny bw	**Pot kwaśny**, zabrudzenie białej tkaniny bw	**Chlorowanie** 0,5 g/l, zmiana barwy	**Chlorowanie** 2g /l, zmiana barwy
Diresul Gelb RDT -E	4,5	4,5	4,5	4,0	4,0
Diresul Rot RDT-BG	3,5	4,5	4,5	4,0	3,5
Diresul Bordeaux RDT-6R	4,5	4,0	4,5	4,0	3,0
Diresul Brown RDT-R	4,0	4,0	4,0	4,0	3,0
Diresul Blau RDT-3R	3,5	4,5	4,5	4,5	4,0
Diresul Brillantgruen RDT-H	4,5	4,5	4,5	4,0	3,5

Obniżenie wytrzymałości na zrywanie podczas magazynowania

Niekorzystne warunki magazynowania jak: wysoka temperatura, duża wilgotność powietrza i pozostałości kwasów lub soli metali na włóknie mogą w przypadku koloru czarnego prowadzić do wydzielenia się kwasu siarkowego, w konsekwencji obniżenie wytrzymałości na zrywanie. Można temu procesowi zapobiec dodając w metodzie ciągłej 5 g/l sody amoniakalnej lub 10 g/l octanu sodowego do ostatniego przedziału płuczącego, a w metodzie wyciągowej 2% sody amoniakalnej albo 5% octanu sodowego.

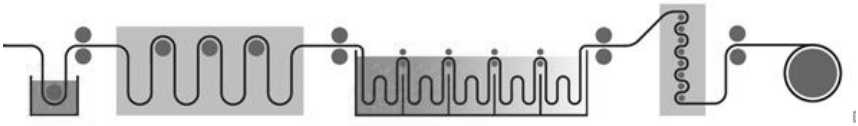
Procesy barwienia

Metody ciągłe
Pad-Steam

Proponowany skład kąpieli napawającej:

X	g/l barwnik Diresul RDT
15 - 25	g/l środek redukujący Reducing Agent D lub glukoza
15 - 20	g/l soda kaustyczna 50° Be
1- 2	g/l środek zwilżająco-odpowietrzający
1 -2	g/l środek sekwestrujaco-dyspergujący Dekol 2005 lub Ladipur RSK
0.2	g/l odpieniacz

- napawanie w 25-30°C (czernie w 60°C),
- parowanie 45-60 s parą nasyconą w 102-104°C,
- płukanie 60ºC dla czerni i 40-50ºC dla innych kolorów (przedziały 1-4),
- utlenianie przedziały 5-6,
- mydlenie - przedział 7, 80°C z środkiem dyspergująco-sekwestrującym i sodą amoniakalną – 2 g/l,
- płukanie - przedział 8.



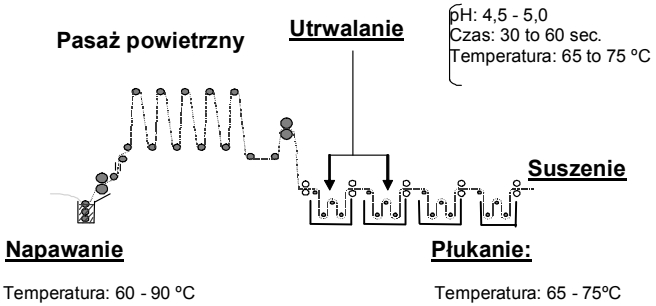
napawanie parowanie płukanie/utlenianie/mydlenie suszenie

Metoda Pad dry/pad-steam

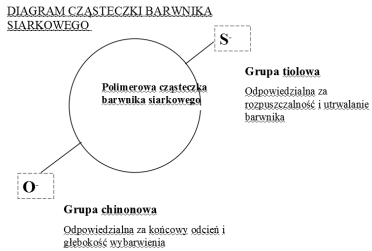
W metodzie tej napawa się tkaninę kąpielą zawierającą barwnik, środek zwilżający, środek sekwestrująco-dyspergujący, w temperaturze 25-30°C (czernie w 60°C), następnie suszy się w 140-150°C. W kolejnym etapie napawa się kąpielą z środkiem redukującym, środkiem dyspergującym i 15-20 g/l sody kaustycznej 50° Be. Parowanie przez 45-60 s w 102-104°C, płukanie, utlenianie i mydlenie tak jak w procesie Pad – Steam.

Proces Pad-OX

Kolejnym proponowanym procesem jest opracowany pod koniec lat dziewięćdziesiątych proces Pad-OX, który pozwala na prawie 100% związanie barwnika z włóknem, co umożliwia radykalne oszczędności wody, do 80% w stosunku do procesu klasycznego Pad Steam lub barwienia zimnonawojowego barwnikami reaktywnymi. Proces Pad-OX - prowadzi się w sposób następujący:



Po napawaniu kąpielą zawierającą barwnik siarkowy, środek redukujący, ług sodowy, środki odpowietrzające i dyspergujące następuje proces napowietrzenia, podczas którego barwnik wnika w głąb włókna. Utlenianie i utrwalanie barwnika następuje w pierwszych przedziałach pralnicy bez wcześniejszego prania, a potem następuje proces płukania. Do kąpieli utleniającej obok wody utlenionej i kwasu octowego dodawany jest utrwalacz kationowy.
Kluczem do mechanizmu tego procesu jest obecność reaktywnych grup tiolowych i chinonowych w cząsteczce barwnika i budowie barwnika – quasi polimerowej. Dzięki temu barwnik jest związany z włóknem w prawie 100%. Wybarwienie nie wymaga długiego płukania i prania, a ścieki są niezabarwione [2].



Przedstawiony powyżej proces może być zmodyfikowany w zależności od możliwości wyposażenia zakładu w urządzenia do barwienia metodą Pad-dry-ox lub Pad-steam-ox.

Barwienie wyciągowe

Maszyny jigger, aparaty nawojowe, jety - krotność kąpieli 10:1, barwienie przędzy.

Sposób barwienia:

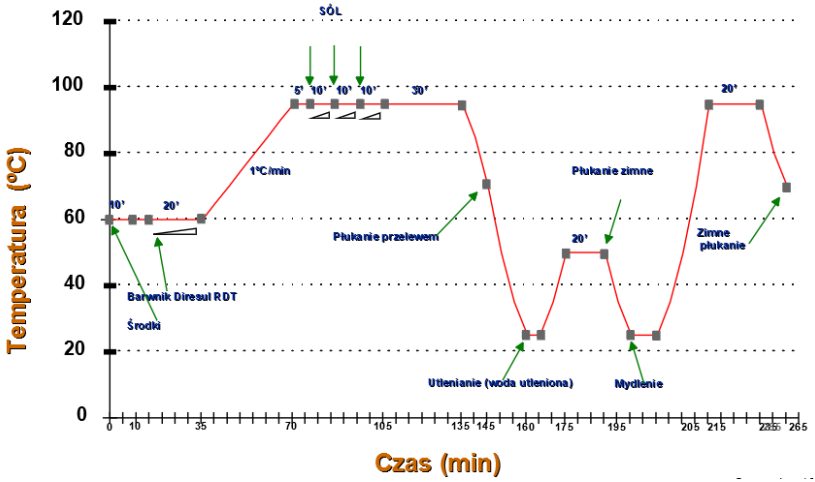
- barwnik, roztwór rozcieńczony miękką wodą w temp. 60°C, 1% Ladipur RSK lub Ladiquest 2005- środek sekwestrująco-dyspergujący 8 -10 % środek redukujący Reducing Agent D lub glukoza,
- 5% soda kaustyczna 50% % Barwnik Diresul RDT dodawany w temp.60-90°C, 20-40% sól kuchenna lub glauberska.

Barwienie czerni odbywa się w temp. 90ºC, (inne kolory można barwić w 60-70ºC):

- utlenianie,
- płukanie gorące,
- mydlenie 15 min at 80°C z 2% Ladipur RSK Liquid, 3% soda amoniakalna,
- płukanie zimne.

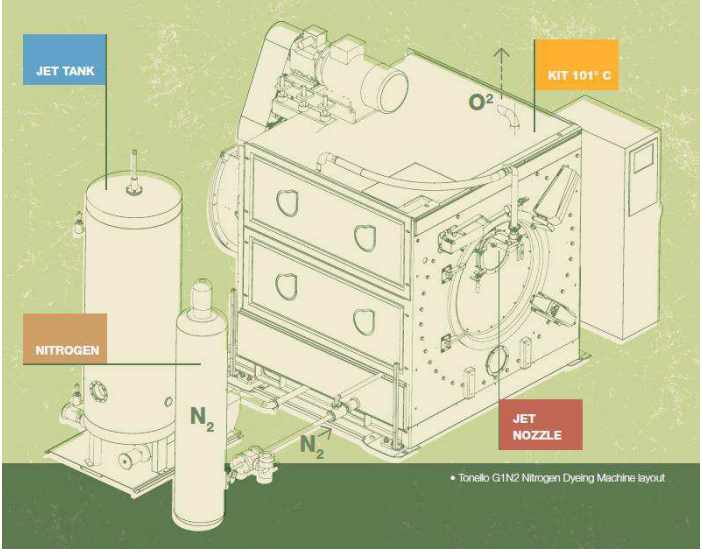
Podczas barwienia wyciągowego w aparatach farbiarskich częściowo wypełnionych kąpielą, obecność tlenu w urządzeniu może powodować pewne problemy: brązowienie i nierównomierne wybarwienie. Aby zapobiec negatywnemu działaniu tlenu konieczne jest zastosowanie nadmiarowej ilości środka redukującego, co powoduje w konsekwencji gorszą powtarzalność kolorystyczną. Trudno jest również uzyskać równomierne barwienie ze względu na załamywanie się dzianiny i tarcie dzianiny o metalowe części maszyn. W przypadku barwienia w paśmie na maszynach typu jet jest zalecane barwienie jedynie głębokich czerni. Inne kolory można barwić z zadowalającym efektem w aparatach nawojowych lub jiggerach.

Barwienie w atmosferze azotu



Dla uniknięcia powyższych problemów firma Clariant opracowała metodę barwienia, w której powietrze zastępuje się azotem. We współpracy z firmą Henriksen powstał Vacu-jigger, w którym specjalny rozdzielacz wprowadza do aparatu powietrze lub azot. Wraz z producentem maszyn – Tonello powstało urządzenie do barwienia wyrobów gotowych w atmosferze azotu.

Tonello G1N2 Nitrogen Dyeing Machine:
for controlled dyeing processes without the use of oxygen, under nitrogen atmosphere.



• Tonello G1N2 Nitrogen Dyeing Machine layout

New Sulphur Dyeing under nitrogen atmosphere_Garment processing – Liquor ratio : 5:1

A	25 G/L.	Glauber's Salt (solid)
B	0.3%	LEONIL EHC conc Liq
	0.5%	LADIQUEST 2005 conc Liq
	0.3%	ANTIMUSSOL HRS Liq
C	8 - 10%	Caustic Soda 50%
	3 - 5%	Soda Ash
D	8 - 10%	Reductor D p.
E	X%	DIRESUL RDT Liq *1
F	0.5%	DIRSOL EW Liq
	0.1%	Acetic Acid al 80% (PH 6-7)
G	2%	H2O2 *2 adjust pH to 3.5-4

*1 Recommended concentration> 2% dyestuff

*2 For DIRESUL OLIVE RDT-B150, DIRESUL BORDEAUX, RDT-BR150 e, DIRESUL BROWN RDT-R, we recommend using DIRESUL OXIDANT BRI LIQ to achieve full oxidation.

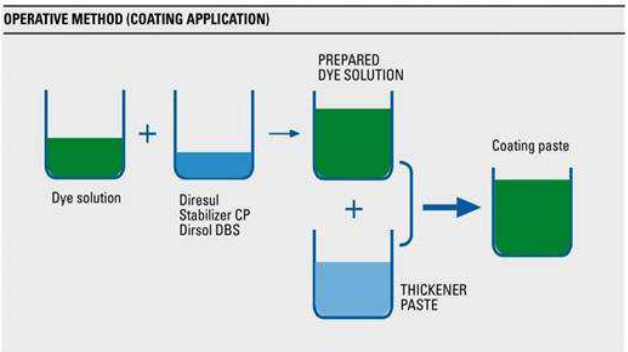
It is recommended to add 1 % Direfix AT p. to the final bath along with softener in case of black shades.

Inne metody aplikacji barwników siarkowych

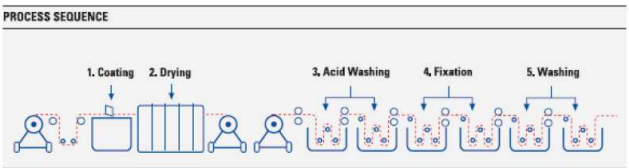
Powlekanie

Możliwe jest również nanoszenie barwników siarkowych przez powlekanie lub druk.
Do pasty powlekającej (lub drukarskiej) nie dodaje się środków wiążących – przygotowuje się zagęszczenie alginianowe, natomiast barwnik miesza się z odpowiednimi środkami:

- Diresul Stabilizer CP-środek dyspergujący i poprawiający właściwości reologiczne pasty,
- oraz Dirsol DBS (stabilizuje roztwór barwnika, utrzymując go w równomiernej dyspersji, zapobiega efektowi brązowienia). Oba komponenty miesza się przed powlekaniem. Podobnie postępuje się w przypadku drukowania. Po wysuszeniu tkaniny prowadzi się na pralnicy proces prania/utleniania i utrwalania z dodatkiem środka kationowego – Indosol E-50.



Coating process



- Apply and Dry at 110-150°C
- Fixation
  - H_2O_2(50%) 15 g/l
  - Direfix SD liq. 15 g/l
  - Ekaline F liq. 7 g/l
  - Acetic Acid pH 3.5-4
- Temperature 60°C (60-90 sec.)
- Washing at 50°C

Naniesienie barwnika po powlekaniu ma charakter powierzchniowy, dzięki czemu w czasie późniejszej obróbki enzymatycznej lub środkami utleniającymi można uzyskać interesujące efekty np. postarzenia.

W wyniku różnych modyfikacji procesu oraz odpowiedniej selekcji barwników można uzyskiwać różne modne efekty na dzianinach i tkaninach.

Proces Kameleon – barwienie kombinacją dwóch wyselekcjonowanych barwników o różnej podatności na dalszą obróbkę różnymi środkami utleniającymi, w szczególności obróbkę napawania kamieniami nasyconymi nadmanganianem potasu. Tego typu efekty uzyskuje się poprzez barwienie tkaniny w metodach ciągłych lub na jiggerze, dzianiny lub wyrobów w procesie wyciągowym, a następnie obróbkę kamieniami na wyrobach gotowych. Następuje wówczas częściowe utlenienie jednego z barwników, a efekt jest szczególnie widoczny na szwach i pogrubionych częściach. Możliwe jest rów-

nież drukowanie wzorów pastą z utleniaczami lub natryskiwanie miejscowe roztworem utleniacza, a następnie wypieranie wyrobów.

Ciekawe efekty uzyskuje się również, jeśli tkaninę jeansową, gdzie nitka zabarwiona jest indygiem, dobarwiamy następnie barwnikami siarkowymi, po czym już w wyrobie gotowym poddajemy obróbce utleniającej.

