



**STOWARZYSZENIE POLSKICH
CHEMIKÓW KOLORYSTÓW**



**INFORMATOR
CHEMIKA KOLORYSTY**



ROK 2022

Nr 39

Restauracja Satyna



Mamy nadzieję, że wracamy do normalności!!!

Serdecznie zapraszamy wszystkich na Bal Kolorystów.

*Impreza odbędzie się 4 lutego 2023 r. w Restauracji „SATYNA”,
w samym centrum naszej kochanej Łodzi - w Domu Technika NOT na Placu Komuny
Paryskiej 5a. Gwarantujemy szampańską zabawę do białego rana przy porywającej
muzyce, wykwintne jadło i napitki przyrządzane według polskiej tradycji kulinarnej.
Szczegóły podamy w stosownym czasie, lecz już teraz prosimy zarezerwować sobie
ten wieczór jako dzień naszego wspólnego spotkania. Na prośbę wielu uczestników
poprzednich spotkań informujemy, że na ten wyjątkowy wieczór wszystkie stroje są
dozwolone, a nawet nieobowiązkowe.*

Organizatorzy



**STOWARZYSZENIE POLSKICH
CHEMIKÓW KOLORYSTÓW**

**FUNDACJA ROZWOJU
POLSKIEJ KOLORYSTYKI**

Afiliowane przy International Federation
of Associations of Textile Chemists and Colourists

INFORMATOR CHEMIKA KOLORYSTY

Rok 2022

nr 39

ZESPÓŁ REDAKCYJNY:

inż. Włodzimierz Dominikowski –
redaktor naczelny
dr inż. Bogumił Gajdzicki
mgr inż. Alicja Kawiorska
mgr inż. Stanisław Prus
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.kolorysty.org.pl
e-mail: kolorysty@kolorysty.org.pl

KOMITET NAUKOWY:

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

WYDAWCA:

FUNDACJA ROZWOJU
POLSKIEJ KOLORYSTYKI
90-007 Łódź, Pl. Komuny Paryskiej 5a
tel. 42 632-89-67
fax 42 632-50-03
www.kolorysty.org.pl
e-mail: kolorysty@kolorysty.org.pl
nakład: 160 egzemplarzy

SPIS TREŚCI:

	3
1. Instrumentalny pomiar bieli wyrobów włókienniczych <i>Bogumił Gajdzicki</i>	5
2. Sieć Badawcza – Łukasiewicz, Łódzki Instytut Technologiczny <i>Stanisław Prus</i>	19
3. Barwniki kationowe - właściwości i zastosowanie <i>Andrzej. Antczak, Jolanta. Klencka, Ludwika. Mamińska, Janusz Wróblewski</i>	22
4. Będąc Młodą Stażystką... <i>Krystyna Chrzanowska</i>	32
5. W ważnej sprawie - <i>Było to dawno</i> <i>Włodzimierz Dominikowski</i>	33
6. Technologia Chemiczna Ogólna – Włókna, Bielenie <i>Było to dawno</i> <i>Włodzimierz Dominikowski</i>	35
7. Jak niepozorny kryształ alunu wpływał na gospodarkę Europy <i>Zenon Grabarczyk</i>	44
8. Złote Dyplomy – 2022 r.- Wydz. Włókienniczy PŁ <i>Stanisław Prus, Bogumił Gajdzicki</i>	54

Informacje:

1. Bał Kolorystów 2023 r.- informacja wstępna	2
2. Fundacja Rozwoju Polskiej Kolorystyki - materiały do badań	4

DRUK:

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

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

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



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 Test	
Where applicable, to ensure that all results are accurate, unbiased and impartial, testing is carried out by 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 high time, between and within batches, is vital to give consistent test results and enable accurate comparison of test specimens to performance requirements. SDC ECE Non-Phosphate Detergent A is compared during every test to a Historic Internal Master Standard, which guarantees no drift in performance over time.	
Packaging	
Please ensure that the product is retained in its original SDC packaging, which contains the correct batch details. All product packaging is tested to ensure there are no contaminants that could cause product degradation in use. Pack sizes are measured and approved using UK weights and measures act.	
Signed:	
M Yare - Managing Director	

SDC Enterprises Limited, Unit 59 Plym Valley, Bradford BD5 7TS. Registration number 430006. 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

kolorystci@kolorystci.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

Instrumentalny pomiar bieli wyrobów włókienniczych

Bogumił Gajdzicki

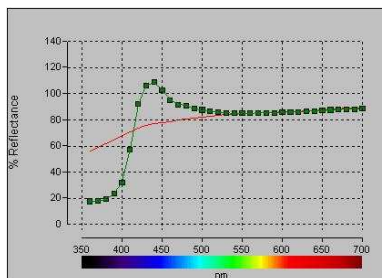
Stowarzyszenie Polskich Chemików Kolorystów

1. Wstęp

Wyznaczenie liczbowych parametrów charakteryzujących barwę wyrobu włókienniczego jest procesem dwuetapowym. Pierwszą czynnością jest pomiar remisji światła czyli odbicia promieniowania świetlnego w zakresie widzialnym od powierzchni próbki. W drugim etapie następuje obliczenie interesujących nas wskaźników barwy powierzchni próbki wyrobu takich jak współrzędne barwy czy stopień bieli, stopień zażółcenia, a także, przy pomiarze więcej jak jednej próbki, występujące między nimi różnice w zakresie postrzeganej barwy. Na końcowy wynik takiej analizy ma wpływ poprawne wykonanie pomiaru jak i sposób obliczenia najbardziej właściwego do oceny analizowanego wyrobu włókienniczego parametru.

Liczbowe wyznaczanie stopnia bieli powierzchni białych lub postrzeganych jako białe ma dwa wzajemnie ze sobą powiązane aspekty. Jednym jest specyfikacja koloru uznawanego za biały /postrzegane jako białe/ w określonych warunkach oświetlenia. Drugim aspektem jest ustalenie umownej skali, za pomocą której jest określane właściwie znaczenie wpływu fluorescencji, odbicia i poszarzenia powierzchni ocenianej jako biała [1]. Postrzegany efekt bieli obserwowanej powierzchni jest złożonym wynikiem oddziaływania na organ wzroku człowieka jednocześnie dostrzeganego odcienia i jasności tej powierzchni. Obecnie taki psychofizyczny efekt wyniku obserwacji mierzy się fizycznie na spektrofotometrze, a wyniki odpowiednio interpretuje uwzględniając wiedzę o relacji światła na psychofizyczne relacje człowieka. Nie zabarwiony papier, tkanina czy sprasowany biały pigment w postaci płytki wykazuje prawie płaską krzywą remisji, z wyjątkiem zakresu promieniowania niebieskiego w pobliżu 400 – 440 nm. Im większe jest obniżenie krzywej spektralnej remisji w zakresie światła niebieskiego tym bardziej żółta wydaje się oceniana

powierzchnia – mniej biała. Ze względu na jednoznaczne stwierdzenie takiej relacji uznaje się, że jest to dobry sposób oceny białości powierzchni. Takie uproszczone podejście do oceny białych powierzchni jest słuszne dopóki nie zastosuje się żadnego barwnika lub rozjaśniacza optycznego do korekty postrzeganej bieli tej powierzchni. Taki sposób instrumentalnej oceny białości powierzchni wykorzystuje się mierzac refleksancję światła od powierzchni w zakresie światła niebieskiego (wzór na stopień bieli np. Berger).



Rys. 1. Charakterystyczny kształt krzywych widmowych wyrobu włókienniczego bielonego chemicznie – krzywa czerwona i po zastosowaniu rozjaśniacza optycznego (Uvitex BAM, 0,8%) – krzywa zielona z punktami

Zmniejszenie pochłaniania światła niebieskiego można uzyskać poprzez bardzo nieznaczne zastosowanie niebieskiego barwnika lub pigmentu do wykończenia białego wyrobu. Jednak w tym przypadku należy być ostrożnym, bo w ten sposób koryguje się nieco krzywą widmową w zakresie krótkiego promieniowania światła w zakresie widzialnym ale również następuje obniżenie tej krzywej co świadczy o zwiększonym zaszarzeniu powierzchni tego wyrobu. Podobne działanie wywołują obecnie dość powszechnie stosowane we włókiennictwie rozjaśniacze optyczne. Wyroby białe charakteryzują się wysokim stopniem luminescencji > 50% (jasności) i niewielką chromatyczno-

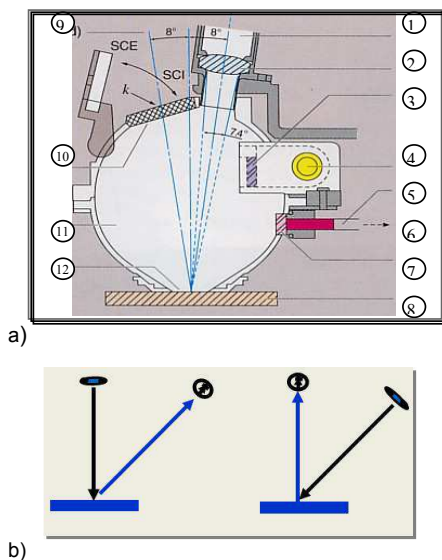
ścią. Z punktu widzenia krzywej emisji im jest ona bardziej płaska i bliższa wartości 100% tym powierzchnia wyrobu jest bielsza. Biała powierzchnia charakteryzuje się wysokim wskaźnikiem rozpraszania (S) i niskim wskaźnikiem pochłaniania (K). Białosc powierzchni jest bezpośrednio proporcjonalna do efektywnej fluorescencji zdefiniowanej jako suma składowych trójkromatycznych CIE.

Urządzenia pomiarowe i ich specyfika

Dla poprawności i porównywalności uzyskanych wyników wykonania pomiaru należy stosować procedurę opisaną w normie dotyczącej tego zagadnienia [2]. Mając świadomość, że obecnie informacje zawarte w normach są z tytułu praw autorskich własnością Polskiego Komitetu Normalizacyjnego i korzystanie z tych informacji wymaga zakupu określonej normy, nie mniej jednak, mając na uwadze złożoność problemu, dla opisu procedury pomiaru białej powierzchni przytoczono ważniejsze problemy związane z pomiarem barwy zawarte w tej normie.