Efekt Vagabundo – w procesie tym w pierwszym etapie poddaje się procesowi kationizacji dzianinę, tkaninę lub wyrób gotowy, następnie barwi się barwnikami Optisul T – rozpuszczalna, anionowa forma barwnika, która nie ma powinowactwa do włókien celulozowych, a następnie prowadzi się obróbkę enzymatyczną w wyrobie gotowym. Uzyskuje się wówczas efekt postarzenia, wytarcia wyrobu z jednoczesnym nadaniem przyjemnego chwytu.

Barwienie z efektem jeansu - barwniki Diresul Indiblue RDT- R i Indiblue RDT-G, które nadają barwionym wyrobom odcienie

podobne do kolorów indyga. Barwienie może być prowadzone w sposób ciągły i okresowy. Wyroby gotowe uszyte z tych tkanin są następnie również poddawane obróbkom charakterystycznym dla wyrobów jeansowych, a więc obróbka enzymatyczna bądź też kamieniami z środkami utleniającymi.
Jak widać barwniki siarkowe posiadają wiele zalet i pozwalają na uzyskiwanie niekonwencjonalnych efektów z dobrymi odpornościami wybarwień. Dlatego ciągle są jeszcze produkowane i stosowane przez barwiarzy. Przy planowaniu procesów warto przeprowadzić wstępną kalkulację ekonomiczną i porównanie właściwości i odporności wybarwień z zastosowaniem barwników siarkowych z wybarwieniami barwnikami reaktywnym. Takie analizy prowadzone w Hiszpanii i Szwajcarii uwzględniające zarówno koszty barwnika jak i koszty procesu (zużycie energii, wody i koszty pracy) często pokazują, że wybarwienie barwnikiem siarkowym może być o 20-30% tańsze [8].

Materiały:

1. Muhammad Sohaib Atiq, Abdur Rehman, Kashif Iqobal, Faiza Safdar, Cellulose Chemistry i Technology, 2018
2. Oskar Annen, Melliand Textilberichte, 10/1998
3. M. Jimenez, N. Estape, Melliand Textilberichte, 9/2003
4. Mojka Bozic, Vanja Kokol, Dyes and Pigments 76, 2008
5. Wojciech Czajkowski, Jolanta Misztal, Dyes and Pigments 26, 1994
6. Wojciech Czajkowski, Jolanta Misztal, Przegląd Włókienniczy 1995
7. BASF, pat. niem. 4108240, 1992
8. Materiały informacyjne firmy Archroma
9. Materiały informacyjne firmy Hoechst
10. Materiały informacyjne firmy Textilcolor AG

Fundacja Rozwoju Polskiej Kolorystyki

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

Lista oferowanych aktualnie artykułów jest następująca:

Szara skala do oceny zmian barwy PN EN ISO 105 A02
Szara skala do oceny stopnia zabrudzenia bieli, PN EN ISO 105 A03
ECE detergenty w opakowaniach po 2 kg, PN EN ISO 105 C06 (typ 3) B
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 akrylonitrylowa (w metrach). PN EN ISO 105 F05 (akrylowa)
Tkanina towarzysząca wieloskładnikowa (pocięta w paczkach), PN EN ISO 105 F10
Tkanina towarzysząca bawełniana (pocięta w paczkach), PN EN ISO 105 F02
Tkanina towarzysząca wełniana (pocięta w paczkach), PN EN ISO 105 F01
Tkanina towarzysząca bawełniana do badania odporności wybarwień na tarcie (pocięta w paczkach), PN EN ISO 105 F09
Błękitna skala do badania odporności barwy na światło, PN EN ISO 105 B01 do B06
Tkanina towarzysząca wełniana (m) PN EN ISO 105 F01
Tkanina towarzysząca bawełniana (m) na odporności mokre PN EN ISO 105 F02
Tkanina towarzysząca bawełniana (m) na tarcie PN EN ISO 105 F09

SDC ENTERPRISES LIMITED

Certificate of Conformity

SDC ECE Non-Phosphate Detergent A

Product Code: 2408, 2420

Unit Size	2kg Tub, 15Kg Box
Batch:	B16
Year of Manufacture:	2009

Statement of Conformity

This is to certify that the SDC ECE Non-Phosphate Detergent A has been produced and independently tested to conform to the specifications of ISO 105 C08:2001 and ISO 6330:2000

Independent Testing

Where applicable, to ensure that all results are accurate, unbiased and impartial, testing is carried out in **Independent UKAS Accredited Test Laboratories** and sampling is conducted using ISO guidelines as a minimum requirement.

Internal Master Standards

Conformity of SDC ECE Non-Phosphate Detergent A over time, between and within batches, is vital to give consistent test results and enable accurate comparison of test specimens to performance requirements.
SDC ECE Non-Phosphate Detergent A is compared during every test to a Historic Internal Master Standard, which guarantees no drift in performance over time.

Packaging

Please ensure that the product is retained in its original SDCE 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 w podanych terminach, udziela mgr inż. Jolanta Janicka. W pozostałe dni tygodnia prosimy o kontakt mailowy:

joljanicka@interia.pl
koloryści@kolorysci.org.pl

Na życzenie odbiorców, dla oferowanych produktów dostarczamy 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.

Jakość dzianin rządkowych w świetle prowadzonych procesów wykończalniczych

Bogumił Gajdzicki[1,2)]
Jolanta Janicka[2)]
Włodzimierz Dominikowski[2)]

[1)]Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Włókiennictwa
[2)]Stowarzyszenie Polskich Chemików Kolorystów

1. Wprowadzenie

W 2012 r. w Instytucie Włókiennictwa został opracowany poradnik dla dziewiarzy i wykończalników pt. „Analiza i identyfikacja przyczyn występowania błędów technologicznych w dzianinach rządkowych" [1] obejmujący, zgodnie z tytułem, analizę i identyfikację przyczyn występowania błędów w materiałach dzianych wytwarzanych techniką rządkową, obniżających ich właściwości jakościowe. Poradnik został opracowany na podstawie badań prowadzonych w Instytucie w latach 2004-2011 przez specjalistów zajmujących się problemami dziewiarstwa, wykończalnictwa, metrologii włókienniczej i badaniami użytkowych wskaźników chemicznych [2,3,4]. Pierwsze wydanie poradnika zostało zaprezentowane w 2012 r. w Kroczycach na X Międzynarodowym Sympozjum Naukowo-Technicznym „Technologie innowacyjne w strategii rozwoju dziewiarstwa". Następnie, w oparciu o poradnik, opracowano referat pt. „Jakość materiałów dzianych w świetle prowadzonych procesów wykończalniczych", który został przedstawiony na XXIX Sympozjum Stowarzyszenia Polskich Chemików Kolorystów w 2013 r. w Piechowicach [5]. W pracy tej zostały wprowadzone poprawki i uzupełnienia w stosunku do pierwotnego opracowania, przede wszystkim, odnośnie błędów najczęściej występujących w dzianinach powstających w wyniku niedostatecznego przestrzegania przepisów procesów technologicznych obróbki wykończalniczej oraz błędów dziewiarskich ujawniających się w dzianinach po procesie wykończenia. Ponadto w referacie przedstawiono jako jego odrębną część „Przyczyny i niektóre metody oceny błędów w dzianinach z przędz z włókien celulozowych" autorstwa Bogumiła Gajdzickiego. Obecnie autorzy, mając na uwadze aktualność problemu jakości dzianin i produktów dziewiarskich, opisują błędy występujące najczęściej i mające wpływ na jakość wyrobów finalnych oraz ich walory estetyczne i użytkowe.

2. Identyfikacja, klasyfikacja oraz ustalenie przyczyn powstawania błędów.

Identyfikacja, klasyfikacja oraz określenie przyczyn powstawania błędów, są więc bardzo istotne z punktu widzenia produktu finalnego. Ogólnie zagadnienie jakości jest związane z takimi aspektami jak: prawidłowe opracowania procesów technologicznych, organizacja pracy, wdrażanie systemu zarządzania jakością ISO 9001, kontrolą jakości wyrobów poprzez monitoring rynku sektora włókienniczego przez Prezesa Urzędu Ochrony Konkurencji i Konsumentów (UOKiK) oraz Inspekcję Handlową [6,7,8].

Prowadzone badania, zarówno te wcześniejsze jak i obecne, wykazują, że dla konsumentów istotną sprawą przy wyborze danego produktu tekstylnego jest jego wygląd estetyczny, jakość wykończenia, a także bezpieczeństwo oraz higiena i trwałość użytkowania.

Podstawą spełnienia tych oczekiwań użytkowników jest podejście producentów do kontroli jakości produkcji na każdym etapie, co przekłada się na uzyskanie następujących korzyści:

- zmniejszenie ilości przypadków wadliwej produkcji i odpadów tekstylnych,
- selekcję niepełnowartościowych produktów,

- zmniejszenie kosztów produkcji,
- poprawę ochrony środowiska naturalnego,
- zwiększenie konkurencyjności wyrobu włókienniczego na rynku tekstyliów.

Podstawą oceny jakości tekstyliów jest ich ocena organoleptyczna, która poprzedzając inne metody, pozwala na jakościową segregację wyrobów i wydzielenie produktów z widocznymi wadami. W dalszej kolejności ocenie podlegają możliwości naprawy widocznych błędów lub kwalifikacji produktu jako wyrób niepełnowartościowy.

Prowadzone prace badawcze pozwoliły na stworzenie bazy informacyjnej z nazwami uszkodzeń, identyfikacją przyczyn występowania błędów oraz ustaleniem optymalnych metod postępowania zapobiegającego i eliminującego uszkodzenia.

Analiza ekspertyz wykonanych w Instytucie Włókiennictwa w zakresie ustalania przyczyn występowania błędów w dzianinach rządkowych umożliwiła wytypowanie rodzaju najczęściej występujących błędów i procentowe przedstawienie ich występowania [2,3,4].

W wyniku tego został utworzony poniżej przedstawiony ich wykaz wraz z częstością ich stwierdzania w prowadzanym okresie badań:

- pasiastość poprzeczna i wzdłużna, ciągła i odcinkowa od 21 do 37 %,
- nierównomierność struktury, pocienienia, pogrubienia od 12 do 16 %,
- błędy wynikające bezpośrednio z obróbki wykończalniczej (m.in. plamy, zabrudzenia, zmechacenie, pile, niedodruki, odbicia druku, nieprawidłowe wydrapanie, niedodrapane brzegi, nieprawidłowe strzyżenie, różna wysokość runa, zakładki i załamki) od 14 do 35 %,
- inne rodzaje (m.in. błędy w platerowaniu, odcinkowy brak przędzy w rządku, wrobienia obce, spuszczone oczka, dziury, zaciągnięcia, skosy kolumienek, skosy w dzianinach o wzorach paskowych, krzywizna rządków) od 23 do 26 %.

Przedstawione rodzaje błędów mogą posiadać różne źródła pochodzenia. Z uwagi na to, na podstawie oceny organoleptycznej nie zawsze jest możliwe jednoznaczne zaszeregowanie wad do błędów powstałych w określonym procesie tj. dziania czy wykończenia. Stwierdzenie przyczyny powstawania danego błędu jest obarczone określonym poziomem prawdopodobieństwa. W celu wskazania źródła pochodzenia błędów z jak największym prawdopodobieństwem, są wykorzystywane laboratoryjne znormalizowane metody badawcze i metody analityczne m.in. mikroskopowe i chemiczne.

Dla przykładu, przy określeniu pasiastości poprzecznej ciągłej i odcinkowej, nierównomierności struktury, występowania dziurek czy naderwanych oczek mogą być odpowiednio wyznaczane m.in. następujące wskaźniki charakteryzujące przędzę:

- masa liniowa i nierównomierność masy liniowej wg PN EN ISO 2060:1997,
- masa liniowa wg Procedury Badawczej IW Nr 51 w przypadku badań przędz wyprutych z dzianin,
- siła zrywająca, wytrzymałość właściwa, współczynnik zmienności siły zrywającej wg PN EN ISO 2062:1997,
- stopień skędzierzawienia wg PN-85/P-04655.

Ponadto w celu potwierdzenia błędów dziewiarskich ujawniających się po procesie wykończenia w wielu przypadkach pomocnymi mogą być badania wyznaczania takich parametrów dzianin jak:

- ścisłość rządkowa i kolumienkowa wg PN-85/P-04787,
- porowatość dzianiny wg Instrukcji Badawczej IN-2/05 wydanie A, skład surowcowy dzianiny (metoda chemiczna) wg PN-72/P-04604, PN-93/P-04850.

Natomiast identyfikacja niektórych błędów (np. występowania plam, niedobarwień) powstających w wyniku uchybień w procesach obróbki wykończalniczej może być oparta o znormalizowane metody ilościowe związane z oznaczaniem:

- substancji niewłóknistych (m.in. smarów, olejów) wg metodyki przedstawionej w PN-87/P-04707,
- tłuszczów wg normy PN-86/P-04643,
- natłustek wg normy PN-87/P-04707,
- oraz z ustaleniem rodzaju zastosowanego barwnika i jego ilości.

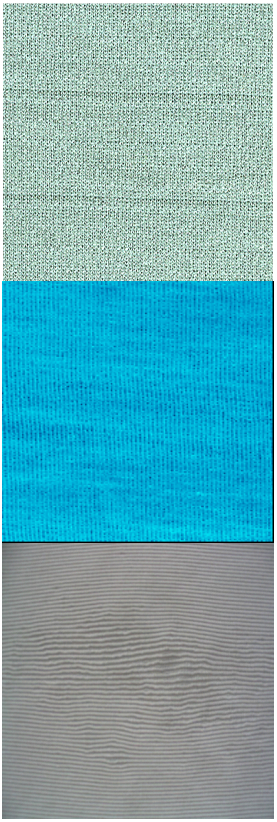
Do metod analitycznych pozwalających na określenie przyczyn występowania błędów m.in. w postaci nierównomierności wybarwień, plam, smug należy również metoda wybarwienia barwnikami testowymi dzianin.

Przestrzeganie przepisów technologicznych w procesach wytwarzania tekstyliów ma istotny wpływ na właściwości użytkowe wyrobów. W przypadku uchybień w prowadzonych procesach, często w czasie użytkowania wyrobów ujawniają się wady tymi uchybieniami spowodowane. W celu ich potwierdzenia i ustalenia przyczyn powstawania mogą być stosowane poniżej wymienione badania:

- zmiana wymiarów po praniu i suszeniu wg normy PN-EN 25077:1998 (metoda pobierania próbek wg PN-EN ISO 3759:1998 oraz metody prania i suszenia wg PN-EN ISO 6330:2002,
- odporność wybarwień wg norm m.in. na: pranie PN-EN ISO 105-C06:2010, tarcie PN-EN ISO 105-X12:2005, światło PN-EN ISO 105-B02:2006, pot PN-EN ISO 105-E04:2011,
- oznaczania wartości pH ekstraktów wodnych jako parametru charakteryzującego błędy powstałe na etapach prania, bielenia, barwienia wg normy PN-EN ISO 3071:2007,
- badania zawartości wolnego formaldehydu zgodnie z normą PN-EN ISO 14184-1:2001,
- badania zawartości odszczepialnych kancerogennych aryloamin z grupy MAK IIIA1 i MAK III A2 w oparciu o normę PN-EN 14362:2012.

3. Przykłady charakterystyki i identyfikacji wybranych rodzajów błędów w dzianinach rządkowych [1,5]

3.1. Pasiastość poprzeczna

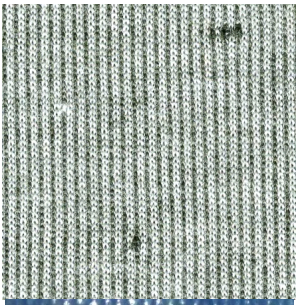


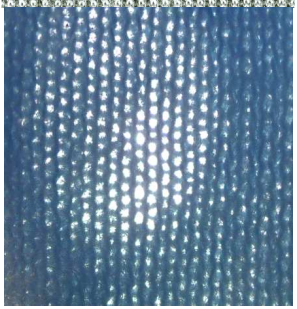
Charakterystyka błędu, przyczyna powstania: występuje w postaci regularnie powtarzających się rządków oczek wyróżniających się na całej powierzchni dzianiny. Rządki tych oczek są jaśniejsze lub ciemniejsze. Ten rodzaj pasiastości może być widoczny już po procesie dziania w przypadku stosowania przędz kolorowych lub po procesie barwienia dzianin z przędz w kolorze białym. Pasiastość może być spowodowana niewłaściwym obłożeniem szydełkarki nawojami przędzy o istotnie różniących się wskaźnikach jakościowych (co najmniej jeden

z nawojów). Pasiastość może wystąpić także jako cyklicznie powtarzające się rządki oczek wyróżniających się na całej powierzchni dzianiny wykonanej z przędzy mieszankowej „surowo białej". Wyróżniające się rządki posiadają inny odcień wybarwienia spowodowany niewłaściwym obłożeniem szydełkarki nawojami przędzy mieszankowej (co najmniej jeden z nawojów o istotnie różniących się wskaźnikach jakościowych) m.in. o nierównomiernym stopniu wymieszania włókien z różnych surowców. Ponadto pasiastość w dzianinach z udziałem przędz elastomerowych może przejawiać się jako rządki oczek różniące się wielkością. Różna wielkość oczek może być spowodowana pękaniem włókien elastomerowych w wyniku prowadzenia procesu barwienia lub stabilizacji w zbyt wysokiej temperaturze (głównie dla mieszanki PES/EL) lub przy zbyt dużym naprężeniu. Zjawisko może być również zauważane przy prawidłowym procesie wykończenia, wtedy błąd jest wynikiem zastosowania w dzianiu złej jakości przędzy elastomerowej lub różnego naprężenia w przędzy podczas procesu wytwarzania dzianiny.

Identyfikacja błędu: ocena organoleptyczna oraz odpowiednio do potrzeb - badanie masy liniowej przędz i/lub stopnia teksturowania i/albo wyznaczanie skrętu przędzy, mikroskopowa analiza struktury dzianiny, oznaczanie procentowego składu przędzy oraz badanie cech wytrzymałościowych przędzy elastomerowej.

3.2. Nierównomierność struktury





Charakterystyka błędu, przyczyna powstania: na powierzchni dzianiny znajdują się przypadkowo rozmieszczone błędy w postaci pocienień i/lub pogrubień oczek w rządkach. Najczęściej ten błąd jest zauważany po procesie barwienia. Przyczyną jego jest zła jakość przędz zastosowanych do wytworzenia dzianiny. Ten rodzaj błędu w dzianinach może być spowodowany nierównomiernością masy liniowej, różnym stopieniem teksturowania lub nierównomiernością skrętu. Nierównomierność struktury to także błędy w postaci poprzerywanej przędzy w oczkach (dziurki w dzianinie) lub poprzerywanych włókienek w oczkach dzianiny z przędz ciągłych (wystające włókienka na powierzchni dzianiny) albo uszkodzonych skupisk oczek. Dziurki w dzianinie lub poprzerywane włókienka w oczkach mogą powstawać w wyniku zbyt małej wytrzymałości przędzy bądź zniszczeniem przędzy z powodu agresywnego podziałania na nią środków chemicznych. Błędy te mogą być zauważalne niekiedy dopiero po procesie wykończenia.

Identyfikacja błędu: ocena organoleptyczna oraz odpowiednio do potrzeb: badanie masy liniowej przędz i/lub stopnia teksturowania i/lub wyznaczanie skrętu przędzy, mikroskopowa analiza struktury dzianiny oraz badanie cech wytrzymałościowych przędz.

3.3. Nierównomierność wybawień

Charakterystyka błędu, przyczyna powstania: błąd może się ujawnić jako różnica w kolorze dzianiny najczęściej w końcówce sztuki. Jest to błąd występujący w procesie barwienia ciągłego wynikający ze zmiany stężenia barwnika w kąpieli spowodowanej nadmiernym powinowactwem barwnika do włókna. Powodem może być nieodpowiedni dobór barwnika lub niekontrolowanie jego stężenia w kąpieli, bądź niedokładnie przeprowadzona obróbka wstępna. Podczas barwienia okresowego nierównomierność może powstać na dzianinie w postaci wybarwień o różnej intensywności z wystąpieniem również załamków. Przyczyną błędu może być przeładowanie barwiarki.

Identyfikacja błędu: ocena organoleptyczna.

4. Błędy spowodowane procesem wykończenia

4.1. Zażółcenia, nierównomierność postrzeganej barwy

Często pojawiającym się problemem związanym z zaprojektowaniem atrakcyjnej dzianiny dla wykonania kolekcji przez projektantów o niewielkiej znajomości procesów wykończalniczych. Zwykle w zakładzie dziewiarskim jest zamawiana dzianina o ustalonych parametrach, wykonana z określonego rodzaju surowca włókienniczego. Ma to być najczęściej dzianina w kolorze białym lub jasnym pastelowym o przyjemnym, miękkim chwycie. Dziewiarz, najczęściej mając zawodowe relacje z jakimś zakładem wykończalniczym, po wykonaniu dzianiny zleca jej wykończenie, nie zawsze, ale często, usługa ma być wykonana z najniższym nakładem finansowym. Projektant nie zdradzając pomysłu we własnym zakresie, dla uatrakcyjnienia wyrobów zleca nadruk w innym zakładzie usługowym. Oczywiście druk jest wykonywany relatywnie najprostszą techniką druku filmowego i poddany obróbce termicznej w suszarce ogrzewanej gazem. Wszystkie procesy związane z realizacją zamówienia są wykonane poprawnie, a w konsekwencji wyrób oceniony jest jako nienadający się do konfekcjonowania ze względu na powstałe na wyrobie zażółcenia, smugi i nierównomierności, jak widoczne to jest na powyżej przedstawionym obrazie

takiej drapanej, barwionej w kolorze różowym dzianiny. Przyczyna reklamacji – dzianina zastała „spalona" w procesie utrwalania po drukowaniu. Zjawisko analizowanej zmiany barwy nie wynika z wrażliwości barwnika na stosowane warunki obróbki dzianiny (charakter krzywych widmowych nie ulega istotnej zmianie, która mogłaby dowodzić degradacji barwnika), chociaż odporność wybarwienia na światło jest relatywnie niska. Zwykle wybarwienia o tak małej intensywności, dla tego samego barwnika, wykazują niższą odporność na światło niż wybarwienia bardziej intensywne o podstawowej 1/1 głębokości. Zwykle dzianiny przygotowane do druku powinny wykazywać znacznie lepszą zwilżalność. Tak niską zwilżalność, hydrofobowy charakter powierzchni dzianiny uzyskano prawdopodobnie stosując po procesie barwienia jej zmiękczanie. Zastosowano środek tłuszczowy o kationowym charakterze powodujący żółknięcie wyrobów włókienniczych wykończonych tego typu środkami. Szczególnie dotyczy to wyrobów przy bieleniu których użyto rozjaśniaczy optycznych i następnie barwionych na jasne, pastelowe kolory.

Jeśli dzianina dostarczona do druku, przed drukowaniem nie wykazywała zażółceń/ przebarwień wzdłuż jej długości, na co nie wskazano wykonując proces drukowania, to wadliwy efekt powstał w procesie termicznej obróbki po druku pigmentowym.

Producent dzianiny, zlecił jej bielenie chemiczne nadtlenkiem wodoru, barwienie barwnikiem reaktywnym na jasny różowy kolor i wykończenie zmiękczające celem poprawy chwytu. Dzianina została wykończona zgodnie z obowiązującą technologią i prawdopodobnie z wymaganiami zlecającego barwienie. Nie poinformowano technologa wykonującego barwienie i wykończenie dzianiny o zamiarze drukowania tej dzianiny co może być przyczyną zaistniałych problemów.

Właściwy proces powinien polegać na drukowaniu dzianiny po procesie chemicznego bielenia i barwienia a w końcowym etapie jej zmiękczanie. W przypadku dzianin znane jest zjawisko ich żółknięcia ujawniające się na wyrobach barwionych w kolorach pastelowych podczas obróbki termicznej, spowodowane przede wszystkim stosowaniem środków zmiękczających o kationowym charakterze, jak również niewłaściwym pH kąpieli.

Proces wykończenia dzianiny bawełnianej, zgodnie z wszelkimi regułami realizacji tego procesu, powinien polegać na wykonaniu obróbki wstępnej, w wyniku której uzyskuje się oczyszczony wyrób i o dobrej zwilżalności. Jeśli istnieje taka potrzeba, następnie wykonuje się proces barwienia, tak jak w przypadku analizowanej dzianiny na kolor jasno różowy.

Kolejnym etapem powinno być drukowanie dzianiny. Dopiero w końcowym etapie należało wykonać zmiękczanie środkiem, który jednocześnie ułatwia proces szycia. Jeśli w takim przypadku nastąpiłoby przyżółcenie, najczęściej oczywistą przyczyną byłaby obróbka termiczna po druku. Czysta bawełna jest relatywnie odporna na krótkotrwałe działanie powietrza o temperaturze nieprzekraczającej 180^{0}C.

4.2. Dzianiny wykonane z kolorowych przędz

Analizowana dzianina, przedstawiona na poniższym zdjęciu, jest wykonana z przędzy bawełnianej w paski o jednakowej szerokości w kolorze żółtym i czerwonym.

Paski wykonane z przędzy zabarwionej w kolorze czerwonym charakteryzują się równomierną barwą, nie budzącą zastrzeżeń. Paski wykonane z przędzy w kolorze żółtym są zabarwione w sposób nierówno-

mierny, ale w każdym pasku podobnie, zabrudzone na kolor czerwony. Zabrudzenie jest najintensywniejsze poczynając od pasków czerwonych i zmniejsza się aż do zniknięcia na granicy z następnymi paskami czerwonymi. Jak wynika z kierunku tworzenia analizowanej dzianiny, paski wykonane z żółtej przędzy bardziej zabrudzone są bezpośrednio po zmianie przędzy czerwonej na żółtą i stopniowo ustępuje to zabrudzenie w miarę tworzenia paska żółtego. Widoczne jest zabrudzenie pojedynczej żółtej przędzy w poszczególnych rządkach tworzonej dzianiny z różną intensywnością.

Na zdjęciu wykonanym pod mikroskopem widoczne jest powierzchniowe zabrudzenie przędzy żółtej. Nie obserwuje się na tej przędzy pyłu drobnych włókienek pochodzących z czerwonej przędzy. Taki obraz świadczy raczej o mechanicznym przenoszeniu zabrudzenia poprzez wspólne elementy układu zasilającego strefę tworzenia dzianiny, przez które najpierw prowadzone są przędze czerwone a następnie następuje zmiana na przędze żółte.

Z przedstawionego wyżej wstępnego opisu zjawiska można wnioskować, że widoczne na analizowanej dzianinie wady były możliwe do zaobserwowania już w procesie jej dziania.

Ocenie poddano, szczególnie paski czerwone w dzianinie, badając odporności na tarcie suche i mokre oraz po zwilżeniu dzianiny olejem stosowanym do maszyn dziewiarskich.

Uzyskane wyniki wskazujące, że odporność przędzy, szczególnie zabarwionej w kolorze czerwonym nie są dostateczne. Przędza czerwona szczególnie w kontakcie z powierzchnią tkaniny zwilżonej wodą lub w obecności oleju dość intensywnie je zabrudza.

Z analizy barwnika na włóknie wynika, że do barwienia analizowanych przędz zastosowano barwniki reaktywne. Wybarwione przędze utrwalono utrwalaczem kationowym. Jest to obecnie dość powszechnie stosowany proces poprawy odporności wybarwień po barwieniu bawełny barwnikami reaktywnymi.

Analizowana dzianina wykonana jest z przędzy bawełnianej barwionej w ten sposób, że powstały na przemian paski o takiej samej szerokości w kolorze żółtym i czerwonym. W naszym przekonaniu już na maszynie dziewiarskiej powstało zabrudzenie, szczególnie widoczne na pasku żółtym. Przędzy zabarwiona na kolor żółty brudzi się pyłem z przędzy czerwonej pozostawionym na elementach urządzenia, przez które przechodzą obie nitki. Jak wskazują odporności na tarcie w ocena organoleptyczna, a również z użyciem mikroskopu, analizowane zabrudzenie jest powierzchniowe. Jest jednak ono na tyle trwałe, że nie może być usunięte z dzianiny w łagodnym procesie prania wykonanym po procesie dziania.

Do wytwarzania tzw. kolorowo dzianych zwykle stosuje się przędze barwione barwnikami, od których wymagane są najwyższe odporności na pranie i tarcie. Najbardziej wskazanymi barwnikami w takim przypadku są barwniki kadziowe. W ocenianym przypadku przędza barwiona była barwnikami reaktywnymi. Reakcja chemiczna barwnika reaktywnego z włóknem celulozowym teoretycznie powinna zapewniać również bardzo wysokie odporności użytkowe. Jednak obecnie stosowane barwniki reaktywne nigdy w 100% nie reagują z włóknem, a ta ilość barwnika, która nie przereagowała powinna być w całości usunięta z przędzy w procesie prania. Wymaga to jednak dużej ilości kąpieli piorących i odpowiedniego czasu, dlatego innym coraz częściej realizowanym rozwiązaniem jest stosowanie utrwalaczy na bazie różnych polimerów zwykle o kationowym charakterze. I takie rozwiązanie, prawdopodobnie zastosowano do barwienia użytych do wytworzenia analizowanej dzianiny przędz.

Jak się praktycznie okazało nie jest to dobre rozwiązanie i jest przyczyną powstania widocznych na dzianinie błędów.

5. Podsumowanie

Przedstawienie podstawowych czynników, które mają wpływ na jakość dzianin, mianowicie: poprawne opracowanie technologii procesów wytwarzania i przestrzeganie przyjętych przepisów technologicznych oraz odpowiednia jakość zastosowanych surowców włókienniczych, mogą być pomocne w realizowanych zadaniach produkcyjnych, natomiast przedstawienie błędów wynikających z uchybień w tych zadaniach produkcyjnych może być wskazówką w rozwiązywaniu problemów wpływających na jakość produkcji.