Pomiar wykonuje się na „urządzeniu do pomiaru barwy” zdefiniowanym jako każde urządzenie (takie jak kolorymetr lub spektrofotometr) umożliwiające pomiar względnej ilości promieniowania, z zakresu widzialnego, odbitego od powierzchni próbki (obejmujące fale o długości 360 nm do 780 nm, przy czym minimalnym zakresem jest przedział od 400 nm do 700 nm). Próbkę, w obecnie powszechnie stosowanych spektrofotometrach, jest oświetlana światłem polichromatycznym. Urządzenia, w których próbka oświetlana jest światłem monochromatycznym – światłem barwnym, mogą być stosowane tylko do pomiaru powierzchni niefluoryzujących. W każdym takim urządzeniu występuje określona relacja kierunku padania wiązki światła na mierzoną powierzchnię i kierunku w jakim odbicie tej wiązki światła od powierzchni jest mierzone. Układ ten zgodnie z normą nazywamy geometrią urządzenia do pomiaru barwy i zwykle różniamy urządzenia o geometrii d/0, 0/d, 0/45 i 45/0. W tym zapisie pierwsza wartość

określa sposób lub kąt podania promieniowania na powierzchnię mierzonej próbki, a druga wartość - kąt lub sposób odbioru odbitego od powierzchni próbki światła. Symbol „d” oznacza światło rozproszone od wewnętrznej powierzchni kuli Ulbrichta, „0” normalna (prostopadła) do powierzchni mierzonej próbki. W praktyce za urządzenia z geometrią d/0 uważa się wszystkie te rozwiązania, gdzie kąt odbioru promieniowania odbitego zawiera się w granicach od 0 do 10^0 . W takich urządzeniach powierzchnia próbki oświetlana jest światłem białym rozproszonym, odbitym od wewnętrznej powierzchni kuli co pozwala na pomiar całości światła odbitego od próbki. W odróżnieniu od kierunkowego oświetlenia próbki włókienniczej, której powierzchnia nie jest gładka, zawiera wiele zagłębień powodujących powstawanie mikro cieni.



Rys. 2. Schemat geometrii pomiarowej w spektrofotometrze: o geometrii d/0 – wiązka światła wpada do wnętrza kuli Ulbrichta:

a) Schemat kuli całkowitej spektrofotometru o geometrii d/8:

- 1 - światłowód do pomiaru emisji,
- 2 - soczewka,
- 3 - filtr UV,
- 4 - lampa ksenonowa z pulsującym światłem,
- 5 - światłowód do pomiaru natężenia promieniowania

- wewnątrz kuli,
 - 6 - miernik natężenia promieniowania oświetlającego wnętrze kuli,
 - 7 - płytka dyfuzyjna,
 - 8 - mierzona próbka,
 - 9 - mechanizm otwarcia/ zamknięcia składowej spektralnej,
 - 10 - „pulapka” światła,
 - 11 - wnętrze kuli,
- b) schemat relacji wiązki światła padającego na próbkę i odbitego w spektrofotometrach o geometrii 0/45 lub 45/0.

Urządzenia o geometrii d/0 są obecnie bardziej popularne w stosowaniu. Często w spektrofotometrach o geometrii otwartej 45/0 lub 0/45, w celu równomiernego oświetlenia powierzchni próbki włókienniczej, źródło światła umieszczone jest obwodowo na okręgu. Należy wyraźnie zaznaczyć, że urządzenia o różnej geometrii pomiarowej mogą dla większości materiałów włókienniczych wskazywać różne wyniki remisji światła i nie powinno się takich wyników ze sobą porównywać dla oceny barwy analizowanej próbki. Światło białe polichromatyczne odbite od powierzchni mierzonej próbki, jest kierowane do monochromatora, którego zadaniem jest rozdzielenie tego światła na zwykłe jednakowe przedziały o długości fali świetlnej np. 5 nm, 10 nm, lub 20 nm i pomiar względnego współczynnika odbicia w tych przedziałach.

Barwa przedmiotu zależy od wielu czynników takich jak rodzaj oświetlenia, wielkości ocenianej powierzchni i barwy otoczenia. Remisja światła od określonej powierzchni jest wartością stałą dla danej długości światła i nie zależy od zastosowanego źródła światła. Jest to założenie słuszne w przypadku pomiaru powierzchni nie zawierających rozjaśniaczy optycznych. Nie mniej jednak postrzegana barwa powierzchni zależy od rodzaju zastosowanego oświetlenia [3].

Ważną cechą urządzenia pomiarowego jest możliwa powierzchnia pomiaru (otwór pomiarowy) to jest powierzchnia próbki jaką urządzenie do pomiaru barwy jest w stanie objąć obserwacją podczas pojedynczego pomiaru, gdy próbka przylega do otworu pomiarowego urządzenia. Zwykle w nowoczesnych urządzeniach pomiarowych występuje możliwość wyboru wielkości

i kształtu powierzchni pomiarowej. Spowodowane to jest często koniecznością pomiaru relatywnie małych powierzchni próbek włókienniczych na przykład po ocenie odporności na czynniki mokre (pranie) czy niewielkich powierzchni o zmienionej barwie podczas oceny odporności wybarwienia na światło. Często wykorzystanie mniejszych powierzchni pomiarowych jest stosowane do oceny barwy drobnych wzorów drukowanych. Poza wymienionymi wyjątkami, ze względu na niejednorodną strukturę powierzchni wyrobu włókienniczego, jest preferowany pomiar przy możliwie największym otworze pomiarowym. Mając to na uwadze nie należy porównywać uzyskanych wyników z pomiarów o różnej wielkości powierzchni, wykonanych nawet na tym samym urządzeniu. Informacja o wielkości zastosowanego otworu pomiarowego winna znaleźć się w protokole z badań. Zgodnie z zaleceniem CIE [4] dla spektrofotometrów z kulą sferyczną powierzchnia otworu pomiarowego nie powinna przekraczać 10% całkowitej powierzchni wewnętrznej kuli całkującej. Najnowsze obecnie rozwiązania w dziedzinie urządzeń do pomiaru barwy pozwalają na wykonanie obrazu cyfrowego mierzonej powierzchni i ocenę kolorymetryczną poszczególnych pikseli tego obrazu umożliwiając pomiar barwy np. poszczególnych przędz w wyrobie.

Zdecydowanie mniej istotną we włókiennictwie opcją pomiarową w spektrofotometrach z geometrią d/0, jest uwzględnienie odbicia kierunkowego/lustrzanego światła od mierzonej powierzchni. Zwykle powierzchnia wyrobu włókienniczego jest bardziej zbliżona do matowej niż do wykazującej połysk. Podczas pomiaru urządzenie rejestruje współczynnik odbicia światła (współczynnik remisji, reflaktancje) co wyraża stosunek strumienia energetycznego lub świetlnego odbitego do strumienia padającego na mierzoną powierzchnię w określonych warunkach. Podczas pomiaru powierzchni wyrobu pomiar można wykonać z uwzględnieniem wpływu tak zwanego odbicia kierunkowego. Niektóre sferyczne urządzenia pomiarowe z kątem obserwacji większym niż 0° są wyposażone w dodatko-

wy otwór odbicia kierunkowego tzw. pułapkę światła, który pozwala na wykonanie pomiaru ze składową kierunkową/lustrzaną włączoną – otwór zamknięty lub wyłączoną – otwór otwarty. Porównanie wyników pomiaru tej samej próbki dla takich dwóch konfiguracji urządzenia pozwala na uzyskanie informacji o połyskliwości mierzonej próbkę wókienniczej np. powierzchni welwetu.

Generalnie pomiar emisji światła od powierzchni próbek zawierających rozśniacze optyczne powinien być wykonywany na spektrofotometrach z geometrią pomiarową otwarta 0/45 lub 45/0. Zdecydowanie bardziej powszechnie w przemyśle stosowane są spektrofotometry z geometrią zamkniętą (kula całkująca Ulbrihta) d/8. Dwaj światowi oferenci wzorców do kalibracji UV spektrofotometrów z geometrią d/8: AATCC i Hohenstein dla swoich wzorców przy kalibracji rekomendują wykonanie różnej procedury - ze składową lustrzaną wyłączoną Hohenstein, a AATCC ze składową wyłączoną, jako układem pomiarowym bardziej zbliżonym do geometrii otwartej 45/0. Wykonane w tym zakresie badania [5] wykazały różnicę w granicach jedności między stopniem bieli $CIE W_{10}$ zmierzonym dla tej samej próbki na spektrofotometrze ze składową włączoną czy wyłączoną co z punktu widzenia badań komercyjnych nie stanowi istotnej różnicy. Również stwierdzono, że różnica między pomiarem stopnia bieli $CIE W_{10}$ na spektrofotometrze z geometrią 45/0, a geometrią sferyczną, niezależnie od składowej spektralnej włączonej czy wyłączonej, zawiera się w granicach $\pm 0,5$ jednostki $CIE W_{10}$.

Ważnym elementem urządzenia pomiarowego jest źródło światła. W większości spektrofotometrów są stosowane źródła światła emitujące promieniowanie świetlne w zakresie światła widzialnego dla ludzkiego oka to jest 400 nm do 700 nm. Poniżej tego zakresu występuje promieniowanie ultrafioletowe UV, niewidzialne dla ludzkiego oka, zakres 400nm do ok. 480 nm to światło kolorowe postrzegane przez człowieka jako fioletowe do niebieskiego. Światło barwy zielonej charakteryzuje się długością promieniowania w zakresie 480

nm do 660 nm, żółte w przedziale 560 nm – 590 nm, a oranż w przedziale 590 nm – 630 nm. Zakres promieniowania widzialnego zamykają barwy światła czerwonego o długości powyżej 630 nm. Promieniowanie świetlne o długości powyżej 700 nm jest już niewidoczne dla oka człowieka i określane jest jako podczerwień.

W normie [6], dotyczącej terminologii, podano terminy i definicje dotyczące zagadnień pomiaru barwy, stosowane w treści norm PN-EN ISO 105, określające sposób pomiaru barwy i wyznaczanie podstawowych wskaźników opisujących barwę wyrobów włókienniczych.

Illuminant – zdefiniowany najczęściej przez CIE spektralny rozkład promieniowania - obecnie najczęściej jest opisany funkcją matematyczną.

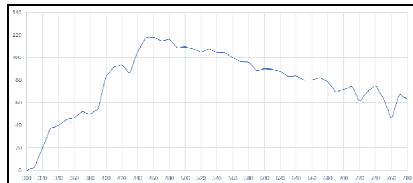
Standardowe iluminanty CIE charakteryzowane są temperaturą barwową T_c – jest to temperatura ciała czarnego, w której wysyła ono promieniowanie o tej samej chromatyczności co promieniowanie rozpatrywanego iluminanta. Innymi słowy, jest to obiektywna miara wrażenia barwy danego źródła światła np.: temperatura barwowa 2700 K – barwa ekstra ciepłobiała (żarówkowa), temperatura barwowa 3000 K – barwa ciepłobiała, temperatura barwowa 4000 K – barwa biała, temperatura barwowa >5000 K – barwa chłodnobiała.