Osoby zainteresowane problemem jakości dzianin w szerszym zakresie autorzy zapraszają do zapoznania się z wcześniej wymienianymi w opracowaniu publikacjami, tj. pkt 1 i pkt 5 w bibliografii.

6. Bibliografia

1. Praca zbiorowa, Poradnik dla dziewiarzy i wykończalników „Analiza i identyfikacja przyczyn występowania błędów technologicznych w dzianinach rządkowych", Instytut Włókiennictwa, ISBN 978-83-911544-8-9, 2012.
2. Prace zbiorowe, Ekspertyzy określające przyczyny występowania błędów w dzianinach i wyrobach dziewiarskich", ITTD TRICOTEXTIL, 2004-2007.
3. Prace zbiorowe, Ekspertyzy określające przyczyny występowania błędów w dzianinach i wyrobach dziewiarskich", Instytut Włókiennictwa, 2008-2012.
4. Praca zbiorowa, „Jakość i błędy w przędzach i wyrobach" projekt badawczy Eureka E! 3273 QUALITEX, ITTD TRICOTEXTIL, 2005-2006.
5. J. Janicka, R. Koźmińska, W. Dominikowski, B. Gajdzicki, G. Pogoda, „Jakość dzianych materiałów włókienniczych w aspekcie prowadzonych procesów wykończalniczych", materiały konferencyjne XXIX Sympozjum Stowarzyszenia Polskich Chemików Kolorystów, Piechowice, 2013 r.
6. Główny Inspektorat Inspekcji Handlowej „Informacja o wynikach kontroli bezpieczeństwa, prawidłowości oznakowania i jakości wyrobów włókienniczych", BK/ANU-034-19/07/MK, 2007 r.
7. Główny Inspektorat Inspekcji Handlowej „Informacja o wynikach kontroli bezpieczeństwa, prawidłowości oznakowania i jakości wyrobów włókienniczych", BK/ANU-034-19/07/MK, 2008 r.
8. Inspekcja Handlowa „Raport - produkty włókiennicze w świetle kontroli Inspekcji Handlowej" Warszawa, 2010 r.
9. Gajdzicki B. XXXIII Seminarium Polskich Kolorystów, Bydgoszcz 2017r. str. 195-210, ISBN 98-83-927176-9-0

Nowoczesne materiały włókiennicze do zastosowań w medycynie – analiza rynku i przykłady zastosowań

Emilia Śmiechowicz
Katedra Inżynierii Mechanicznej, Informatyki Technicznej i Chemii Materiałów Polimerowych Politechnika Łódzka

1. Wstęp

Niniejszy artykuł przestawia analizę globalnego rynku tekstyliów medycznych i prognozę dotyczącą sektora medycznego, jak również przegląd nowoczesnych materiałów włókienniczych do zastosowań w medycynie. Zastosowanie zarówno wysokiej jakości włókien i materiałów tekstylnych, bardzo często z udziałem wybranych związków biologicznie aktywnych, jak i innowacyjnych metod ich związania z tworzywem włókienniczym, pozwala na otrzymanie szerokiego asortymentu medycznych wyrobów włókienniczych.

Materiały włókiennicze do celów medycznych należą do grupy materiałów technicznych, które nie są wytwarzane do celów estetycznych, ale których zasadniczym i najważniejszym kryterium jest funkcja, jaką pełnią (Global Technical Textiles Market 2019 by Manufacturers, Regions, Type and Application, Forecast to 2024) [1]. Zgodnie z Ustawą z dnia 20 maja 2010 r. o wyrobach medycznych (Dz. U. 2010 Nr 107 poz. 679), wyrób medyczny to „narzędzie, przyrząd, urządzenie, oprogramowanie, materiał lub inny artykuł, stosowany samodzielnie lub w połączeniu, w tym z oprogramowaniem przeznaczonym przez jego wytwórcę do używania specjalnie w celach diagnostycznych lub terapeutycznych i niezbędnym do jego właściwego stosowania, przeznaczony przez wytwórcę do stosowania u ludzi w celu: diagnozowania, zapobiegania, monitorowania, leczenia lub łagodzenia przebiegu choroby…”. Według analizy rynku tekstyliów technicznych zawartej w raporcie na temat Globalnej analizy możliwości i prognozy branży (2017-2025), obejmującej tematykę Globalnego Rynku Tekstyliów Technicznych, sektor tekstyliów medycznych (Medi-Tech) znajduje się w grupie dwunastu nadrzędnych sektorów, które są najbardziej dochodowe.

Według nowego raportu przeprowadzonego przez Grand View Research, Inc. [2] globalny rynek tekstyliów medycznych osiągnie 23,3 miliarda USD do 2025 r. Oczekuje się, że głównymi czynnikami wzrostu zapotrzebowania na tekstylia medyczne są przede wszystkim: rosnąca świadomość na temat lepszych praktyk zdrowotnych, ciągły postęp technologiczny, jak również ramy prawne nakazujące stosowania tekstyliów medycznych. Globalnie gospodarki wspierają i zapewniają liczne programy mające na celu zachęcanie do produkcji i konsumpcji tekstyliów medycznych. Rynek tekstyliów medycznych obejmuje tkaniny, dzianiny, włókniny i inne. Włókniny są opłacalne i znane z tego, że zapewniają łatwą utylizację, gdy występuje wysokie ryzyko chorób zakaźnych, co plasuje je jako dominujący segment na rynku globalnym. Tkaniny są zwykle bardzo stabilne wymiarowo, ale mniej rozciągliwe i porowate niż inne struktury. Dzianiny są bardzo rozciągliwe w porównaniu do tkanin. Dzięki najnowszym innowacjom w technologii tekstylnej, szeroka gama rodzajów włóknin, dzianin i tkanin jest stopniowo wprowadzana do różnych procedur chirurgicznych.

2. Włókiennicze materiały medyczne – przykłady i zastosowanie

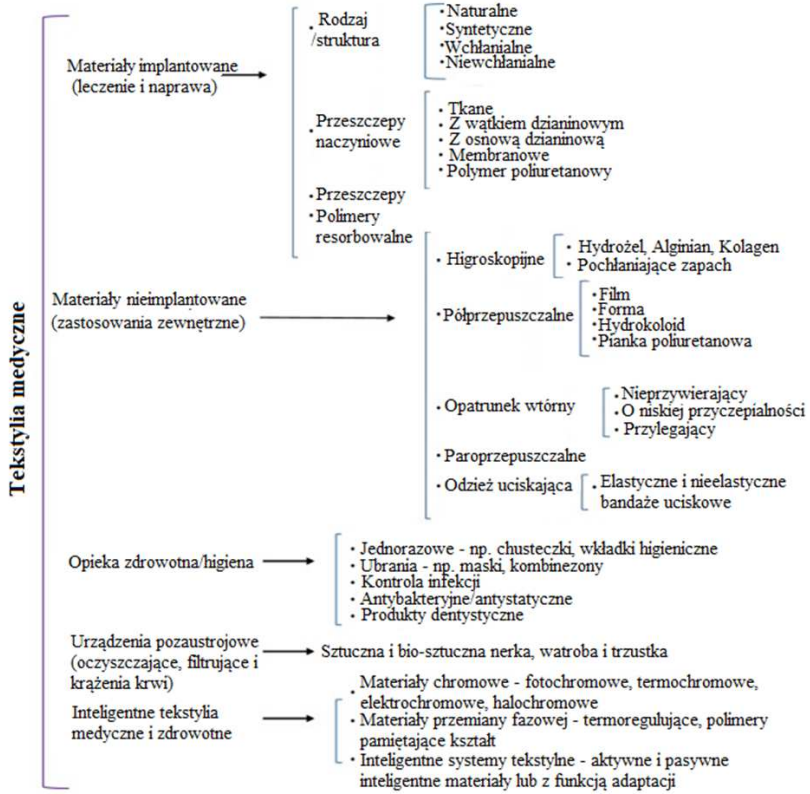
W zależności od zastosowania rynek jest podzielony na towary wszczepialne, towary nieimplantowane, produkty zdrowotne oraz higieniczne i inne. Segment wyrobów nieimplantowanych jest największym i najszybciej rozwijającym się obszarem zastosowań tkanin medycznych. Na całym świecie częstość występowania urazów rośnie, napędzając popyt na tekstylia me-

dyczne w segmencie towarów nieimplantowanych.

Tekstylne materiały medyczne, jak pokazano na rys. 1., można podzielić na cztery odrębne i specjalistyczne obszary zastosowania, w skład których wchodzi bardzo szeroki asortyment wyrobów do zastosowań w medycynie:

- materiały nieimplantowane: opatrunki na rany, bandaże, plastry itp.,
- materiały implantacyjne: szwy, przeszczepy naczyniowe, sztuczne więzadła, sztuczne stawy itp.,
- urządzenia pozaustrojowe: sztuczna nerka, wątroba, trzustka i płuca,
- produkty opieki zdrowotnej/higienicznej: pościel, odzież, fartuchy chirurgiczne, ściereczki, chusteczki itp.

Każdą z wymienionych grup tekstyliów medycznych sklasyfikowano na schemacie przedstawionym na rys. 1. [3].



Rys. 1. *Klasyfikacja różnych tekstyliów medycznych [3]*
Źródło: Wang L.: Performance Testing of Textiles Methods, Technology and Applications A volume in Woodhead Publishing Series in Textiles, Book, 2016, Chapter 6 Azam Ali M and Shavandi A.: Medical textiles testing and quality assurance, ISBN 978-0-08-100570-5.

Ważną i rosnącą częścią przemysłu tekstylnego są medyczne oraz pokrewne sektory opieki zdrowotnej i higieny. Zakres wzrostu wynika z ciągłych ulepszeń i innowacji zarówno w technologii tekstylnej, jak i w procedurach medycznych. Materiały

i produkty tekstylne, które zostały zaprojektowane tak, aby spełniać określone potrzeby, nadają się do wszelkich zastosowań medycznych i chirurgicznych, w których jest wymagana kombinacja wytrzymałości, elastyczności, a czasem przepuszczalności wilgoci i powietrza. Zastosowane materiały obejmują normalne i specjalne biodegradowalne przędze, przędze monofilamentowe i wielowłókienkowe, tkaniny, dzianiny i włókniny oraz struktury kompozytowe. Liczba zastosowań jest ogromna i różnorodna, od pojedynczych nici po złożone struktury kompozytowe do wymiany kości oraz od prostej ściereczki czyszczącej do zaawansowanych tkanin barierowych stosowanych w salach operacyjnych [4].

Potencjał rynkowy dla opieki zdrowotnej i medycznych wyrobów włókienniczych znacznie wzrasta. W samej Unii Europejskiej sprzedaż tekstyliów medycznych jest warta 7 miliardów USD i już stanowi 10% rynku tkanin technicznych. Sektor Unii Europejskiej zużywa 100 000 ton włókna rocznie i rośnie w ilości o 3–4% rocznie. Światowy rynek urządzeń medycznych został wyceniony na ponad 100 miliardów USD, z czego 43 miliardy USD pochodziło z rynku amerykańskiego. Europa Zachodnia jest drugim co do wielkości rynkiem i stanowi prawie 25% światowej branży urządzeń medycznych. Istnieje bardzo duży potencjał rynkowy dla zaawansowanych opatrunków na rany. Branża zajmująca się leczeniem ran wygenerowała od 3,5 do 4,5 mld USD w latach 2003–6, głównie z USA i Europy. Światowy rynek zaawansowanej terapii ran jest najszybciej rozwijającym się obszarem i szacuje się, że w 2018 r. będzie wart 16,3 mld USD. Chociaż od wielu lat materiały tekstylne są szeroko stosowane w medycynie i chirurgii, wciąż znajdują nowe zastosowania. Badania wykorzystujące nowe i istniejące włókna i techniki formowania tkanin doprowadziły do rozwoju tekstyliów medycznych i chirurgicznych. Na czele tych opracowań znajdują się producenci włókien, którzy wytwarzają różnorodne włókna, których właściwości rządzą produktem i ostatecznym zastosowaniem, niezależnie od tego, czy wymaga to chłonności, wytrzymałości na rozciąganie, elastyczności, miękkości czy biodegradowalności [4].

W chwili obecnej można zaobserwować szybką ewolucję tekstyliów medycznych (MedTech) pod względem różnorodności, funkcji i zastosowania. Sektor MedTech, jako skrzyżowanie chemii polimerów, wszechstronnych technologii tekstylnych i szybko rozwijającej się nauki medycznej, stał się najbardziej dynamiczny w dziedzinie technicznych tekstyliów. Do zastosowań materiałów włókienniczych w medycynie wykorzystuje się:

- włókna wykonane z naturalnych polimerów (celuloza, kolagen, chityna, chitozan, regenerowany jedwab, alginian itp.),
- włókna z polimerów syntetycznych (kwas polimlekowy (PLA), kwas poliglikolowy (PGA), polikaprolakton (PCL), polipropylen (PP), politereftalan etylenu (PET) itp.)
- z jednej strony istniejące, ale w dużej mierze zmodernizowane i w pełni zdigitalizowane technologie wytwarzania (dzianie, oplatanie 3D, tkanie i wytwarzanie włóknin),
- procedury wykończeniowe (powłoki, nadruki, procesy plazmowe)

pozwalające rozszerzyć zakres zastosowania poza „klasyczną” odzież [5].

Dzisiejsze produkty MedTech stanowią grupę o znacznej zmienności pod względem wartości jednostkowej lub wydajności produktu, której różnorodność waha się od podstawowej nici do szycia do nici do zamykania ran lub prostej serwetki, ochronnej odzieży medycznej, aż po skafoldy (rusztowania w inżynierii tkankowej) zaprojektowane w skali od nano do makro. W tabeli 1. przedstawiono różne rodzaje włókien, otrzymane z nich rodzaje struktur materiałów włókienniczych wraz z ich zastosowaniem w obszarze medycyny [5, 6].

Tabela 1. Włókna do otrzymywania materiałów MedTech z podziałem na ich zastosowania [5, 6].

Rodzaj włókna	Struktura materiału włókienniczego	Zastosowanie
Implanty tkanek miękkich		
PP, PET, ekspandowany politetrafluoroetylen (ePTFE), polifluorek winilidenu (PVDF), PLA, PGA, PCL, polidioksanon (PDO)	Dzianina osnowowa, Włóknina	Powiekszenie ściany brzucha - naprawa przepukliny
Chityna, polimetakrylan metylu (PMMA), silikon, kolagen	Włóknina	Sztuczna skóra Soczewki kontaktowe, Sztuczna rogówka
Implanty ortopedyczne		
Silikon, PE PTFE, PES, jedwab, kolagen, PE, PA	Tkanina,plecionka	Sztuczny staw Sztuczne ścięgno
PES, węgiel, kolagen PE o niskiej gęstości	Plecionka	Sztuczne więzadło Sztuczna chrząstka
Chitozan	Włóknina	Regeneracja kości
Implanty sercowo-naczyniowe		
PTFE, PES PES (Dacron), poliuretan, PGA, PLA, PGLA (Vicril), kolagen	Tkanina, dzianina Włóknina, plecionka	Przeszczep naczyniowy Zastawka serca, naczynia krwionośne
Szwy		
Kolagen, PLA, PGA	Monofilament, plecionka	Biodegradowalna struktura
PES, PA, PTFE, PP, PE		Niebiodegradowalna struktura

Źródło: opracowanie na podstawie informacji zawartych w tabeli 9.1. w Fundamental Biomaterials – Polymers, Thomas, Sabu; Balakrishnan, Preetha; S., Sreekala M., Publisher Elsevier, 2018, ISBN 978-0-08-102194-1, str. 180.