Źródło światła – fizyczny element emitujący promieniowanie świetlne takie jak żarówka czy świetlówki – promienniki typu F oraz promieniowanie słoneczne. Promiennik F11 komercyjnie oznacza światło TL 84. Istotnym parametrem źródła światła jest wskaźnik oddawania barw (współczynnik oddawania kolorów), oznaczany jako R_a , niesie on informację, o tym, w jakim stopniu dane źródło światła umożliwia obserwację kolorów. Np: $R_a \geq 90$ (1A) – bardzo dobre oddawanie kolorów, $90 > R_a \geq 80$ (1B) – dobre oddawanie kolorów, $80 > R_a \geq 70$ (2A) – średnie oddawanie kolorów, $70 > R_a \geq 60$ (2B) – mniej niż średnie oddawanie kolorów, $60 > R_a \geq 40$ (3) – słabe oddawanie kolorów, $40 > R_a \geq 20$ (4) – mniej niż słabe oddawanie kolorów.

Próbka włókiennicza oświetlana w urządzeniu pomiarowym światłem polichromatycznym, część promieniowania selektywnie pochłania, część rozprasza, a promieniowanie odbite jest kierowane do monochromatora celem wyznaczenia krzywej widmowej barwy mierzonej próbki. Takie urządzenia pozwalają na dokładny i powtarzalny sposób wyznaczania parametrów barwy próbki włókienniczej, ale nie zawierającej rozjaśniaczy optycznych lub innych barwnych środków fluoryzujących.

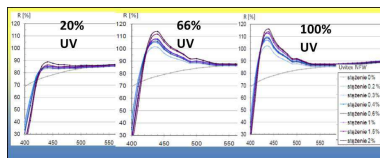
Rozjaśniacze optyczne znajdujące się w wyrobie włókienniczym absorbują światło z zakresu ultrafioletu i przekształcają je na promieniowanie o dłuższej fali, już z zakresu widzialnego i takie promieniowanie dodawane jest do tego, które w tym zakresie jest odbijane od powierzchni mierzonej próbki. Dlatego preferowanym urządzeniem, jak wspomniano wyżej, do pomiarów takich próbek jest spektrofotometr z geometrią otwartą. Nie mniej jednak z własnego doświadczenia mogę stwierdzić, że pomiar białych próbek włókienniczych zawierających rozjaśniacze optyczne daje bardzo zbliżone wartości współrzędnych barwy i w praktyce w laboratoriach włókienniczych zdecydowanie częściej są stosowane spektrofotometry o geometrii pomiarowej d/8. Ilość tego dodatkowego promieniowania zależy od ilości i jakości użytego rozjaśniacza optycznego, ale również od energii światła ultrafioletowego docierającego do powierzchni próbki. Dlatego w spektrofotometrach przystosowanych do pomiaru wyrobów zawierających substancje fluoryzujące konieczne jest stosowanie źródła emitującego zakres ultrafioletowy światła oraz takie urządzenie powinno być wyposażone w skomplikowany system kalibracji tego światła pod kątem rozkładu promieniowania najbardziej zbliżonego do iluminantu światła D₆₅. Zgodnie z zaleceniem CIE, kiedy mierzona próbka zawiera substancje fluoryzującą uaktywnianą przez promieniowanie ultrafioletowe, powinien być zawsze stosowany iluminant D reprezentujący światło dzienne [4]. Obecnie, niestety nie istnieje rekomendowane przez CIE sztuczne źródło światła w pełni emitujące promieniowanie o rozkładzie

widmowym iluminantu D₆₅ ani żadnego innego iluminantu serii D. Jednak intensywny rozwój nowych źródeł światła i specjalnych filtrów pozwala mieć nadzieję na jego pomyslnie rozwiązanie.



Rys. 3. Względny widmowy rozkład promieniowania iluminantu CIE D₆₅

Tak więc w urządzeniach przystosowanych do poprawnego pomiaru wyrobów zawierających rozjaśniacze optyczne źródło światła powinno emitować odpowiedni poziom promieniowania



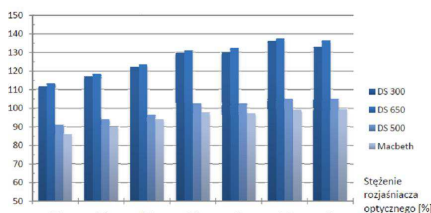
Rys. 4. Krzywe widmowe tych samych próbek włókienniczych, rozjaśnianych różną ilością rozjaśniacza optycznego, mierzone na spektrofotometrze z różnym udziałem promieniowania UV światła oświetlającego próbkę. Charakterystycznym niezmiennie położenia krzywej widmowej dla próbki bez rozjaśniacza niezależnie od udziału promieniowania UV.

w zakresie ultrafioletu i jego rozkład powinien być zbliżony do przedstawionego wyżej iluminantu D₆₅. Zwykle nowoczesne spektrofotometry są wyposażone w pulsacyjne kwarcowe źródła światła. Niestety tego typu źródła światła ulegają starzeniu, a emitowany zakres promieniowania ultrafioletowego ulega zmianie w czasie eksploatacji. Takie zjawisko między innymi zostało dostrzeżone już w latach 1970-tych przez Griessera i Gartner'a, których nazwiska są kojarzone z jednym z popularnych wzorów na wyznaczanie stopnia bieli próbek włókienniczych zawierających rozjaśniacze optyczne. Emitowana energia promieniowania źródła światła jest korygowana do wymaganego rozkładu za pomocą odpowiedniego systemu fil-

trów optycznych lub numerycznych, jednocześnie umożliwiając jej kalibrację do wymaganego poziomu. Każda indywidualna pulsacyjna lampka ksenonowa niestety może emitować różną ilość promieniowania UV i dlatego pomiar na dwóch różnych spektrofotometrach może dawać różne rezultaty mimo pomiaru tej samej próbki zawierającej taką samą ilość rozjaśniacza. Porównywanie wyników na spektrofotometrach tego samego producenta zapewnia lepszą porównywalność wyników jak stosowanie urządzeń różnych producentów.

Dlatego właściwy spektrofotometr do pomiaru próbek włókienniczych zawierających substancje fluoryzujące powinien być wyposażony w pulsacyjną lampę ksenonową z układem umożliwiającym korekcję emitowanego widma do rozkładu znormalizowanego światła dziennego D₆₅ i posiadającego możliwość kalibracji promieniowania UV przez stosowanie odpowiednich wzorców kalibracyjnych zawierających rozjaśniacz optyczny.

Stopień bieli W



Rys.5. Wyniki pomiaru stopnia bieli W w tych samych próbkach włókienniczych, z różną ilością rozjaśniacza optycznego, na różnych spektrofotometrach, zachowując przewidzianą przez producenta kalibrację.

Wszystkie przedstawione tu wymagania dotyczące systemu kalibracji źródła światła w spektrofotometrze konieczne do poprawnego wyznaczenia stopnia bieli lub innych współrzędnych barwy próbek zawierających rozjaśniacze optyczne wskazują, że nie wszystkie spektrofotometry można tu wykorzystać. Spektrofotometry bez możliwości kalibracji źródła światła oczywiście pozwalają na pomiar parametrów barwy takich próbek, ale uzyskane wyniki nie są porównywalne z pomiarem tych samych próbek na innym urządzeniu, a nawet mogą się różnić między sobą dla pomiarów takiej

samej próbki wykonanych w znacznym odstępie czasu ze względu na starzenie się źródła światła i braku możliwości jego korekty w procesie kalibracji.

Dość powszechne charakteryzowanie wzorca włókienniczego za pomocą liczbowych parametrów barwy lub liczbowego stopnia bieli umożliwia np. zapisanie parametrów białej próbki włókienniczej zawierającej rozjaśniacz optyczny w normie na wymogi dla danego wyrobu, obowiązującej w dłuższym okresie. Mając jednak na uwadze przedstawione powyżej trudności z doborem właściwego urządzenia, jego kalibracji i sposobem wykonania pomiaru jest to rozwiązanie ryzykowne i mogące powodować mniej lub bardziej słuszne zastrzeżenia co do poprawności rezultatów wykonanego pomiaru/ pomiarów i jego porównanie z wcześniej scharakteryzowanym wzorcem.

Przygotowanie spektrofotometru do pomiaru

Każde urządzenie do pomiaru barwy przed przystąpieniem do pomiaru wymaga po uruchomieniu kilkuminutowego ustabilizowania, a następnie wykonania tak zwanej kalibracji. Jest to procedura polegająca na pomiarze jednego lub obecnie coraz częściej dwóch (czarny i biały) wzorców w celu obliczenia współczynników korekcyjnych, stosowanych następnie w kolejnych pomiarach przy takich samych ustawieniach spektrofotometru. Każdorazowa zmiana warunków pomiaru (inny otwór pomiarowy, pomiar ze składową włączoną lub wyłączoną, inny zakres promieniowania – stosowanie odpowiednich filtrów światła) powoduje konieczność wykonania ponownej kalibracji. Zwykle czarnym wzorcem jest tak zwana pułapka światła o zerowym odbiciu światła, z odchylem 0,2%. Biały wzorec kalibracyjny jest przypisany do konkretnego urządzenia i nie powinien być dowolnie wymieniany. Jak do tej pory nie jest znana powierzchnia materiału wzorca w 100 % odbijająca promieniowanie świetlne w zakresie widzialnym. Mierzone wartości kolorymetryczne wzorca kalibracyjnego przypisanego do spektrofotometru zapisane są w pamięci urządzenia lub programu komputerowego obsługujące-

go urządzenie i mają wpływ na poprawne obliczenie współczynnika remisji.