Bardzo istotną grupę materiałów włókienniczych wykorzystywanych w obszarze medycyny stanowią włókna i wyroby włókiennicze modyfikowane środkami antybakteryjnymi (biocydami). Najczęściej stosowane we włókiennictwie biocydy można podzielić na kilka grup [7, 8]: metale i sole metali (srebro, złoto, cynk, miedź), czwartorzędowe związki amoniowe (np. polimeryczne guanidyny i ich pochodne), triclosan (eter 2,4,4'-trichloro-2'-hydroksydifenylu), czy produkty pochodzenia naturalnego (np. chitozan, chityna, alginian), n-halaminy (np. metakrylan N-chloro-2,2,6,6-tetrametylo-4-piperydynylu).

W ostatnich latach naukowcy dużą uwagę poświęcili biocydom z grupy metali, zarówno w formie nanometrycznej, jak i ich tlenków lub soli, głównie na bazie srebra,

miedzi, cynku i kobaltu, ze względu na ich silną aktywność biobójczą wobec szerokiego spektrum bakterii i grzybów. Dane rynkowe pochodzące z badań producentów w Europie wskazują, że sole srebra są najczęściej stosowaną formą srebra w tekstyliach, stanowiącą 79%, podczas gdy srebro metaliczne i wymieniacze jonowe srebra odpowiadają odpowiednio za 13% i 8% srebra stosowanego w tekstyliach [8, 9, 10, 11].

W ciągu ostatnich kilku lat, pomimo wysokich kosztów, wyzwań środowiskowych i technicznych związanych z produkcją niektórych tkanin poddanych obróbce biocydami z grupy metali na skalę przemysłową, przemysł poczynił znaczne wysiłki w celu opracowania nowych skutecznych tkanin przeciwdrobnoustrojowych. Srebro jest obecnie stosowane w wielu komercyjnych produktach przeciwdrobnoustrojowych do wykańczania lub wprowadzania do tworzywa włókien [8, 9,11], np. produkt UltraFresh® w którym srebro ma postać bardzo drobnych cząstek metalicznych i może być nakładane na tkaniny na etapie wykańczalniczym, poprzez nanoszenie warstwy metalicznej na powierzchnię materiału włókienniczego.

Firma O'Mara Inc., Rutherford, N.C., opracowała dwie nowe antybakteryjne przędze poliestrowe i poliamidowe MicroFresh® i SoleFresh®, które zawierają środek przeciwbakteryjny na bazie srebra AlphaSan® firmy Milliken [11, 12].

Mimo wielu antybakteryjnych włókienniczych produktów dostępnych na rynku, naukowcy wciąż opracowują nowe innowacyjne materiały włókiennicze do zastosowań w medycynie. W Katedrze Włókien Sztucznych Politechniki Łódzkiej Śmiechowicz wraz z zespołem [13] opracowali antybakteryjne kompozytowe włókna celulozowe typu Lyocell modyfikowane nanocząstkami srebra i nanokrzemionką. Nanocząstki srebra syntezowano w układzie N-tlenku N-metylomorfoliny z udziałem nanokrzemionki. Następnie układ NMMO-nanocząstki srebra-nanokrzemionka został wprowadzony do płynu przędzalniczego, z którego otrzymano metodą sucho-mokrą antybakteryjne włókna celulozowe typu Lyocell. Przeprowadzone badania antybakteryjności oraz cytotoksyczności włókien potwierdziły, że można uzyskać włókna o wysokiej jakości właściwościach antybakteryjnych, bezpiecznych dla tkanek ludzkich i odpowiednich do celów medycznych. Szuster i współpracownicy w Instytucie Przemysłu Skórzanego w Łodzi [14] opracowali sposób nadawania tkaninom bawełnianym właściwości antybakteryjnych poprzez ich modyfikację z zastosowaniem nowej reaktywnej pochodnej poliheksametylenoguanidyny (PHMG). Przeprowadzone badania antybakteryjności modyfikowanych tkanin wykazały, że optymalne stężenie zastosowanych pochodnych PHMG, nadające właściwości biobójcze tkaninom bawełnianym, wynosi 1,5%. Przedstawiona modyfikacja tkanin polega na wytworzeniu poprzez mostek cyjanurowy trwałych wiązań kowalencyjnych między włóknem celulozowym i reaktywnymi pochodnymi PHMG.

3. Podsumowanie

W niniejszym rozdziale pokazano bardzo dynamiczny poziom rozwoju sektora tekstyliów medycznych - MedTech. Można zauważyć, że zarówno w skali przemysłowej, jak i laboratoryjnej trwają ciągłe prace nad otrzymywaniem coraz to nowszych i zarazem skuteczniejszych materiałów włókienniczych do zastosowań w medycynie. Bezustanne narażenie na niebezpieczne odmiany bakterii, wirusów i grzybów niesie za sobą potrzebę opracowywania innowacyjnych bioaktywnych materiałów włókienniczych. Możliwości zastosowania szerokiej gamy różnego rodzaju polimerów włóknotwórczych umożliwiają otrzymywanie szerokiej gamy biozgodnych, tekstylnych wyrobów medycznych, które mogą być nie tylko materiałami nieimplantacyjnymi, do „użytku zewnętrznego", ale również materiałami wszczepialnymi (implantacyjnymi) do organizmu żywego.

Literatura

[1] https://www.marketstudyreport.com/reports/global-technical-textiles-market-2019-by-manufacturers-regions-type-and-application-forecast-to-2024?utm_source=GoogleAds&utm_medium=ChemicalsandAdvancedMaterials&utm_campaign=GlobalInfoResearch-PPC&gclid=EAIaIQobChMImfj64ozq5wIV3sqyCh0OewZIEAAYAiAAEgKgivD_BwE, Global Technical Textiles Market 2019 by Manufacturers, Regions, Type and Application, Forecast to 2024.

[2] https://www.grandviewresearch.com/press-release/global-medical-textiles-market, Medical Textiles Market Size Worth $23.3 Billion By 2025 | CAGR: 4.9%, 2019.

[3] Wang L.: Performance Testing of Textiles Methods, Technology and Applications A volume in Woodhead Publishing Series in Textiles, Book, 2016, Chapter 6 Azam Ali M and Shavandi A.: Medical textiles testing and quality assurance, ISBN 978-0-08-100570-5.

[4] Horrocks A.R. and Anand S.C.: Handbook of Technical Textiles Volume 2 - Technical Textile Applications (2nd Edition). Publisher Elsevier, 2016, ISBN 978-1-78242-465-9.

[5] Fundamental Biomaterials – Polymers, Thomas, Sabu; Balakrishnan, Preetha; S., Sreekala M., Publisher Elsevier, 2018, ISBN 978-0-08-102194-1.

[6] Borzemski L.: An algorithm for a certain reliability problem. Proc. 7th Int. Conf. on Systems Engineering. Las Vegas, University of Nevada, 1990, s. 242.

[7] Eimer C.: Plasticity of polycrystal. *Archives of Mechanics*, Vol. 29, No. 5, 1977, ss. 687-704.

[8] Nowacki W.: Theory of elasticity. PWN, Warszawa 1970.

Artykuł recenzowany

Produkcja przemysłowa w Polsce odrodzonej – lata 1919-1923

Warunki rozwoju przemysłu. Ziemie polskie mają naogół dobre warunki przyrodzone dla przemysłu, mianowicie ogromny zasób węgla, poważny zasób wszelkich innych kopalin, dostatek płodów roślinnych i zwierzęcych, drogi wodne, oraz najważniejszy czynnik gospodarczy: gęstą ludność, a więc z jednej strony zasób pracowników, którzy łakną pracy i tylko skutkiem jej braku muszą emigrować, z drugiej zaś zasób konsumentów czyli wewnętrzne olbrzymie zapotrzebowanie, pokrywane tylko w malej części wytwórstwem własnem; wreszcie znalazłyby się i kapitały potrzebne na przedsiębiorstwa przemysłowe. Na takich posadach wybudować można wspaniały przemysł.

Mimo to przemysł ziem polskich nie stoi na wysokości należytej, bo nie pokrywa nawet potrzeb własnego kraju. Złożyły się na to liczne czynniki; przedewszystkiem dążności gospodarcze państw rozbiorowych, które dbały raczej o własny przemysł, a w ziemiach polskich chciały mieć dogodne i bliskie pole zbytu i nie troszczyły się o ich podniesienie, ale raczej o ich ubezpieczenie wojskowe i związki organiczne z własnym ustrojem gospodarczym i państwowym, - po wtóre pewien brak przedsiębiorczości osobistej, inicjatywy i organizacji ze strony społeczeństwa, które i w tych trudnych warunkach mogłoby było jednak więcej dokazać.

Trudności i zapory, jakie dziś napotyka przemysł są: 1) przedewszystkiem braki komunikacyjne; 2) brak zaprawionego do intenzywnej pracy robotnika; 3) brak należycie wykształconych kierowników (dlatego tworzenie szkół przemysłowych wszelkiego stopnia jest pilną sprawą); 4) brak tradycji przemysłowej, jaką mają n. p. Niemcy, Belgja, Francja, Anglja, gdzie z pokolenia na pokolenie pracuje w przemyśle robotnik, inżynier, naczelnik fabryki; 5) ogólnie niski poziom oświaty, który utrudnia przedsiębiorczość osobistą i budzenie ducha przemysłowego w społeczeństwie.

A jednak te wszystkie trudności można pokonać, trzeba tylko silnej woli i wytrwałości. Przykładem Szwajcaria, która, choć pozbawiona najważniejszych podwalin przemysłu, t. j. węgla i żelaza, choć ma w górzystości kraju olbrzymie utrudnienie komunikacji, choć ma ludność nie gęstszą niż ziemie polskie, choć nie ma własnego wybrzeża morskiego, mimo tego wszystkiego stworzyła znaczny przemysł, a to dzięki wysiłkowi woli i nakładowi energji ludzkiej. Mało, który naród miał przed sobą takie trudności - a jednak je zwalczył. Dziś przemysł maleńkiej Szwajcarji żywi blisko połowę jej ludności ($1^3/_4$ mil.), a sporządza różnych wyrobów za 1 miljard kor.

I nie tylko możemy, ale wprost musimy dźwignąć własny przemysł, jeżeli chcemy osiągnąć niepodległość i udzielność także i gospodarczą. Dzisiejsza nasza zależność materjalna od Niemców, Anglików, Francuzów, a nawet Amerykanów jest ogromna. Da się ją zmierzyć i wyrazić miarą gospodarczą, to jest pieniądzem: oto samo Królestwo Polskie sprowadza obcych towarów za przeszło $1^1/_2$ miljarda koron, a wszystkie ziemie polskie zapewne za kwotę dwakroć większą. A więc nasza zawisłość gospodarcza od obcych wyrażałaby się kwotą 3 miliardów koron, licząc wedle stosunków przedwojennych. A przecież bardzo przeważną część towarów dowożonych możnaby wytwarzać na miejscu.

I istotnie stwierdzić należy, że w tym kierunku postępujemy, że ziemie polskie rozwijają się pod względem przemysłowym wcale poważnie. I tak np. wartość całej produkcji przemysłowej w Królestwie Polskiem wynosiła w roku 1880 373 miljony kor., a w roku 1910 już 2135 mil kor., czyli w trzydziestu latach wzrosła sześciokrotnie; liczba robotników wzrosła tylko czterokrotnie, z czego widać, że ulepszono zarazem sposoby pracy przemysłowej.

Przedwojenny stan przemysłu na ziemiach polskich da się określić cyfrą 2.4 mil. robotników i 7.5 miljarda kor., jako wartość produkcji przemysłowej.

Bibliotekarnia

W szczególności:

	ma robotników	wartość produkcji
Królestwo Polskie	814.000	do 3 mijard. kor.
dzielnice zachodnie	674.000	„ 2 „ „
Galicja i Śląsk	370.000	„ 1 „ „
dzielnice wschodnie	527.000	„1.5 „ „

Znacznie liczniejsze rzesze robotnicze mają: Anglja (8.4 mil.), Niemcy (8.3), Stany Zjednoczone i Francja (po 7 mil), Włochy (4 mil). Mała Belgja ma stosunkowo dużo robotników, 1.4 mil. t. j. $^1/_5$ ludności. Także i wartością produkcji ustępuje Polska powyższym krajom z wyjątkiem Belgji, której produkcja warta 2.5 miljarda kor. Wysokość produkcji w Stanach Zjednoczonych, 85 miljardów kor., w stosunku do względnie niewielkiej liczby robotników (7 mil.) tłumaczy się szerokiem zastosowaniem maszyn i brakiem przemysłu drobnego, rzemieślniczego. Produkcję przemysłową Francji oceniają na 15 miljardów koron.

Przemysł ziem polskich jest głównie przemysłem małym: zakłady małe, t. j. liczące do 50 robotników zatrudniają $^2/_3$ ogółu robotniczego, a tylko $^1/_3$ robotników pracuje w wielkim przemyśle. W ogólnej liczbie około pół miliona zakładów wytwórczo-przemysłowych, tylko 147 zakładów zatrudnia powyżej 1000 robotników, (te olbrzymy przemysłowe mają szczególne znaczenie gospodarcze), a 54.000 zakładów zatrudnia od 50 - 100 robotników, a cała olbrzymia reszta to przedsiębiorstwa mniejsze. Inaczej jest już n. p. w Niemczech i Francji, a przemysł Stanów Zjednoczonych jest nawet wyłącznie fabryczny, urządzony na największą skalę.

Przemysł na ziemiach polskich nie jest równomiernie rozmieszczony: skupia się przedewszystkiem w polskiem zagłębiu węglowem, następnie w Królestwie Polskiem; inne dzielnice są mało przemysłowe. Nierównomiernością w rozmieszczeniu, choć mniejszą, odznacza się naogół także przemysł Niemiec lub Francji, natomiast mała Saksonja n. p. jest cała usiana przedsiębiorstwami przemysłowemi, które gnieżdżą się w każdym jej zakątku, niemal w każdej wiosce. W Saksonii 75 % ludności żyje z przemysłu!

Cechą naszego przemysłu jest także wielostronność naogół znaczna, w czem podobny on jest do przemysłu wielkich państw, choć nie ma ich wszechstronności. Przeciwnie Szwajcarja ma tylko pewne nieliczne gałęzie przemysłu, ale za to bardzo wysoko rozwinięte. Nadto brak naszemu przemysłowi tak daleko posuniętej specjalizacji, jaka cechuje kraje wybitnie przemysłowe, n. p. Niemcy, Anglję, Stany Zjednoczone (istnieją tam n. p. fabryki wyłącznie płaszczów).

Jakość naszych fabrykatów nie dorównywa jakości, fabrykatów zagranicznych, stąd wynika konieczność podniesienia przemysłu na wyższy poziom oraz widoki jego dalszego rozwoju.

Właścicielami przedsiębiorstw są bardzo często obcy – kierownikami zawodowymi obcy, a nieraz i odbiorca obcy (n. p. wiele fabryk w Królestwie), - tylko robotnik krajowy. W takich wypadkach przemysł pracuje wyłącznie dla dobra włożonego kapitału, a nie dla dobra kraju, w którym się korzeni.

Jednem ze znamion naszego przemysłu jest też jego obdłużenie. Przemysł i banki Królestwa przed wojną były dłużne w samych Niemczech około 180 mil. koron. Uzdrowienie targu pieniężnego pod tym względem jest bardzo pożądane.

W ostatnich czasach rozwinął się nadzwyczajnie skutkiem wojny wyrób wszelkiego rodzaju z a m i a s t e k (zamiastnictwo): i tak z fig, żołędzi, zboża i t. d. sporządza się zamiastkę kawy, z liści wiśni, poziomek, czernic - zamiastkę herbaty, z innych liści - zamiastkę tytoniu i t. d. Niejedna zamiastka jest dla zdrowia nawet lepsza niż towar oryginalny, który z początku miała tylko zastąpić chwilowo i dlatego utrzyma się i po wojnie.

Wogóle wojna straszliwie spustoszyła nasz przemysł, który teraz stanął wobec braku surowców (bawełna, wełna, węgiel, żelazo, mosiądz, kauczuk, skóry i t. d.) i ich wysokich cen, wobec braku kredytu, złej komunikacji, wielkich kosztów przewozu, braku robotników i maszyn, nie mówiąc już o zburzeniu samych fabryk. Zadaniem pań-

Digitalizacja

stwa będzie wskrzesić przemysł, ten ważny czynnik kulturalny, który daje zarobek miljonom ludzi, kolejom i żegludze, ściąga obce kapitały do kraju, zużytkowuje zyskownie własne i wreszcie jest wydajnem źródłem podatkowem.

Rzemiosła grają poważną rolę w przemyśle ziem polskich. Na zachodzie wiele rzeczy robi się oddawna fabrycznie, u nas sporządzają je rzemieślnicy i przemysł domowy. Tak n. p. rzecz ma się z obuwiem i ubraniami męskiemi. W Warszawie jest około 10.000 szewców, którzy pracując ręcznie, dostarczają obuwia nawet taniej niż nieliczne tamtejsze fabryki. W Brzezinach pod Łodzią skupia się znów jako przemysł domowy wyrób ubrań męskich; około 2.000 krawców bierze od tak zw. magazynierów przykrojone już części ubrania i zszywa je w domu przy pomocy bardzo licho płatnych czeladników i uczniów. Takich magazynierów ma tam być około 150. Wartość tej konfekcji wynosi około 18 miljonów koron. Jest to przeważnie towar tani a lichy.

W przemyśle przodują dzielnice zachodnie i Królestwo Polskie.

Gałęzi przemysłowych jest przeszło 3.000 (przedsiębiorstw przemysłowo-wytwórczych $^1/_2$ miljona). W Polsce, kraju rolniczym, na pierwszy plan pod względem wartości wybija się przemysł spożywczy, po nim następują inne gałęzie w takim porządku: tkactwo, metalnictwo, przemysł drzewny, chemiczny, skórnictwo i ceramika.

Przemysł spożywczy jest oparty naogół na surowcach własnych, jest więc zrośnięty organicznie z produkcją krajowa (nie tak jak n. p. przerób bawełny).

W tej gałęzi przemysłu pracuje 19 % ogółu robotniczego t. j. około $^1/_2$ miljona ludzi. Wartość całej produkcji możnaby przyjąć na przeszło 2 miljardy kor.; na jednego mieszkańca wypadałoby tedy przetworów spożywczych zaledwie za 35 kor, rocznie.

Największą wartość posiada przemysł spożywczy Królestwa ($^1/_5$ ogólnej wartości) i Galicji ($^1/_7$).

Mimo takich rozmiarów przemysł spożywczy nie zaspokaja w całości potrzeb krajowych; sprowadza się do kraju mnóstwo wszelakich wyrobów spożywczych, któreby wytworzyć można na miejscu. Stąd wniosek: rozwój w tej gałęzi jest konieczny.

Główne działy przemysłu spożywczego:

Cukrownictwo. Znaczenie jego jest doniosłe, bo: 1) cukrownictwo opiera się na surowcu wytwarzanym na miejscu (buraki cukrowe), a więc jest organicznie zrośnięte z produkcją rolną; 2) uprawa buraków jest zyskowniejsza niż zbóż, a więc podnosi wartość ziemi; 3) dostarcza ludności w obszarach rolniczych zajęcia fabrycznego, chroniąc je od biedy i wychodźctwa; 4) dostarcza środka spożywczego, który jest przedmiotem codziennej potrzeby dla najszerszych warstw, - cukier zawsze ma zbyt zapewniony, nigdy się nie psuje, cukru ziemie polskie potrzebują rocznie 600.000 t.; - 5).wypiera dowóz cukru z zagranicy, który niestety dotąd jeszcze istnieje; 6) stwarza podwalinę wielu innych drugorzędnych gałęzi przemysłu, jak cukiernictwo i piernikarstwo, wyrób cukrów, cukierków, biszkoptów, czekolady, konfitur, likierów itd.; 7) przemysł cukrowniczy przysparza rolnictwu karmy dla inwentarza żywego, oraz nawozu (pozostałości buraczane). Zyskowność przemysłu cukrowniczego jest duża.

Cukrownie stanowią wielkie przedsiębiorstwa, zatrudniające po kilkuset robotników i produkujące za setki tysięcy koron. Główne ogniska cukrownictwa: ziemia Warszawska (18 cukrowni), Lubelska (13), Płocka (7), Poznańskie (20), Podole (53), ziemia Kijowska (74); w Galicji: Przeworsk, Chodorów. Na ziemiach polskich pracuje w cukrownictwie blisko 100.000 robotników w 240 cukrowniach, przerabiając 12 miljonów ton buraków na 1.4 miljona ton cukru, wartości 1 miljarda K. Cukrownictwo nasze jest więc wytwórstwem na wielką miarę. Produkcja taka pokryć może potrzeby kraju w zupełności, a jednak dotąd z powodu granic politycznych dowożono cukier n. p. do Galicji z Czech i Moraw.

Młynarstwo i piekarstwo, po cukrownictwie najważniejsze gałęzie przemysłu spożywczego, wytwarzają fabrycznie za około pół miljarda koron, w czem Galicja

Być to Polskie

zajmuje, pierwsze miejsce (170 mil, K., dowóz miewa z Rosji). W stronach zachodnich spotykamy doskonalsze urządzenia fabryczne w tym zakresie (młyny elektryczne, parowe, benzynowe, wodne).

Browarnictwo rozporządza około 640 browarami, w czem Królestwo uczestniczy liczbą 194 browarów, Poznańskie 113, Galicja 85. Produkcja wynosi około 5 miljonów hektolitrów piwa, wartości blisko 300 miljonów kor. Młóto (pozostałości jęczmienia) służą na karmę dla bydła.

Gorzelnictwo o przeważnie łączy się z rolnictwem, bo zużytkowuje ziemniaki lub zboże, a dostarcza prócz spirytusu także wytłoczyn ziemniaczanych lub żytnich (brahy) jako wytworu ubocznego na karmę dla zwierząt domowych. Gorzelnie rozrzucone są po całym kraju, - liczą ich około 3000,- produkują blisko 3.5 miljonów hl. spirytusu, wartości około 150 mil. kor. Wartość ta podniesie się znacznie przez uwzględnienie miodosytni, fabryk wódek i likierów.

Masarstwo. Poważne miejsce zajmuje też produkcja masarska, zwłaszcza w wielkich miastach. Niektóre wielkie masarnie krakowskie miały w r. 1913 około miljona kor. rocznego utargu (wywóz za granicę), wszystkie razem zapewne z 10 mil. kor. rocznie, - a więc masarstwo wszystkich ziem polskich wytwarza prawdopodobnie za setki mil. kor.

Prócz wymienionych gałęzi przemysł spożywczy posiada setki przeróżnych gałęzi, (przerób ziemniaka w fabrykach mączki ziemniaczanej i krochmalu, przetwory mięsne w związku z chłodnictwem, wyrób konserw owocowych i jarzynowych, wód mineralnych i t, d.), których produkcja jest mniejsza.

Przemysł tytoniowy zaliczyćby można do spożywczego w obszerniejszem znaczeniu tego słowa. Polska produkuje wyrobów tytoniowych za około 70 mil. kor., samo zaś Królestwo kupowało za 53 mil. kor. z Rosji. Ludność Polski zatem „przepala” rocznie znacznie ponad sumę 123 mil. kor. Dodawszy do tego około 500 mil, kor., płaconych za alkohol, oraz miljony, płacone za rzeczy zbytku, sprowadzane z zagranicy, otrzymamy około miljarda kor., wydawanych na rzeczy nieproduktywne, często nawet szkodliwe, Gdyby te pieniądze obrócić n. p. na szkolnictwo, to możnaby w Polsce mieć 25.000 szkół ludowych po 40.000 kor. (znikłby analfabetyzm!) lub 100.000 chat wiejskich z zabudowaniami gospodarskiemi (zniszczonych przez wojnę) po 10.000 koron.

Przędzalnictwo i tkactwo. W tej gałęzi przemysłu razem z konfekcją pracuje 28 % ogółu robotniczego, czyli około 67.0.000 ludzi, - a żywi ten przemysł, jeśli policzyć i robotników, około 1.200.000 ludzi. Wartość całej produkcji przędzalniczo-tkackiej wynosi przeszło miljard kor. Powszechnie używana miarą przemysłu tkackiego jest ilość wrzecion i krosien, zwłaszcza gdy chodzi o porównanie między różnymi krajami.

W Polsce pracuje przeszło:

	2 mil.	wrzecion	50.000 krosien
w Anglji	66		950.000
w Niemczech	15		
w Rosji (bez Polski)	9		100.000 „
Na całej ziemi	160		

Zyskowność w tej gałęzi przemysłu dochodziła niekiedy do 40 %.

W produkcji przędzalniczo-tkackiej uczestniczą wszystkie ziemie polskie w tym stosunku:

	fabryk	robotników	wartość mil. kor.
Królestwo Polskie	1.160	150.000	853
Ziemia Grodzieńska		10.000	50
Śląsk Cieszyński	208	7.687	45
Galicja	56	5.300	31.5
Poznańskie i Prusy zachodnie	675	1.821	9
		całe tkactwo	okrągło miljard kor.

Wartość produkcji przędzalniczo-tkackiej w Królestwie Polskiem wynosi więc około 85 % całej produkcji tkackiej na ziemiach polskich.

Główne działy przemysłu tkackiego:

Bawełnictwo odgrywa w nowoczesnym przemyśle przędzalniczo-tkackim wszystkich krajów pierwszą rolę. Rozwinęło się głównie w Królestwie Polsk. (50 fabryk z 68 tys. robotników). Wartość tej produkcji w roku 1910 wynosiła 340 milionów kor., w r. 1850 tylko 6.7 mil. kor.).

Było to dawno

Bawełnictwo innych dzielnic. jest nieznaczne. Fabryki nasze to przedewszystkiem wielkie przedsiębiorstwa n. p. fabryka Scheiblerowska (spółka akcyjna) w Łodzi ma 240.000 wrzecion, 5.000 krosien samotkackich, 7.200 robotników. Dwadzieścia kilka wielkich przedsiębiorstw akcyjnych wytwarza blisko 90% całej produkcji bawełny w Królestwie Polskim, fabryki te dostarczają wszelakich towarów z zakresu bawełnictwa (głównie barchanów), nie specjalizując się w pewnych działach, jak to bywa na zachodzie, nie wyrabiają tylko delikatniejszych towarów, które nabywamy z zachodu. Bawełnę sprowadza się ze Stanów Zjednoczonych, z Rosji, Persji, Indji Wschodnich i Egiptu, tkaniny zaś bawełniane wywoziło Królestwo do Rosji, natomiast w kraju znajdują zbyt tkaniny obce.

Głównem ogniskiem bawełnictwa jest Łódź z okolicą, polski Manchester, skupiająca $^3/_4$ całej produkcji krajowej; dalej Zawiercie, Pabjanice, powiat Będziński, Zgierz, Ozorków, powiat Piotrkowski, Warszawa, Częstochowa.

W Królestwie Polskiem rozwinęło się szczególnie pończosznictwo, uprawiane głównie w Łodzi i Kaliszu; w Aleksandrowie, pod Łodzią żyje z tej gałęzi przemysłu prawie cała ludność miasta.

Sukiennictwo. Po bawełnie drugie miejsce jako materjał tkacki zajmuje wełna (owcza, kozia, wielbłądzia). Głównem ogniskiem przerobu wełny (wełniarstwa) jest również Łódź $^2/_3$ produkcji Królestwa), po niej: Sosnowiec, Częstochowa, Pabjanice, Tomaszów Rawski i t. d. W tej gałęzi pracowało (w r. 1910) w samem Królestwie Polskiem 41.000 robotników w 118 fabrykach. Wartość produkcji 291 miljonów koron.

W Galicji skupia się ten przemysł na pograniczu Śląska Cieszyńskiego (Bielsk-Biała), produkując za 31.5 mill. koron, (17 fabryk, 3.500 robotników). Sama Galicja potrzebuje tkanin wełnianych za 60 mii. kor. Ogniskiem sukiennictwa w dzielnicach wschodnich jest Białystok.

Płóciennictwo, uprawiane na ziemiach polskich od wieków: jako przemysł domowy, skupia się dziś przedewszystkiem w wielkich zakładach w Zyrardowie (24.000 wrzecion), - w Galicji w Andrychowie i Korczynie (piękny przykład samopomocy). Len dowozimy z Rosji. Wartość produkcji płócienniczej 33 mil. kor. Wyrób z konopi, juty i pokrzywy dostarcza tkanin najgrubszych, zgrzebnych (worki).

Jedwabnictwo ma główne ognisko w Warszawie (47 % produkcji). Wogóle ta gałąź przemysłu w wielkich państwach przemysłowych trzyma się chętnie stolic. Wartość produkcji około 21 mil. kor. - Jedwabiu surowego dostarczają Chiny, Japonia, Włochy.

Wyrób tkanin z materjałów mieszanych osiąga wartość 1.61 mil. koron. -Wyrób kilimów ma przyszłość, bo ustał dowóz wyrobów dywanowych brukselskich, paryskich, tureckich i perskich.