Wiele spektrofotometrów jest wyposażonych też we wzorzec weryfikujący. Jest to zwykle ceramiczny wzorzec w barwie jasno zielonej stosowany w celu sprawdzenia poprawności procedury kalibracji. Pomiar barwy tego wzorca wykonywany bezpośrednio po kalibracji porównywany jest z jego pierwszym pomiarem, przy danych ustawieniach, na tym urządzeniu celem sprawdzenia poprawności uzyskiwanych wyników pomiaru. Efektem takiego sprawdzenia poprawności kalibracji jest wyświetlenie wyniku różnicy barwy między pierwotnie zmierzonymi parametrami barwy i po aktualnej kalibracji. Zwykle przyjmuje się, że urządzenie jest poprawnie działające jeśli różnica barwy $DE_{CMC(2:1)} D65/10$ nie jest większa od 0,2 ale przedział ten zależy od wymagań użytkownika.

Kalibracja nowoczesnych spektrofotometrów, przy intensywnym ich wykorzystaniu, wymagana jest, nawet przy tych samych ustawieniach, co 4 do 8 godzin.

Przygotowanie próbki do badań

Badana próbka włókiennicza powinna być gładka nieprześwitująca. Wymaga to często wielokrotnego złożenia wyrobu włókienniczego tak aby intensywne światło urządzenia pomiarowego jej nie prześwitywało. Łatwo to sprawdzić wykonując pomiary kolejno wielokrotnie składanej próbki do czasu aż wyniki nie będą się znacząco różniły między sobą. Wszystkie porównywane ze sobą próbki powinny być mierzone w taki sam sposób. Innym rozwiązaniem tego problemu jest pomiar próbki na podłożu białym oraz czarnym i porównanie uzyskanych wyników takich dwóch badań. Powoduje to jednak czasami konieczność przeznaczenia do badań próbki o odpowiednio większych rozmiarach. Próbki o zbyt małych wymiarach wymagają stosowania odpowiednio mniejszego otworu pomiarowego i większej liczbie pomiarów celem uśrednienia końcowego wyniku. Oczywiście wyników uzyskanych przy zastosowaniu różnych otworów pomiarowych nie można ze sobą porównywać. Dla próbek zawierających rozjaśniacze optyczne

ilość środka fluoryzującego we włóknie oraz ilość i jakość światła promieniowania ultrafioletowego i widzialnego emitowanego przez źródło światła spektrofotometru będzie wpływała na otrzymane wyniki. W spektrofotometrach starszego typu, w których nie ma możliwości dokładnej kontroli ilości energii promieniowania UV w wiązce światła oświetlającą próbkę, zwykle istnieje możliwość wykonania pomiaru z wykorzystaniem filtra absorbującego promieniowanie UV eliminując w ten sposób wpływ tego promieniowania na fluorescencję. Takie rozwiązanie pozwala na wyznaczenie stopnia bieli, czy współrzędnych barwy próbki, ale uzyskane wyniki nie będą zgodne z odczuciem organoleptycznym postrzeganej bieli. Również tak zmierzone dwie próbki – wzorzec i materiał produkcyjny, w których nie zastosowano takiego samego rozjaśniacza optycznego mogą dać wyniki nie korelujące z oceną wizualną. Urządzenia, w których istnieje możliwość kontroli ilości i rozkładu energii promieniowania UV pozwalają na uzyskanie wyników bardziej zgodnych z oceną organoleptyczną, ale jednocześnie wyniki te, dla tej samej próbki mogą być trudne do odtworzenia na innych tego typu spektrofotometrach innych producentów. Dlatego w przypadku oceny bieli wyrobu włókienniczego zawierającego rozjaśniacz optyczny zapisywanie liczbowych parametrów bieli wzorca nie jest najlepszym rozwiązaniem. W każdym przypadku białych wyrobów włókienniczych zawierających rozjaśniacze optyczne, które muszą być porównywane ze sobą, pomiary należy wykonać w krótkim odstępie czasu (najlepiej w tym samym czasie). Jak zapisano w cytowanej normie PN EN ISO 105 J01 [2] w żadnym przypadku wcześniej uzyskanych wyników pomiaru wzorca nie można użyć do porównań.

Wyroby zawierające rozjaśniacze optyczne jak i barwniki o zwiększonej widoczności pomiar remisji światła na urządzeniach z kulą całkującą wprowadzają niewielki błąd do pomiaru, związany ze zmianą oświetlenia mierzonej próbki wynikającą z dodatkowej emisji promieniowania fluorescencyjnego. Błąd ten nie występuje w spektrofotometrach z geometrią otwartą

45/0 lub 0/45. W urządzeniach z geometrią d/0 i 0/d wyposażonych w pułapkę światła, pomiar wyrobów zawierających substancje fluoryzujące lepiej wykonać ze składową kierunkową wyłączoną, inaczej jak dla wszystkich innych mierzonych próbek bez takich substancji.

Wilgotność próbki szczególnie z włókien naturalnych może mieć wpływ na jej kolor [7]. Dlatego mierzone próbki wyrobu włókienniczego powinny być suche i przed pomiarem odpowiedni czas klimatyzowane w warunkach pomieszczenia pomiarowego. Barwa niektórych próbek może być w istotny sposób wrażliwa na światło i/lub temperaturę i w takim przypadku próbka przed pomiarem powinna być przetrzymywana w warunkach odpowiedniej temperatury w ciemności, a pomiar najlepiej powinien być wykonany na urządzeniu z lampą błyskową. Próbką przylegająca do otworu pomiarowego nie powinna zagłębiać się do tego otworu. Zmienność wielkości zagłębienia w otworze wpływa w sposób znaczący na rozrzut wyników i brak ich powtarzalności.

Zwykle zakłada się, że mierzona próbka posiada taką samą barwę lub biel jak partia materiału z którego została pobrana i jest równomiernie wybielona albo zabarwiona, w tym również rozjaśnierzem optycznym. Przyjmując takie założenie próbkę należy zmierzyć w tym samym miejscu czterokrotnie przekręcając ją każdorazowo o 90° , a uzyskane wyniki uśrednić. Jeśli mierzony wyrób włókienniczy jest nierównomiernie zabarwiony lub rozjaśniony optycznie konieczne jest wykonanie większej liczby pomiarów w różnych miejscach próbki, a często pobranie większej ilości próbek i uśrednienie wyników pomiaru remisji w celu uzyskania w miarę powtarzalnych wyników pomiarów.

Wartość mierzonego współczynnika remisji zależy od rodzaju białego mierzonego wyrobu włókienniczego, jego struktury ale głównie od liczby warstw jakie są mierzone i masy powierzchniowej wyrobu [8]. Liczba warstw wyrobu może być różna w zależności od konstrukcji wyrobu włókienniczego, jego masy powierzchniowej, ale zawsze powinna być taka dla której uzyska-

ny stopień bieli jest najwyższy i przy dalszym zwiększaniu liczby warstw wyrobu już nie wzrasta. W sprawozdaniu ilustrującym wynik pomiaru stopnia bieli powinno się wskazywać liczbę warstw mierzonego białego wyrobu włókienniczego.

Mierzony wskaźnik bieli wyrobu włókienniczego, zgodnie z normą [9] wskazuje jak biała jest mierzona próbka dla ogółu obserwatorów. Im wyższa wartość wskaźnika bieli tym wyrób wydaje się być bardziej biały. Wyznaczana zgodnie z tą normą wartość odcienia bieli, jeśli jest różny od zera, wskazuje na czerwonawe – wartości mniejsze od zera lub zielonkawe – wartości większe od zera, niewielkie zabarwienie bieli w stosunku do bieli o odcieniu niebieskim – zerowym o dominującej długości fali światła 466 nm. Warunek względności wyznaczanego wskaźnika bieli wynika z sytuacji, szczególnie białych wyrobów włókienniczych zawierających rozjaśniacze optyczne, braku obecnie możliwości w każdym stosowanym spektrofotometrze kalibracji źródła światła do przedstawionej wyżej charakterystyki iluminantu D_{65} . To powoduje, że możliwe jest liczbowe (za pomocą stopnia bieli lub współrzędnych barwy) porównanie ze sobą białych próbek włókienniczych zawierających rozjaśniacze optyczne mierzonych na tym samym urządzeniu w relatywnie krótkim odstępie czasu. Porównywanie wyników uzyskanych przez pomiar remisji na różnych urządzeniach, mierzonych z dużym odstępem czasu nie jest właściwe i może nie odpowiadać wykonanej ocenie wizualnej przez obserwatora/ów.

Jak wyraźnie zaznaczono w normie dotyczącej pomiaru względnego stopnia bieli [9] „wielkość różnicy jaka może powodować akceptację lub odrzucenie próbki materiału jest ustalana na wyłączną odpowiedzialność użytkownika, ponieważ wymagania w tym względzie znacząco zależą od szczególnego zastosowania oraz materiału jaki jest mierzony”. Jednakowe różnice wartości stopnia bieli nie koniecznie wskazują jednakowe różnice postrzeganej bieli lub takie same różnice stężenia środka optycznie rozjaśniającego.

Obliczenia stosowane przy wyznaczaniu liczbowych parametrów barwy/bieli

Zgodnie z przyjętym założeniem, że każda barwa stanowi punkt w prostokątnym układzie współrzędnych, można ją opisać trzema wartościami liczbowymi w nomenklaturze kolorymetrycznej zwanymi składowymi trójkromatycznymi. Ich obliczenie sprowadza się do odpowiedniego zsumowania iloczynów wartości: emisji światła od mierzonej próbki, spektralnego rozkładu energii iluminantu i standardowego obserwatora kolorymetrycznego dla przyjętego przedziału długości światła $\Delta\lambda$ w zakresie widzialnym. Znormalizowany zapis równań do obliczenia składowych trójkromatycznych X, Y, Z dla standardowego obserwatora kolorymetrycznego CIE 1931 o kącie 2° i dodatkowego obserwatora kolorymetrycznego CIE 1964 o kącie 10° przedstawiono poniżej:

$$X = k \sum_{\lambda} R_{\lambda} S_{\lambda} \bar{x}_{\lambda} \Delta\lambda$$

$$X_{10} = k_{10} \sum_{\lambda} R_{\lambda} S_{\lambda} \bar{x}_{\lambda 10} \Delta\lambda$$

$$Y = k \sum_{\lambda} R_{\lambda} S_{\lambda} \bar{y}_{\lambda} \Delta\lambda$$

$$Y_{10} = k_{10} \sum_{\lambda} R_{\lambda} S_{\lambda} \bar{y}_{\lambda 10} \Delta\lambda$$

$$Z = k \sum_{\lambda} R_{\lambda} S_{\lambda} \bar{z}_{\lambda} \Delta\lambda$$

$$Z_{10} = k_{10} \sum_{\lambda} R_{\lambda} S_{\lambda} \bar{z}_{\lambda 10} \Delta\lambda;$$