Konfekcja. Z przemysłem tkackim w bliskim związku jest wyrób gotowej bielizny i odzieży, oraz drobniejszych przedmiotów ubrania i ozdoby (kapelusze, krawaty, rękawiczki i t. d.). Ta gałąź przemysłu skupia się w większych miastach Polski. Wartość tej produkcji przyjąć można na 323 miljony kor. ($^1/_3$ wartości całego wytwórstwa przędzalniczo-tkackiego) Wartość produkcji przędzalniczo-tkackiej i konfekcyjnej razem wynosi przeszło 1.3 miljarda kor. Samo Królestwo wywoziło z tego działu do Rosji towaru za 892 mil. koron. - Biała i Łódź mogą dostarczyć tkanin 4 razy więcej niż potrzebujemy.

Przerób metali. Tkactwo i metalurgja są najważniejszemi gałęziami przemysłu w państwach przemysłowych, u nas jednak, w kraju rolniczym, ustępują z natury rzeczy pierwszeństwa przemysłowi spożywczemu.

Żelaźnictwo jest naiważniejszym działem metalurgji. Ziemie polskie mają dobre widoki dla rozwoju przemysłu żelaźniczego: wapienie, dolomity, gliny ogniotrwałe (potrzebne dla wytopu żelaza) węgiel, siłę wodną i wewnętrzne pole zbytu, dotąd nienasycone, bo zbyt żelaza np. w Królestwie wynosi rocznie ledwo 19 kg. na głowę, natomiast w Stanach Zjednoczonych 250 kg., w Belgji 160 kg., w Niemczech 135 kg., nawet Hiszpanja zużywa żelaza więcej niż Polska, bo 23 kg. na głowę. Budowa

Biblioteka UMK

kolei, wodociągów, kanalizacja, przyszłe zakłady przemysłowe, będą mogły pochłonąć ogromne ilości wyrobów żelaznych, - wreszcie pozostanie możność wywozu za granicę, bo wyrób żelaza u nas przy zastosowaniu wszystkich zdobyczy techniki może być odpowiednio tani.

W przemyśle metalniczym polskim znikają małe przedsiębiorstwa, a rozwijają się wielkie, zwłaszcza na Śląsku. Jest to objawem zdrowym.

Przemysł ten jest przeważnie w rękach obcych; na Śląsku górnym prawie wyłącznie w rękach niemieckich, w Królestwie i Galicji w połowie w rękach obcych.

Wyrób maszyn przemysłowych i rolniczych, narzędzi wiertniczych, kotłów, silników, motorów i urządzeń kolejowych, mebli żelaznych i przyborów do użytku domowego z żelaza jest najważniejszą gałęzią żelaźnictwa. W tym przemyśle przoduje Śląsk górny, po nim następuje Królestwo Polskie, którego produkcja w tym zakresie dziesięciokrotnie przewyższa produkcję Galicji (Królestwo wyrabiało za 276 mil. kor., Galicja za 32 mil. koron).

Mimo znacznej produkcji ta gałąź przemysłu nie pokrywa potrzeb krajowych, zwłaszcza w zakresie maszyn rolniczych i precyzyjnych, maszyn do obróbki żelaza i drzewa oraz narzędzi rzemieślniczych; maszyn do pisania i szycia nie wytwarzamy wcale. To też Królestwo płaciło zagranicy 190 mil. kor. za maszyny, narzędzia i inne wyroby żelazne (a 25 mil. kor. za wyroby z miedzi, cynku, złota, srebra, platyny). - Główne ogniska metalurgji są: Warszawa, Częstochowa, Sosnowiec, Królewska Huta, Katowice, Bytom; w Galicji: Kraków, Sanok i Nowy Sącz.

Zakładów elektro-technicznych jest w Królestwie 58 z 670 robotnikami i 4.5 mil. kor. produkcji; wogóle poziom elektryfikacji ziem polskich jest bardzo niski.

Na uwagę zasługuje rodzima w Królestwie gałąź przemysłu, mianowicie platernictwo, które zasila rynki Rosji, państw bałkańskich, Turcji, Persji, a nawet rynki Ameryki, Afryki i Australji. Z zakresu platernictwa n. p. dwie warszawskie fabryki żydowskich przedmiotów rytualnych są jedynemi na kuli ziemskiej. Przemysł platerniczy, mimo braku warunków naturalnych w Polsce, wysoko się rozwinął, a to świadczy dobitnie, co można zrobić umiejętną pracą.

Co do metali szlachetnych, to ich przerób stoi niewysoko, n. p. nasze zegarnictwo, wyrób kosztowności opiera się na dowozie z zagranicy.

Rękodzielnictwo w zakresie metalurgji obejmuje kowalstwo, ślusarstwo, blacharstwo, bronzownictwo, mosiężnictwo, nożownictwo, rusznikarstwo i t. d.

Przemysł drzewny i papiernictwo. Ziemie polskie mają naturalne podstawy dla przemysłu drzewnego: lasy, siłę wodną, węgiel; brak im tylko komunikacji, na czem zresztą cierpi całe nasze życie gospodarcze.

Główne działy przemysłu drzewnego są: mechaniczna obróbka drzewa (tartaki, zakłady ciesielskie, bednarskie, stolarskie, koszykarskie, wyrób obkładów, mebli, ram, korków, drzewnika, papy, papieru, bibułek i t. d.) oraz chemiczna przeróbka drzewa.

Chemiczna przeróbka drzewa dostarcza kwasu octowego, alkoholu metylowego, smoły, terpentyny, lecz te gałęzie mają u nas bardzo małe znaczenie.

Z przemysłem drzewnym łączy się ściśle zyskowne papiernictwo, które dotąd rozwijało się u nas dobrze. W papiernictwie przoduje Królestwo Polskie (ziemia Warszawska i Piotrkowska, we Włocławku duża fabryka celulozy), następnie Galicja, wywożąca pewne rodzaje wyrobów papierniczych (bibułki papierosowe) na półwysep Bałkański, do Turcji, na wschód, gdzie pomyślnie walczyła z konkurencją francuską i austryjacką. Natomiast dzielnice zachodnie przemysłu papierniczego nie posiadają, a zużywają najwięcej papieru ze wszystkich ziem polskich, a więc stanowić będą dobre pole zbytu dla naszego papiernictwa, które wogóle ma doskonałe widoki rozwoju.

Papiernie w Królestwie są przeważnie w rękach polskich właścicieli i mają pracowników polskich, co więcej, przemysł papierniczy Królestwa dostarczał wykształconych pracowników i inżynierów, majstrów i t. p. niemal całemu państwu rosyjskiemu.

Bylo dawno

W Galicji robotnikami są Polacy i Rusini, wśród właścicieli i techników znaczny procent żywiołu obcego. - Z papiernictwem łączy się przemysł graficzny.

Przemysł chemiczny. W tym olbrzymim, nawskróś nowoczesnym przemyśle, którego wartość produkcji n. p. w Niemczech przekracza 1.5 miljarda kor. (Niemcy na tem polu przed wojną panowały prawie wyłącznie, dziś Francja zdobywa niezależność), zajmujemy poślednie miejsce. Wartość naszej produkcji wynosi tylko około 128 miljonów kor. To też bardzo zależni jesteśmy od obcych: Niemiec, Anglji i Francji. Samo Królestwo dowozi wyrobów chemicznych za 75 mii. kor. wywożąc tylko za 19 mil. kor.

Kwasu siarczanego, który jest podstawą wielu gałęzi przemysłu chemicznego, osiągamy przy wypale blendy cynkowej na Górnym Śląsku, olbrzymią ilość 250.000 ton, Królestwo i Galicja dostarczają kwasu siarczanego około 70.000 ton.

Sodę, używaną do fabrykacji mydła, szkła, wszelkiego rodzaju polew, ultramaryny, różnych barwników mineralnych organicznych i t. d. a potrzebną w wielkich ilościach, otrzymuje się dziś masowo z soli kuchennej. Bogate pokłady soli w Poznańskiem i Galicji tworzą dobrą podstawę naturalną pod ten przemysł. Zwłaszcza okręg krakowski zająć może w tej produkcji górujące stanowisko.

Wyrób nawozów sztucznych (superfosfaty i żużle Thomasa, sole potasowe i związki azotowe) jest ważny niezmiernie dla kraju rolniczego. Fabryki Królestwa i Galicji sprowadzały fosforyty z dorzecza Uszycy, lewobocznego dopływu Dniestru, Pokłady kredowe z pewną zawartością fosforu nad górnym Dniestrem, Złotą Lipą, Strypą i i., pewne ilości fosforu w jaskiniach pasma Krakowsko-Wieluńskiego, oraz rudy żelazne darniowe i bagienne z przymieszką fosforu, spotykane często na ziemiach polskich, będą mogły stanowić poniekąd oparcie dla wyrobu superfosfatów lub żużli Thomasa. Dla wyrobu nawozów potasowych, dowożonych dotąd przeważnie z Niemiec (Stassfurt), podstawę naturalną tworzą pokłady soli potasowych w Kałuszu. Niemniej ważne jako nawóz są związki azotowe, nadające roślinom ciemno-zielony wygląd i niezwykle bujny rozrost łodyg i liści. Do tych związków azotowych należy przedewszystkiem saletra chilijska, oraz nabierająca coraz większego znaczenia saletra sztuczna, złożona z azotu dobywanego z powietrza. U nas taka fabryka powstaje w Trzebini (podług patentu Polaka Mościckiego).

Powyższe, oraz liczne inne gałęzie przemysłu chemicznego mają na ziemiach polskich widoki rozwoju.

Szczególnie korzystne warunki dla przemysłu chemicznego ma Galicja (bogactwo soli, węgla, nafty i innych surowców, spadki wód), a dzięki zjednoczeniu Galicji, Górnego Śląska i Gdańska przemysł chemiczny skupiony na południu ziem polskich powinienby nabrać znaczenia światowego.

Skórnictwo obejmuje garbarstwo, białoskórnictwo, kuśnierstwo, wyrób obuwia, torb, przedmiotów ozdobnych ze skóry i t. d. I w tym dziale pomimo pewnego rozwoju (wartość produkcji przeszło 100 miljonów kor.) zależymy wielce od obcych, a jednak surowców wszelakich ze świata zwierzęcego mamy podostatkiem, lecz je wywozimy nieprzerobione zagranicę aby potem za gotowe z nich wyroby drogo obcy płacić.

W Królestwie skupia się skórnictwo w Warszawie, Kaliszu (garbarstwo) i Radomiu.

Przemysł ceramiczny obejmuje wyroby z gliny: 1) ceglarskie (cegła budowlana, dachówka, sączki), 2) garncarskie (garnki, doniczki, majolika i terakota pospolita), 3) zduńskie (kafle, kominki, ozdoby architektoniczne), 4) artystyczne (majolika i terakota ozdobna), 5) ogniotrwałe, 6) kamienne (płytki posadzkowe, rury, naczynia kamienne, 7) fajansowe i porcelanowe,

Ziemie polskie obfitują w różnorodne gliny (zwłaszcza ziemia Radomska), odpowiednie dla ceramiki, są one jednak, jak dotąd, mało znane i mało wyzyskiwane, choć nie ustępują nieraz glinom dowożonym z zewnątrz (zagranicznym technikom naszych fabryk nie zawsze zależy na wyszukiwaniu materiałów krajowych). Wartość produkcji ceramicznej Królestwa, Galicji i Poznańskiego wynosi przeszło 45 mil kor.

Bydgoszcz

(z tego $^1/_2$ wypada na Królestwo, $^1/_3$ na Galicję; produkcja ceramiczna Niemiec wynosi 885 mil. kor.). Nasza produkcja nie pokrywa potrzeb własnych, Odbudowa zniszczonego wojną kraju pochłonie ogromne ilości zwykłych wyrobów ceramicznych; także ceramika artystyczna ma nieograniczone pole do rozwoju.

Okręgi i ogniska przemysłu. Okręg łódzki jest głównem środowiskiem przemysłowem na ziemiach polskich. Ogniskiem jego jest Łódź, która mimo zupełnie niekorzystnego położenia (brak dobrej wody i dróg wodnych, brak węgla w pobliżu) rozrosła się po amerykańsku. W r. 1793 miała Łódź 190 mieszkańców, w r. 1820 800, dziś 600.000. Stało się to wyłącznie dzięki umiejętnej i wytrwałej pracy ludzkiej. Przed wojną pracowało tam 100.000 robotników w 350 fabrykach, głównie przędzalniach i tkalniach. Inne gałęzie przemysłu (metalniczy, mechaniczny, papierniczo-poligraficzny) stanowią zaledwie 2% w ogólnej wartości produkcji), którą ocenić można na przeszło 500 miljonów koron.

Okręg warszawski z ogniskiem Warszawa zajmuje drugie miejsce. Przemysł głównie mechaniczny i metalurgja (40 % ogólnej produkcji), następnie spożywczy, garbarski, tkacki, chemiczny, drzewny, poligraficzny zatrudnia tu około 50.000 robotników. Ogólna wartość produkcji wynosi przeszło 250 miljonów koron.

Trzecie miejsce zajmuje Sosnowiec z Będzinem i okolicami, - skupiający około 30.000 robotników, głównie w przemyśle mechanicznym, metalniczym, tkackim, chemicznym. Wartość produkcji 150 mil. kor.

Dąbrowa górnicza, 30,000 robotników, produkcja węgla, metalurgja.

Lwów i Kraków po 20.000 robotników.

Częstochowa z okolicą, 15.000 robotników wyrób tkanin z bawełny, juty i wełny,— wytop żelaza.

Najpilniejsze zadania naszego przemysłu:
1) uruchomić przemysł i doprowadzić przetwórczość do najwyższego stopnia a nie do pewnego tylko poziomu jak dotąd, gdy wywoziło się n. p, z lasów naszych kloce lub deski (materjał ciosany, tarty) do dalszej przeróbki za granicę, zamiast z nich w kraju zrobić meble całkiem wykończone; - tę przetwórczość potęgować i rozwijać we wszystkich gałęziach przemysłu;
2) powołać do życia nowe gałęzie przemysłu, dla których są w kraju surowce (a takich gałęzi byłoby bardzo wiele), by osiągnąć niezależność od obcych, gdzie i o ile to tylko możliwe; przedewszystkiem tworzyć te gałęzie przemysłu, które zużytkowują płody rolnictwa, leśnictwa, hodowli, górnictwa, a więc zakładać młyny, cukrownie, garbarnie, fabryki obuwia, mebli, rafinerje nafty i t. d.; 3) węgiel, podstawę wszelkiego przemysłu, ująć w ręce własne;
4) zakładać wszelakie szkoły przemysłowe, aby dostarczyć przemysłowi wykształconych kierowników i pracowników niższych;
5) popierać specjalizację przemysłu;
6) zorganizować akcję finansową i instytucje finansowe, któreby dostarczały kapitału zbiorowego na przedsiębiorstwa przemysłowe; — poprawić stosunki robotnicze. (Kapitał i praca mają wspólny cel, produkcję, więc powinny iść w zgodzie obok siebie, a nie przeciw sobie; nie walka klas, lecz współdziałanie klas);
7) usunąć chaos i anarchję naszej produkcji gospodarczej i zaprowadzić w niej ład, tworząc ogólny plan gospodarczy; w tym celu należy powołać do życia Naczelną Izbę Gospodarczą.