Składowe trójkromatyczne obliczone dla obserwatora o kącie 2° nie oznaczają się indeksem, a dla obserwatora o kącie 10° oznaczają się indeksem 10. W równaniach przedstawionych powyżej, zgodnie z przyjętym przez CIE zapisem:

R_{λ} - oznacza wartość emisji dla oznaczonej długości fali światła i jest to jedyna wartość uzyskiwana w wyniku pomiaru próbki,

S_{λ} - oznacza względną wartość energii rozkładu standardowego iluminantu kolorymetrycznego CIE, a wartości charakteryzujące odpowiednie iluminanty są określone i rekomendowane przez CIE w postaci odpowiednich tabel z różnym przedziałem $\Delta\lambda$, zwykle od 1 nm poprzez 5, 10 i 20 nm [4]. Najczęściej do obliczenia współrzędnych barwy wykorzystuje się standardowy iluminant CIE D₆₅ iluminant CIE A i inne znormalizowane iluminanty CIE symulujące oświe-

tlenie z jakim możemy mieć do czynienia przy wizualnej ocenie barwy,

$\bar{x}_{\lambda}$, $\bar{y}_{\lambda}$, $\bar{z}_{\lambda}$ - oznaczają widmowe wartości charakteryzujące standardowego obserwatora kolorymetrycznego, zapisywane bez indeksu dla obserwatora standardowego z 1931 r. o kącie 2° i z indeksem 10 dla standardowego obserwatora dodatkowego z 1964 r. o kącie 10° .

k - jest współczynnikiem normalizującym i wyznaczany jest przyjmując, że składowa trójkromatyczna Y dla powierzchni całkowicie odbijającej światło (o emisji = 1 [100%]) dla całego zakresu długości fali świetlnej jest stała i wynosi 100.

$$k = 100 / \sum_{\lambda} S_{\lambda} \bar{y}_{\lambda} \Delta\lambda$$

Stała k wyznaczana jest odpowiednio dla obserwatora o kącie 2° i zapisywana jak wyżej oraz dla obserwatora dodatkowego o kącie 10° i zapisywana z indeksem 10.

Składowa trójkromatyczna Y opisuje luminancję powierzchni i jej wartości zawierają się w zakresie od 0, dla powierzchni idealnie czarnej, do 100 dla powierzchni idealnie białych.

W tablicach publikowanych przez CIE [CIE 1986 r.] wartości standardowego obserwatora i dodatkowego obserwatora kolorymetrycznego oraz wartości względnego rozkładu energii CIE standardowego iluminanta są publikowane w odstępach 1 nm długości fali światła w zakresie od 360 nm do 830 nm. W praktycznym zastosowaniu pomiaru kolorymetrycznego wyrobu włókienniczego wszystkie te wartości nie są przydatne, gdyż pomiary emisji na spektrofotometrze są wykonywane z większym przedziałem $\Delta\lambda$ zwykle 5, 10 lub 20 nm. W obliczeniach ważnym jest stosowanie wartości R_{λ} , S_{λ} , $\bar{x}_{\lambda}$, $\bar{y}_{\lambda}$, $\bar{z}_{\lambda}$ obliczonych dla takiego samego przedziału $\Delta\lambda$ i w takim samym zakresie długości fali światła, który również w urządzeniach pomiarowych jest bardziej ograniczony zwykle od 400 do 700 nm. Ta uwaga nie odnosi się tylko do obliczeń wykonywanych dla mierzonej próbki, ale szczególnie dotyczy przypadku porównywania wartości dla różnych próbek mierzonych w różnym czasie na tym samym lub innym spektrofotometrze

z inną wersją programu barwometrycznego, czego w niektórych opracowaniach się nie zauważa [9].

Obliczone, z wykorzystaniem danych widmowych: emisji, wybranego iluminantu CIE i obserwatora kolorymetrycznego, składowe tróchromatyczne X , Y i Z są podstawą dla wszystkich obliczeń kolorymetrycznych. Spośród tych wartości jedynie emisja jest zmienną wyznaczaną podczas pomiaru a pozostałe wartości są stałe, określone w normie dla odpowiedniego iluminanta i przyjętego obserwatora. Jednak w praktyce liczbowego opisu barwy próbki, składowe tróchromatyczne mają mniejsze znaczenie ze względu na brak istotnej relacji tych wartości z dostrzeganymi wzrokowo atrybutami barwy takimi jak jasność, odcień czy nasycenie barwy. Dlatego z wielu proponowanych w przeszłości przekształceń matematycznych tych trzech składowych (np. Hunter Lab opracowano w 1958 r.) powszechnie obecnie stosowane jest rozwiązanie przyjęte przez CIE 1976, które pozwala na obliczenie współrzędnych L^* , a^* , b^* , C_{ab}^* i h_{ab}^* , dla odróżnienia od wcześniej obliczanych wartości o takich oznaczeniach są zapisywane z gwiazdką [4]:

$$\begin{aligned} L^* &= 116f\left(\frac{Y}{Y_n}\right) - 16 \\ a^* &= 500\left[f\left(\frac{X}{X_n}\right) - f\left(\frac{Y}{Y_n}\right)\right] \\ b^* &= 200\left[f\left(\frac{Y}{Y_n}\right) - f\left(\frac{Z}{Z_n}\right)\right] \end{aligned}$$

gdzie:

$$f\left(\frac{X}{X_n}\right) = \left(\frac{X}{X_n}\right)^{1/3} \quad \text{jeśli} \quad \left(\frac{X}{X_n}\right) > \left(\frac{24}{116}\right)^3$$

$$f\left(\frac{X}{X_n}\right) = \left(\frac{241}{108}\right)\left(\frac{X}{X_n}\right) + 16/116 \quad \text{jeśli} \quad \left(\frac{X}{X_n}\right) \leq \left(\frac{24}{116}\right)^3$$

$$f\left(\frac{Y}{Y_n}\right) = \left(\frac{Y}{Y_n}\right)^{1/3} \quad \text{jeśli} \quad \left(\frac{Y}{Y_n}\right) > \left(\frac{24}{116}\right)^3$$

$$f\left(\frac{Y}{Y_n}\right) = \left(\frac{241}{108}\right)\left(\frac{Y}{Y_n}\right) + 16/116 \quad \text{jeśli} \quad \left(\frac{Y}{Y_n}\right) \leq \left(\frac{24}{116}\right)^3$$

oraz

$$f\left(\frac{Z}{Z_n}\right) = \left(\frac{Z}{Z_n}\right)^{1/3} \quad \text{jeśli} \quad \left(\frac{Z}{Z_n}\right) > \left(\frac{24}{116}\right)^3$$

$$f\left(\frac{Z}{Z_n}\right) = \left(\frac{241}{108}\right)\left(\frac{Z}{Z_n}\right) + 16/116 \quad \text{jeśli} \quad \left(\frac{Z}{Z_n}\right) \leq \left(\frac{24}{116}\right)^3$$

W powyższych równaniach X_n , Y_n i Z_n oznaczają wartości składowych tróchromatycznych powierzchni idealnie białej i zwykle są to wartości składowych tróchromatycznych iluminantu z wartością $Y_n = 100$.

Nasycenie barwy

$$C_{ab}^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$$

Odcień barwy

$$h_{ab}^* = \arctan(b^*/a^*)$$

Opisując barwę w przestrzeni zdefiniowanej trzema powyżej wyznaczonymi współrzędnymi L^* , a^* i b^* lub L^* , C_{ab}^* i h_{ab}^* łatwo można obliczyć różnicę między próbkami o dwóch barwach przyjmując, że jest to długość odcinka łączącego punkty reprezentujące te barwy w zdefiniowanej przestrzeni.

$$\begin{aligned} \Delta E_{ab}^* &= [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad \text{lub} \\ \Delta E_{ab}^* &= [(\Delta L^*)^2 + (\Delta C_{ab}^*)^2 + (\Delta h_{ab}^*)^2]^{1/2} \end{aligned}$$

Powyższe dwa równania do obliczenia różnicy barwy są równoznaczne i przyjęto, że od wartości współrzędnych próbki są odejmowane wartości współrzędnych wzorca.

Z praktyki wynika, że przestrzeń zdefiniowaną przedstawionymi wyżej współrzędnymi barwy charakteryzuje się mniejszym lub większym brakiem zgodności obliczonej i postrzeganej wzrokowo różnicy barwy. Różnice te są różne w różnych miejscach tak zdefiniowanej przestrzeni i w związku z tym powyższe równania na obliczenie różnicy barwy mogą mieć zastosowanie do definiowania zgodności barwy dla znanych kolorów i akceptowanej dla tego koloru różnicy. Zwykle nie zaleca się stosowania tej formuły do wyznaczania akceptowalnego przedziału zgodności barwy z wzorcem dla całej palety barw. I tak na przykład określenie wartości DE_{CIELAB} w przypadku określenia współrzędnych barwy wzorca i dopuszczalnej różnicy barwy w przetargach publicznych, jest moim zdaniem poprawne pod warunkiem, że autor przetargu wcześniej fizycznie wybarwienia o zdefiniowanej różnicy barwy akceptuje organoleptycznie. Błędem natomiast jest stosowanie takiego sa-

mego przedziału powyżej zdefiniowanej różnicy barwy w przetargu obejmującym wyroby o różnym zabarwieniu. W takim przypadku należy posługiwać się zmodyfikowanym równaniem na wyznaczanie różnicy barwy, w którym zastosowano np. odpowiednie współczynniki dla wartości współrzędnych jasności, odcienia i nasycenia tak jak to ma miejsce dla $DE_{CMC(2:1)}$.

W tym przypadku wyznaczając wspomniane współczynniki przyjęto również założenie graniczne $DE_{CMC(2:1)} = 1$ dla wybarwień nie różniących się między sobą w ocenie wizualnej.

Różnica barwy w systemie CMC (l:c) zakłada głównie korektę postrzeganej różnicy barwy w zależności od odcienia porównywanego wybarwienia. Zgodnie z przyjętym i potwierdzonym przez CIE założeniem różnicę barwy zapisywaną symbolem DE^* lub ΔE^* oblicza się jako różnicę między współrzędnymi barwy badanej próbki minus współrzędne wzorca. Wyznaczona w ten sposób wartość nie w całej przestrzeni barw jest, matematycznie taka sama, ale nie odpowiada takiej samej równej różnicy postrzeganej wzrokowo przez obserwatora.

$DE_{CMC(l:c)}$ zakłada rozpatrywanie różnicy barwy wokół standardu w przestrzeni elipsoidy o zróżnicowanym rozmiarze i kształcie w zależności od jej położenia w przestrzeni CIE barwy. Jednocześnie przyjęto założenie, że wszystkie barwy mieszczące się w elipsoidzie nie wykazują istotnej, postrzeganej wzrokowo różnicy barwy. Różnica barwy DE w systemie CIELab zakłada rozpatrywanie barw w prostopadłościanie o krawędziach DL , Da i Db w centrum ze współrzędnymi wzorca. Wielkość przestrzeni tak utworzonego prostopadłościanu nie zmienia się w całej przestrzeni barw i dlatego nie uwzględnia zróżnicowania wrażliwości oka ludzkiego na postrzeganą różnicę barwy dla różnych odcieni czy jasności wybarwienia. Dlatego preferowanym sposobem wyznaczania różnicy barwy powinna być formuła CMC. Jednak dla konkretnego koloru, tak jak na przykład w zamówieniach publicznych, mamy zwykle do czynienia z jedną barwą wyrobu w związku z tym można eksperymentalnie ocenić w jakim zakresie

DE_{CIELab} chcemy mieć wybarwienia, aby wizualnie były one zgodne z wzorcem. W przypadku wyrobów uznawanych za białe mamy sytuację, że znajdujemy się w relatywnie niewielkim obszarze przestrzeni barw i tutaj sędzę że różnicowanie systemu DE_{CMC} i DE_{CIELab} nie jest konieczne gdyż nie wnoszą istotnych różnic w wyznaczanych wartościach.

Zarówno obserwację wzrokową jak i matematyczne wyznaczanie różnicy barwy należy wykonywać z uwzględnieniem odpowiedniego oświetlenia (spektralnego rozkładu energii źródła światła). Nie jest właściwym porównywanie obliczonej różnicy barwy przez system kolorymetryczny dla iluminantu D_{65} , a organoleptyczna ocena tej różnicy przy innym świetle. Wówczas mamy do czynienia również z metamerią barwy.

W takim przypadku jako ogólną zasadę można przyjąć poniżej przedstawione przedziały dostrzeganej różnicy barwy:

- 0.0 -1.0 – niezauważalna (często błąd pomiarowy),
- 1.0 – 2.0 – widzą osoby o dużej wrażliwości na kolory (kobiety, artyści, itp.),
- 2.0 – 3.0 – zauważalna różnica koloru,
- 3.0 – 6.0 – akceptowalna w procesie produkcji poligraficznej,
- 6.0 – >> – duża różnica koloru akceptowalna w szczególnych przypadkach.

Wyroby białe zajmują bardzo niewielką część w opisanej współrzędnymi L^* , a^* i b^* przestrzeni barwy, o wartościach a^* i b^* niewiele różniących się od zera i wartości współrzędnej jasności L^* powyżej 70.

Ocena stopnia bieli

W produkcji wyrobów włókienniczych około 15 do 20% wyrobów występuje w postaci białej. Ocena i kontrola parametru bieli takich wyrobów jest bardzo istotna. Opisanym jest szereg różnych rozwiązań pozwalających na liczbowe wyrażanie stopnia bieli takich wyrobów. [5,11] W zależności od dziedziny produkcji różne rozwiązania do obliczania stopnia bieli powierzchni wyrobu

są preferowane. We włókiennictwie, w związku z powszechnym stosowaniem spektrokolorymetrów i trójwymiarowego opisu przestrzeni barwy CIE LAB, coraz większe znaczenie zyskuje wzór opisany w normie PN EN ISO105 J02 Tekstyli. Badanie odporności wybarwień. Instrumentalne wyznaczanie względnego stopnia bieli. Jednak uzyskanie poprawnych wartości obliczanego stopnia bieli i odcienia bieli wyrobów włókienniczych zawierających rozjaśniacze optyczne wymaga zastosowania właściwego przyrządu pomiarowego i co ważniejsze precyzyjnej kalibracji tego urządzenia [12].

Pierwszy instrumentalny sposób określania stopnia bieli powierzchni opisał w 1934 r. MacAdam i od tej pory w literaturze można odnotować ok. 100 różnych sposobów określania białości powierzchni [13]. W zależności od specyfiki powierzchni były proponowane różne formuły wyznaczania liczbowego wskaźnika określającego biel powierzchni. Nadrzędnym celem była jak najlepsza korelacja takiego wskaźnika z odczuciem wzrokowym użytkowników. W większości proponowanych równań są wykorzystywane wartości bezpośrednio mierzonej za pomocą spektrofotometru remisji światła od ocenianej powierzchni lub składowych tróchromatycznych barwy tej powierzchni.

Na określenie białości powierzchni stosowane są trzy pojęcia:

Czystość, jasność powierzchni [*Brightness*] do wyznaczenia tej cechy mierzy się remisję światła o określonej długości, zwykle w zakresie barwy niebieskiej światła. Wielkość uzyskiwanych wartości zwiera się w granicach od 0 do 100 – im wyższa wartość tym bardziej jasna powierzchnia uznawana za białą. Przy wyznaczaniu takiego parametru powierzchni, często z użyciem kolorymetru filtrowego, pomijana jest remisja światła o dłuższej fali o barwie zielonej i czerwonej. Dlatego powierzchnie białe wykazujące taką samą zmierzoną wartość **jasności** w odczuciu subiektywnym wyglądają często inaczej; **Stopień bieli** [*Whiteness*] do wyznaczenia, którego mierzy się remisję światła od po-

wierzchni w całym zakresie długości promieniowania widzialnego i wyznacza go z użyciem składowych tróchromatycznych (X, Y, Z) lub współrzędnych barwy (x, y, Y). W tym przypadku również większa wartość stopnia bieli tym bardziej biała powierzchnia. W przypadku powierzchni zawierających rozjaśniacze optyczne wartość ta przekracza 100, co z teoretycznego punktu widzenia znaczy, że powierzchnia jest „bielsza od białej”;

Barwa, często dla bardzo jasnych powierzchni, nazywana odcieniem bieli, charakteryzowana jest obecnie za pomocą spektrofotometru mierząc remisję światła w całym zakresie promieniowania widzialnego od 400 do 700 nm. Charakteryzowany jest, zgodnie z zaleceniami CIE z 1976 r. za pomocą współrzędnych barwy CIE $L^*a^*b^*$ [14]. Odcień bieli T [*Tint*] określający subtelny odcień białej powierzchni. Wyznaczanie takiego wskaźnika jest związane z korektą żółtego zwykle odcienia białej powierzchni wyrobu włókienniczego po bieleniu chemicznym, za pomocą niebieskiego środka barwiącego (farbkowanie) lub rozjaśniacza optycznego. Postrzegana biel powierzchni zależy od barwy źródła światła przy jakim ją obserwujemy. Możliwa jest taka korekta źródła światła przy której obserwowana powierzchnia będzie bardziej biała.

Obecnie najbardziej popularną i najczęściej stosowaną formułą wyznaczania stopnia bieli i odcienia bieli powierzchni wyrobów włókienniczych są równania opracowane w 1982 r. przez CIE, po ponad 12 latach systematycznych badań wyrobów komercyjnie białych. [4]

$$W_{10} = Y + 800(x_{n,10} - x_{10}) + 1700(y_{n,10} - y_{10})$$

Odcień bieli obliczany jest z wzoru:

$$T_{n,10} = 900(x_{n,10} - x_{10}) - 650(y_{n,10} - y_{10})$$

gdzie: Y - składowa tróchromatyczna barwy powierzchni wyrażająca jasność tej powierzchni, x i y to współrzędne barwy powierzchni, a x_0 i y_0 są współrzędnymi barwy światła iluminantu.

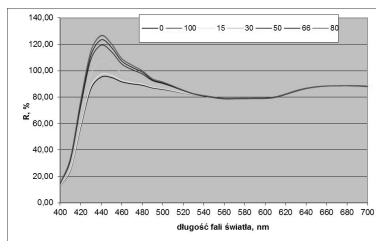
Współrzędne barwy są obliczane z wykorzystaniem składowych trójkromatycznych z zależności.

$$X' = \frac{X}{X+Y+Z}, \quad Y' = \frac{Y}{X+Y+Z}, \quad Z' = \frac{Z}{X+Y+Z}$$

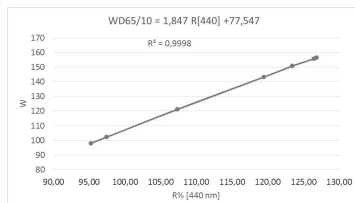
Wartości odcienia bieli $T_{w,10}$ o wartościach większych od zera oznacza bardziej zielony odcień bieli a wartości mniejsze od zera oznaczają bardziej czerwony odcień bieli mierzonej białej próbki wyrobu włókienniczego. Odcień niebieski białego wyrobu wykazuje odcień w pobliżu wartości zero. Dla wyrobów włókienniczych komercyjnie białych wyznaczane wskaźniki powinny zawierać się w przedziale:

$$40 < W_{10} < 5Y - 280 \quad \text{ i } \quad -3 < T_{w,10} < +3 \quad (-4 < T_{w,10} < +2);$$

Górna granica stopnia bieli ograniczona jest przez powierzchnie o wyrażnie już niebieskim odcieniu dla których obliczany jest wysoki stopień bieli, a postrzegane są one nie jako białe a niebieskie.



Rys. 6. Zmiana wysokości maksimum na krzywej widmowej uzyskanej dla tej samej próbki włókienniczej zawierającej rozjaśniacz optyczny przy różnym udziale UV w świetle spektrofotometru.



Rys. 7. Eksperymentalnie wyznaczona zależność stopnia bieli WD65/10 w funkcji maksimum remisji. Jak widać z rysunku jest to zależność pierwszego stopnia o nachyleniu różnym, zależnym od rodzaju rozjaśniacza optycznego.

Zgodnie z rekomendacją CIE oznaczanie stopnia bieli powierzchni tekstylnych jest zalecane tylko dla iluminantu D65 i dodatkowego obserwatora kolorymetrycznego 10⁰, a w szczególnych przypadkach dla iluminantu C i podstawowego obserwatora kolorymetrycznego o kącie 2⁰. Brak jest istotnych badań jak zmiana iluminantu, na przykład na nowoczesne źródła światła, wpływa na relacje wyznaczonego instrumentalnie stopnia bieli czy odcienia bieli z subiektywnym odczuciem bieli porównywanych powierzchni przez obserwatorów.