Sprawa rozwoju przemysłowego jest niezmiernie doniosła, bo przemysł należy do najpotężniejszych czynników kultury: „podnosi niesłychanie siłę człowieka, roznieca życie uśpione w łonie natury, otwiera nowe horyzonty dla umysłu i pracy ludzkiej, pobudza te myśli do czynu”. Polska jest krajem wielkiej przyszłości przemysłowej.

Zakończenie

Mieszkańcy Polski mają tedy wszelkie dane, by w wielkiej rodzinie ludów zająć poważne stanowisko, udziałem swoim wydatnie przyczynić się do ogólnego postępu i dorobku cywilizacyjnego. Plon naszej pracy rolniczej, górniczej i przemysłowej warta 16 miljardów kor., natomiast praca czterdziestu miljonów Francuzów w ich ojczyźnie, obsza-

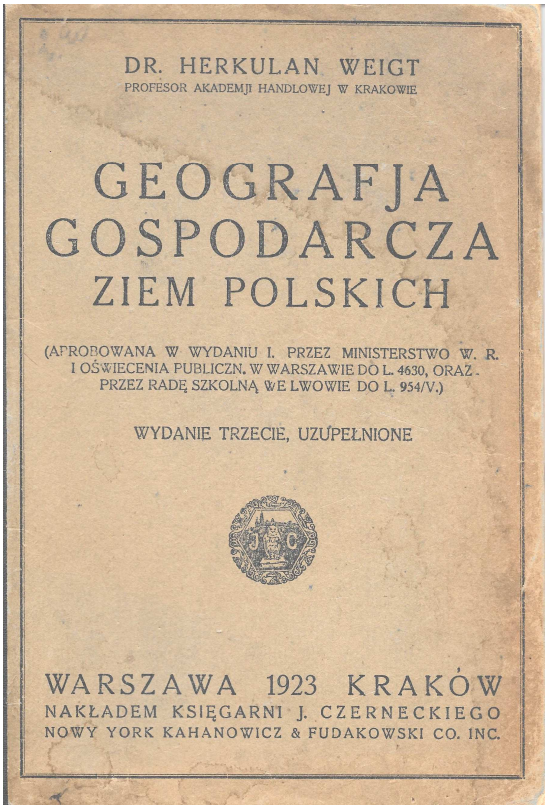
Dzieło zawiera

rem i ludnością znacznie (bo o $^1/_3$) mniejszej od ziem dawnej Polski, wydobywa z roli, z kopalnictwa i przemysłu 28 miljardów kor. Praca jednego Francuza daje plonu za 700 kor., praca jednego mieszkańca ziem polskich za 270 kor. Zatem wysiłki, pomysłowość i ruchliwość naszą trzeba więcej niż podwoić, by być narodem tak produktywnym jak Francuzi, potroić, by jeszcze lepiej od nich pracować dla ludzkości. Polskę zbuduje porządek, oszczędność, praca.

„A więc do pracy! razem do pracy,
W ciszy, zgodzie, dłonią w dłoń!"

Było to dawno

W opracowaniu wykorzystano tekst publikacji dr. Herkulana Weigta ***„Geografia gospodarcza ziem polskich"***, Warszawa 1923 Kraków, nakładem księgarni J. Czerneckiego, Nowy York Kahanowicz & Fudakowski CO. INC. *Zachowano oryginalną pisownię i interpunkcję. (W.D.)*


DR. HERKULAN WEIGT
PROFESOR AKADEMJI HANDLOWEJ W KRAKOWIE

GEOGRAFJA GOSPODARCZA ZIEM POLSKICH

(APROBOWANA W WYDANIU I. PRZEZ MINISTERSTWO W. R. I OŚWIECENIA PUBLICZN. W WARSZAWIE DO L. 4630, ORAZ PRZEZ RADĘ SZKOLNĄ WE LWOWIE DO L. 954/V.)

WYDANIE TRZECIE, UZUPEŁNIONE

WARSZAWA 1923 KRAKÓW
NAKŁADEM KSIĘGARNI J. CZERNECKIEGO
NOWY YORK KAHANOWICZ & FUDAKOWSKI CO. INC.

O przemyśle w Polsce w latach 1924-1926 także w artykule Edmunda Trepki „Możliwości polskiego przemysłu chemicznego", *Informator Ch. Kol.*, 33, (2019), str. 32-34.

Jaroslav Dvořák (1928-2020)

W dniu 10 października 2020 r. w wieku 92 lat zmarł Jaroslav Dvořák - Człowiek wielkiego serca i Przyjaciel polskich chemików kolorystów. Wykształcenie przed i powojenne włókienniczo-finansowe oraz z zakresu prawa patentowego pozwoliło Mu na podjęcie pracy najpierw w Urzędzie Patentów i Wynalazków w Pradze, a później w Ministerstwie Przemysłu Bawełnianego i Jedwabniczego. W latach 1960-1963 r. ukończył Wyższą Szkołę Mechaniczno-Włókienniczą w Libercu. Po reorganizacji Generalnej Dyrekcji Przemysłu kontynuował pracę w Radzie Regionalnej Przemysłu i Domu Techniki Czechosłowackiego Towarzystwa Naukowo-Technicznego, gdzie odpowiadał za branżę konsumencką, w szczególności: tekstylną, odzieżową i skórzaną, tarcicę, szkło i chemię.

W 1990 roku przeszedł na emeryturę i aktywnie uczestniczył w pracach czeskiego Stowarzyszenia Włókienników i Chemików Kolorystów (STCHK). Był członkiem Stowarzyszenia Dziennikarzy. Publikował swoje profesjonalne artykuły techniczne w czasopismach branżowych, głównie w Tygodniku Technicznym oraz w Biuletynie STCHK pod nazwą *„Zpravodaj”.* Jako członek Kolegium Redakcyjnego brał twórczy udział w jego redagowaniu i drukowaniu. Uczestniczył w przygotowaniach organizacyjnych i prowadzeniu Międzynarodowego Kongresu Kolorystów w Pardubicach i Dvůr Králové nad Labem oraz wielu konferencji czeskich chemików kolorystów. Był świetnym organizatorem wyjazdów na targi ITMA.

Przez wiele lat aktywnie współpracował ze Stowarzyszeniem Polskich Chemików Kolorystów. Znajomość języka polskiego bardzo ułatwiała mu nawiązywanie kontaktów z Polakami. Rozumieliśmy się dobrze, nawet wtedy, gdy rozmawialiśmy w swoich ojczystych językach. Niezależnie od pogody i odległości zawsze znajdował jakiś sposób aby docierać na nasze coroczne seminaria. Był z nami w takich miejscach jak: Zakopane (3 razy), Bydgoszcz, Ciechocinek, Piła, Olsztyn, Suchedniów, Piechowice, Szczyrk. Dzięki tej obecności informacja o tematyce naszych seminariów publikowana była w Biuletynie STCHK, podobnie jak informacje o tematyce czeskich konferencji z naszych wyjazdów w Informatorze Chemika Kolorysty. Podczas naszych pobytów na konferencjach i kongresach w Republice Czeskiej zawsze mogliśmy liczyć na Jego wsparcie. Jaroslav bardzo lubił podróże, poznawanie zabytków i szczególnych miejsc pamięci. Bardzo chciał odwiedzać nasze Zakopane, polskie góry i cmentarz na Pęksowym Brzyzku.

Stowarzyszenie Polskich Chemików Kolorystów za wieloletnią współpracę i stworzenie wyjątkowej atmosfery pomiędzy STCHK, a Stowarzyszeniem Polskich Chemików Kolorystów, przyznało Mu Honorowy Medal prof. Edmunda Nekanda Trepki - wybitnego polskiego chemika. Także za długotrwałą współpracę z polskimi włókiennikami (SWP - Stowarzyszenie Włókienników Polskich, oddział we Wrocławiu) został członkiem honorowym SWP.

Jaroslav Dvořák był dla nas szczególną Osobą, czuliśmy zawsze Jego przychylność, otwarte serce i pozytywną energię. Podziwialiśmy Jego zaangażowanie i pasję życia. Trudno pogodzić się z myślami, że nie spotkamy się na kolejnych seminariach i konferencjach. Wiemy, że jeszcze w bieżącym roku Jaroslav myślał o przyjeździe na kolej-

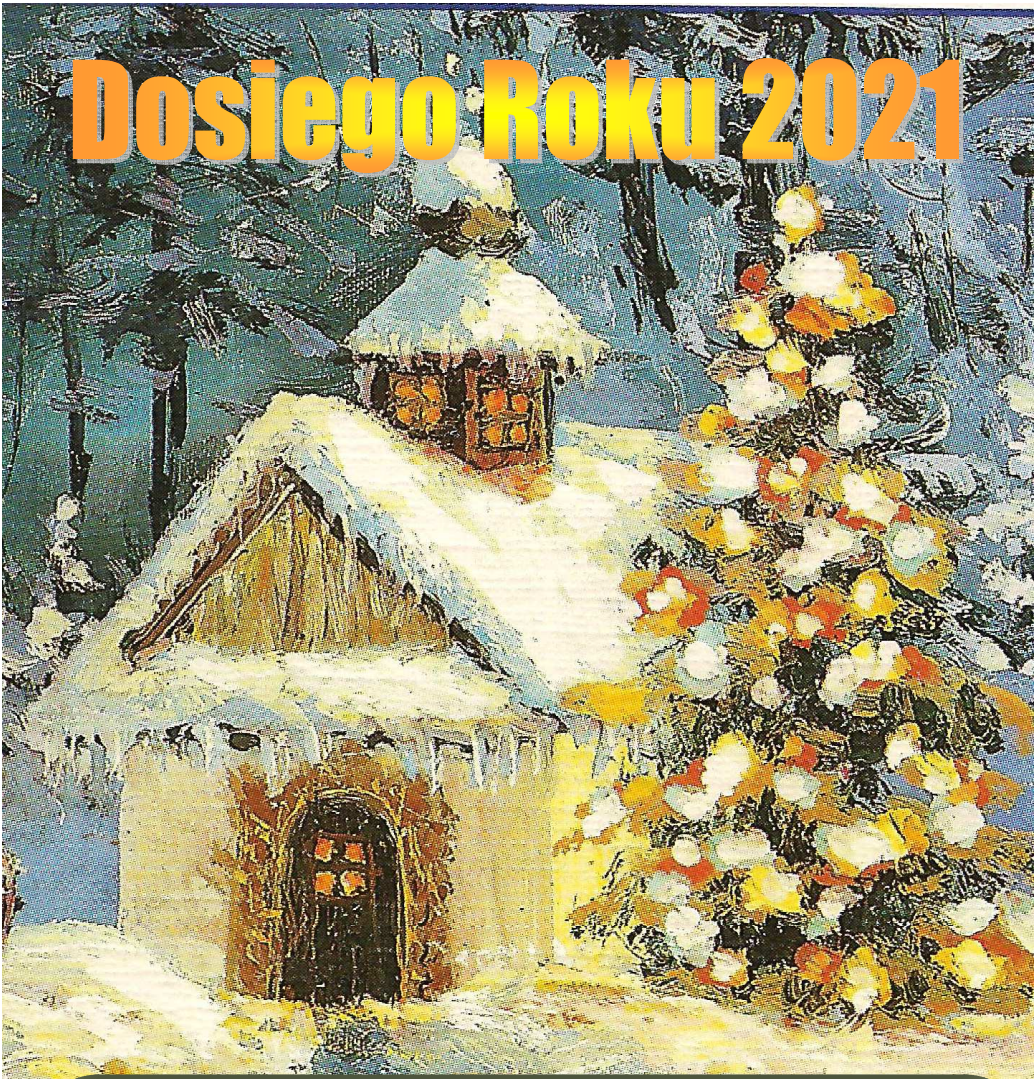
ne nasze XXXVI seminarium w Pile. Pandemia nie pozwoliła na organizację seminarium, a Twoje odejście Jarku uniemożliwiło kolejne spotkania.

Jarku, zawsze będziesz w naszej pamięci – byłeś nam Wielkim Przyjacielem.
Koleżanki i koledzy chemicy koloryści z Polski.

Rodzinie, najbliższym i kolegom z STCH składamy serdeczne wyrazy współczucia.

PS Redakcja Informatora wykorzystała materiały zawarte w nr nr. 4/2018 i 4/2020 Zpravodaja STCHK, a załączone zdjęcia będą nam przypominały wspólnie spędzony czas.

Wręczenie Medalu Profesora Edmunda Nekanda Trepki Jaroslavu Dvořákovi (Hradec Králové - 2017)



Wszystkim Klientom i Przyjaciołom
serdeczne życzenia wesołych
i spokojnych Świąt Bożego Narodzenia
oraz pomyślności w Nowym Roku 2021
składa Barbara Lechtańska

Tel. 601 945 910
barbara.lechtanska@wp.pl

Radosnych i spokojnych, pełnych ciepła i nadziei
Świąt Bożego Narodzenia
oraz wszelkiej pomyślności i osiągnięcia sukcesów,
cierpliwości i wytrwałości w realizacji planów
i dalszej owocnej współpracy w nadchodzącym
2021 roku
składają naszym Przyjaciołom i Klientom
Zarząd i Pracownicy Firm

TEXCHEM THOREX

Zdrowych, spokojnych

i radosnych **Świąt**

Bożego Narodzenia

oraz wszelkiej

pomyślności

w **2021** roku

życzy

JANIS

DRUKARNIA

FARBIARNIA

janis.pl

Zdrowych i spokojnych
Świąt Bożego Narodzenia
oraz wszelkiej pomyślności
i sukcesów w Nowym Roku 2021
z podziękowaniami za
dotychczasową współpracę
VELACORP Sp. z o. o.

ARCHROMA LIFE ENHANCED

Sanitized More than clean

datacolor

Zdrowych i radosnych
Świąt Bożego Narodzenia
oraz wszystkiego najlepszego
w nadchodzącym
Nowym Roku
BILIŃSKI
Factory Of Colour
BILIŃSKI
TextilePrint

Informacja o Balu Kolorystów

„Liczymy, że następne Bale Kolorystów odbędą się … Co będzie w następnych miesiącach nie wiemy, bo o tym zadecyduje pandemia. Jest jeszcze prawie rok do następnego balu i wiele może się wydarzyć. Miejmy nadzieję, że będzie to wiele dobrego …”

Motto z felietonu „Karnawał u kolorystów”
Z. Grabarczyk, Informator 2019, 35.

Niestety, z niezmierną przykrością informujemy, że wieloletni, tradycyjny Bal Kolorystów w karnawale 2021 r. nie odbędzie się. Nieprzewidywalna sytuacja w jakiej się znaleźliśmy z powodu COVID-19, ograniczenia i przede wszystkim troska o zdrowie Państwa, a także o nasze zdrowie, spowodowała podjęcie decyzji o odstąpieniu od organizacji w tegorocznym karnawale Balu Kolorystów.

Odkładamy organizację balu do czasu kiedy wystąpią ku temu sprzyjające okoliczności. O terminie i miejscu balu będziemy informować na stronie internetowej www.kolorysci.org.pl oraz w kolejnych wydaniach Informatora Chemika Kolorysty.

Stowarzyszenie Polskich Chemików Kolorystów
Fundacja Rozwoju Polskiej Kolorystyki