Powyższa formuła polecana jest przez CIE do porównania bieli powierzchni komercyjnie uznawanych za białe, nie różniących się wyraźnie barwą czy zawartością substancji fluorydujących, mierzonych na tym samym przyrządzie pomiarowym (spektrofotometrze) w relatywnie krótkim odstępie czasu (kilku dni, przy niezbyt intensywnym wykorzystywaniu, w tym czasie, spektrofotometru). Nie powinna być stosowana do porównywania ze sobą bieli wyrobów włókienniczych zawierających i nie zawierających rozjaśniaczy optycznych.

W związku z takimi ograniczeniami w literaturze obserwuje się różne modyfikacje równania na obliczanie tak bardzo potrzebnego w relacjach komercyjnych wskaźnika określającego biel powierzchni. Vik i inni [15] na podstawie 120 przygotowanych białych tkanin wykazali w swoich badaniach relatywnie małą korelację oceny subiektywnej z wyznaczanym instrumentalnie, według powyższego równania, stopniem bieli oraz odcieniem bieli.

Zaproponowali inne równanie liniowe do obliczania stopnia bieli.

$$W_{VV} = 0,84 J_{CAM02} - 7,59 b_c CAM02 + [-4/9(a_c)^2 - 4/9 a_c + 8/9];$$

Ganz w 1972 r. proponuje jeszcze inne podejście do obliczenia stopnia bieli:

$$W_G = DY + Px + Qy + C;$$

Gdzie: Y - składowa trójkromatyczna białej powierzchni, x i y współrzędne barwy białej powierzchni dla której obliczany jest stopień bieli. D, P, Q i C są stałymi (współczynnikami) ustalonymi odpowiednio w zależności

ści od iluminantu, obserwatora i odcienia białej powierzchni.

Wartość D ustala się zwykle równą jedności, a $C = P_{x,n} + Q_{y,n}$. Ganz sugerował trzy pary wartości P i Q w zależności od odcienia białej powierzchni.

Równanie Ganz'a Griesser'a zostało opracowane dla potrzeb ówczesnej firmy CIBA GEIGY i przez autorów rozpropagowane w tym sensie, że możliwe jest uzyskanie porównywalnych wartości obliczanego stopnia bieli niezależnie od użytego spektrofotometru pod warunkiem właściwego jego skalibrowania z użyciem czterech wzorców tekstylnych zawierających odpowiedni rozjaśniacz optyczny użyty w określonym stężeniu komercyjnie wytwarzanych przez CIBA. Jak do tej pory równanie nie zyskało akceptacji instytucji normalizacyjnych. Tylko stosując wymienione wzorce możliwe jest wyznaczenia dla danego urządzenia pomiarowego, z odpowiednim systemem kalibracji, potrzebnych stałych parametrów D , P , Q i C do wyznaczenia stopnia bieli. Żadna z niezależnych instytucji badawczych nie przedstawiła wyników potwierdzających uzyskanie wyników pomiaru stopnia bieli wg tej procedury z większą zgodnością z obserwacją wizualną przez obserwatora.

Wymieniony wyżej wzór na obliczanie stopnia bieli nie uwzględnia współrzędnych barwy $CEL^*a^*b^*$. Ganz i Pauli [16] opracowali nowe równanie do obliczania stopnia bieli i jej odcienia z wykorzystaniem tych współrzędnych barwy.

$$W_{10} = 2,41 L^* - 4,45b^* [1 - 0,0090(L^* - 96)] - 141,4 ; \\ 40 < W_{10} < 10,6L^* - 852 ; \\ \text{Odcień bieli (tint)}$$

$$T_{w,10} = -1,58a^* - 0,38b^* ;$$

granica zakresu wartości jak dla wcześniej podanej zależności odcienia bieli.

Gdzie: L^* , a^* , b^* - współrzędne barwy CIE z 1976 r.

Analizując korelację obliczonego stopnia bieli wg powyższego wzoru oraz 26 obserwatorów rganoleptycznie oceniających białość obserwowanych próbek Uchida [17]

proponuje wprowadzenie korekty do powyższego wzoru na obliczanie stopnia bieli:

$$W_u = W_{10} - 2(T_{w,10})^2$$

z ograniczeniem $40 < W_{10} < 5Y - 275$;

Wartości obliczone zgodnie z tym równaniem, zdaniem Autora, dają lepszą zgodność oceny stopnia bieli z postrzeganą organoleptycznie białością szeregu próbek (na podstawie 22 obserwatorów).

Literatura.

1. Grum F., Textile Chemist & Colorist AATCC vol. 13, no.8 (1981), Whitenes and Fluorescence.
2. PN EN ISO 105 –J01 Tekstylia. Badanie odporności wybarwień. Część J01: Ogólne zasady pomiaru barwy powierzchni.
3. Becerir B., Color concept in textiles: a review, J. Textile Eng. Fashion Technology 1(6) 240-244 2017]. CIE Technical Raport Colorimetry, Publication no. 15, 3rd edition, 2004.
4. Hilschler R., Visual and instrumental evaluation of whitenes and yellowness. In Colour Measurements. Cambridge: 2010 p 88 – 124.
5. PN-EN ISO 105-A08 Tekstylia. Badania odporności wybarwień. Część A08. Terminologia stosowana przy pomiarze barwy.
6. Tsoutseos A. A., Nobbs J. H., Textile Chemist and Colorist & American Dyeduff Reporter June 2000.
7. Mine Akgun, Effect of fabric layers on whiteness and yellowness indices of some polyester fabrics woven with different constructional parameters, AUTEX Res. J. vol. 15, no 2 (2015).
8. PN EN ISO 105-J02 Tekstylia. Badanie odporności wybarwień. Instrumentalne wyznaczanie względne go stopnia bieli.
9. Gilewicz P., Rutowicz J., Frydrych I., Cichocka A., Analiza porównawcza urządzeń do pomiaru barwy wyrobów włókienniczych, Biuletyn WAT vol. LXIII, Nr 3 (2014).
10. Gajdzicki B., Pomiar stopnia bieli wyrobów włókienniczych. XXVII Seminarium Polskich Kolorystów, Ustroń – Jaszowiec, 2011 r.
11. Hilschler R., Oliveira D., F., Azevedo A., F., Whiteness determination of optically brightened textiles, Colour Institute, SENAI/CETIQT, Rua Magalhães Castro, Brazil.
12. Mac Adam D., L., The specification of whiteness J. Opt. Soc. Am. 24, 188-191 (1934). CIE Publication No.15.2: 1986. Colorimetry, drugie wydanie.
13. Vik M., Vikowa M. Whitenes formula based on CIECAM02 and thier textile application. Proceedings of 29th CIE Session, 2019r.
14. Ganz E., Pauli H., K., A., Whitenes and tint formulas of the Commission Internationale de l'Eclairage: aproximations in the $L^* a^* b^*$ color space. Appl. Optics 34 (16) 2998 – 2999 (1995).
15. Uchida H., A new whitenes formula. Color res. Appl. 23 (4), 202 – 209 (1998)

Sieć Badawcza – Łukasiewicz, Łódzki Instytut Technologiczny

Konsolidacja placówek badawczych dotarła także do centrum Polski – do Łodzi. W dniu 1.04.2022 r. trzy łódzkie jednostki badawcze:

- Instytut Biopolimerów i Włókien Chemicznych,
- Instytut Włókiennictwa,
- Instytut Przemysłu Skórzanego,

zostały połączone w jeden silny ośrodek badawczy pod nazwą Łukasiewicz – Łódzki Instytut Technologiczny

Uchwała Rady Centrum Łukasiewicz o połączeniu pochodzi z 15.11.2021 r. - jednak oficjalne rozpoczęcie działalności nowej jednostki nastąpiło dopiero w dniu 1.04.2022 r. Na specjalnie zorganizowaną w tym dniu Konferencję Inauguracyjną w głównej siedzibie Łukasiewicz – ŁIT, znajduje się przy ulicy Marii Skłodowskiej-Curie, 19/27 przybyło ponad 100 znamienitych gości, w tym:

- Wojciech Murdzek – wiceminister Edukacji i Nauki,
- Waldemar Buda - wiceminister Funduszy i Polityki Regionalnej,
- Krzysztof Cieciora - wiceminister Rolnictwa i Rozwoju Wsi,
- Ireneusz Zyska - sekretarz stanu, Pełnomocnik Rządu ds. Odnawialnych Źródeł Energii.

Wśród obecnych byli przedstawiciele wyższych uczelni, przedsiębiorców, dyrektorzy Instytutów Łukasiewicza z innych regionów Polski i mediów.

Gospodarz Konferencji, Piotr Dardziński, prezes Sieci Badawczej Łukasiewicz, poinformował, że po konsolidacji z Łukasiewicz – ŁIT, Sieć Badawcza Łukasiewicz liczy 26 instytutów. Z liczbą ponad 7,5 tys. pracowników oraz infrastrukturą badawczą, na którą składa się 440 laboratoriów i blisko 4000 urządzeń kluczowej aparatury badawczo-rozwojowej, stanowi trzecią

pod względem wielkości sieć badawczą w Europie. Powstanie nowej jednostki jest efektem prowadzonej konsekwentnie od trzech lat strategii konsolidacji, której celem jest stworzenie silnych instytutów Łukasiewicza, będących w stanie odpowiadać na wyzwania globalnej gospodarki - zapewnił podczas inauguracji Piotr Dardziński. Wzmacniamy w ten sposób naszą konkurencyjną pozycję na rynku oraz otrzymujemy nowe możliwości pozyskania międzynarodowych grantów i zagranicznych partnerów biznesowych do projektów, których efektem będą nowoczesne technologie wdrażane do polskiej gospodarki.

Prezes Dardziński przedstawił dyrekcję nowopowstałego instytutu, Dyrektora dr. Radosława Dziubę



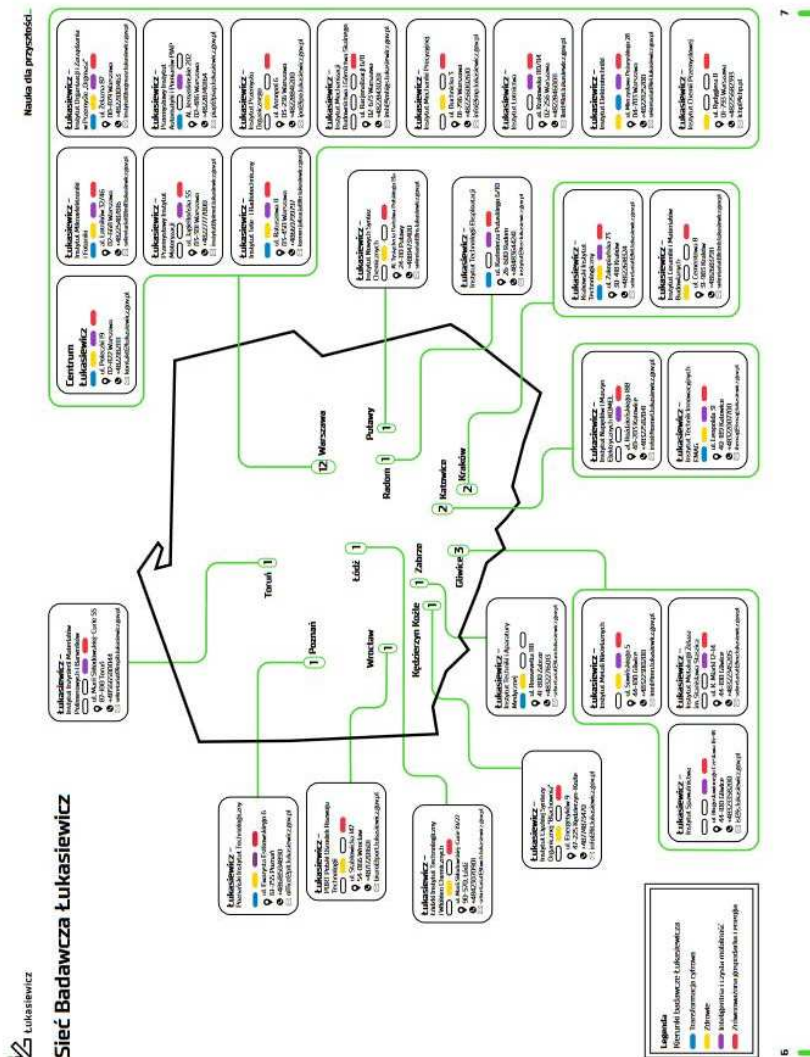
oraz jego zastępców:



mgr inż. Małgorzatę Zwolińską Zastępcę Dyrektora ds. Finansowych i Operacyjnych, prof. dr. hab. Arkadiusza Adamczyka Zastępcę Dyrektora ds. Badawczych, dr. Jakuba Pietkiewicza Zastępcę Dyrektora ds. Komer-
cjalizacji.

Łukasiewicz – ŁIT to ponad 440 wykwalifikowanych pracowników pionu naukowego oraz pionu wsparcia, osiem lokalizacji, w tym sześć w Łodzi, a także wielomilionowy budżet. Na połączeniu łódzkich instytutów skorzysta zarówno przemysł, jak i pracownicy, dla których będzie to szansa na rozwój w nowych obszarach działalności naukowej i komercjalizacyjnej.

Nasza misja
Kreatywni ludzie, którzy tworzą z pasją
innowacyjne rozwiązania dla rozwoju polskiej gospodarki



Stworzenie silnej, rozpoznawalnej marki i jej wykorzystanie pozwoli sięgnąć po międzynarodowe projekty naukowo-badawcze. Przedsiębiorcy natomiast zyskają dużego i multidyscyplinarnego partnera w obszarze B+R, który dzięki połączeniu zespołów z różnych dziedzin, będzie mógł realizować skomplikowane i wymagające projekty.

Podczas Konferencji głos zabrał także dr Radosław Dziuba, Dyrektor Łukasiewicz – ŁIT, który przybliżył zgromadzonym gościom strategię, a także plany związane z funkcjonowaniem nowego Instytutu:

Skonsolidowany pod silną i znaną marką Instytut pozwoli dotrzeć z ofertą do klientów i zaproponuje im rozwiązania technologiczne niezbędne dla ich działalności. Co równie istotne Łukasiewicz – ŁIT da pracownikom poczucie bezpieczeństwa i szansę na realny rozwój.

Po części oficjalnej, zaprezentowano również Dyrektorów Centrów Badawczych oraz przedstawicieli „Drużyny Łukasiewicz – ŁIT”. Zakłady i zespoły łączonych instytutów tworzą grupy badawcze podlegające siedmiu centrom badawczym. Trzy z nich będą odpowiadać dotychczasowej działalności każdego z instytutów (Centrum Włókiennictwa - dr hab. inż. Maciej Boguń). Kolejne cztery skoncentrują się na inżynierii biomedycznej, opakowaniach, gospodarce o obiegu zamkniętym (dr inż. Renata Żyłła) oraz cyfryzacji technologii i rozwiązań prototypowych. Łukasiewicz – Łódzki Instytut Technologiczny stawia też na poszukiwanie nowych możliwości rynkowych w odpowiedzi na rosnące potrzeby klientów w tak perspektywicznych obszarach jak:

- innowacyjne materiały do zastosowań medycznych,
- nowoczesne materiały dla wojska,
- materiały budowlane i drogowe na bazie odpadowego białka i popiołów lotnych ze spalania węgla,
- nowoczesne materiały magazynujące wodę i składniki odżywcze w ekosystemie do rozwoju roślin w warunkach suszy,
- nowe systemy gospodarki wodno-ściekowej i gospodarki odpadami,

- bezpieczna żywność o niskim poziomie przetworzenia produkowana z naturalnych składników (prosta, krótka i czytelna dla konsumentów etykieta składu).

W hołdzie Ignacemu Łukasiewiczowi



Patronem polskiej sieci badawczej jest Ignacy Łukasiewicz urodzony w 1822 roku w Zadusznikach, polski farmaceuta, przedsiębiorca, działacz społeczny i patriotyczny, filantrop, wynalazca lampy naftowej. W 1852 roku razem z Janem Zehem przeprowadził pierwszą na świecie destylację ropy naftowej metodami naukowymi. Rok po tym przełomowym zdarzeniu, zapłonęła pierwsza lampa naftowa. Dzisiaj trudno sobie wyobrazić siłę tego odkrycia, ale lampa naftowa Łukasiewicza odpowiadała mocy oświetleniowej 10-15 świec. W 1854 r. założył w spółce z T. Trzeciekim w Bóbrce koło Krosna pierwszą w dziejach kopalnię ropy naftowej. W 1856 roku urządził pierwszą na świecie destylarnię ropy w Ulaszowicach pod Jasiłem. Część dochodów przekazywał na cele charytatywne. Dla Łukasiewicza tak samo jak nauka i rozwój, ważny był człowiek.

Powyższe informacje opracowano wykorzystując:

1. Materiały informacyjne Łukasiewicz- Łódzki Instytut Technologiczny, www.lit.lukasiewicz.gov.pl
2. Anna Jurczak, Łukasiewicz łączy siły w centrum Polski. Przegląd Włókienniczy, Włókno, Odzież, Skóra, nr 1/2022, str. 2
3. <https://dzienniklodzki.pl/lodzki-instytut-technologiczny-laczy-trzy-lodzkie-institute-naukowe-ma-byc-wsparciem-dla-biznesu-i-gospodarki/ga/c3-16203047/zd/55602165>

Stanisław Prus

Barwniki kationowe - właściwości i zastosowanie

A. Antczak, J. Klencka, L. Mamińska, J. Wróblewski
Zakłady Przemysłu Barwników "BORUTA" S.A.

W bieżącym numerze Informatora Chemika Kolorysty zamieszczamy przedruk ciekawego referatu nt. barwników kationowych ogłoszonego przez naszą koleżankę Winię w 1995 roku w Kozubniku-Porąbce podczas XI Seminarium Szkoleniowego Polskich Kolorystów.

1. Omówienie ogólne

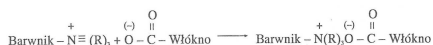
Po ukazaniu się na rynku włókien poliakrylonitrylowych powstał problem: czym je barwić? Duża hydrofobowość, ograniczona zdolność pęcznienia wynikająca z wysokokrystalicznej struktury włókna w poważnym stopniu utrudniają jego barwienie. Czyniono próby zastosowania barwników różnych grup.

Pierwszymi barwnikami, które znalazły zastosowanie były barwniki zawieszinowe. Jednakże możliwości uzyskania ciemniejszych wybarwień tą grupą barwników były ograniczone, co spowodowało małe zainteresowanie barwnikami zawieszinowymi na większą skalę.

Największe znaczenie zyskały barwniki kationowe, ze względu na prostotę i łatwość stosowania oraz dobre odporności wybarwień na światło i inne czynniki.

1) Większość dobrze barwiących się włókien poliakrylonitrylowych ma charakter anionowy, również produkowana w Polsce „Anilana”, która jest kopolimerem akrylonitrylu, akrylanu metylu i kwasu itakonowego, ma charakter anionowy (1).

Reakcja wiązania barwników kationowych z włóknem za pomocą wiązania heteropolarnego można przedstawić schematycznie (2):



Mechanizm barwienia włókna poliakrylonitrowego został podany przez Cegarra (3) oraz Glenza i Beckmanna (4). Barwniki kationowe często mylnie nazywamy zasadowymi (5), a są to sole onie o barwnym kationie, rozpuszczalne w wodzie. Tego typu barwniki są znane od dawna, do nich należą

jedne z pierwszych barwników syntetycznych jak: Fuksyna, Zielen malachitowa, Błękit metylenowy.

Zużycie indywidualne tych barwników było ograniczone z powodu bardzo niskich odporności na światło.

Pojawienie się włókien poliakrylonitrylowych spowodowało gwałtowny rozwój barwników kationowych w oparciu o znane układy chromoforowe lub otrzymanie nowych. Okazało się również, że barwniki kationowe wykazują znacznie większą odporność na światło na włóknie poliakrylonitrylowym, niż na innych włóknach.

2. Klasyfikacja barwników kationowych

Jak podano na wstępie barwniki kationowe są solami oniowymi, a więc zawierają atom węgla, azotu, tlenu, siarki lub inny atom obdarzony ładunkiem dodatnim. Częsteczka barwnika kationowego nie może zawierać grup kwasowych sulfonowych, karboksylowych, ponieważ ich obecność powoduje powstanie soli wewnętrznych nie mających własności barwnika kationowego.

Nowoczesne barwniki kationowe są w większości przypadków czwartorzędowymi solami amoniowymi i przynależą one do różnych grup (pod względem budowy).

H.P. Landerl, D.R. Baer (6) podzielili barwniki kationowe według kryterium miejsca występowania w cząsteczce barwnika grupy oniowej. Podział ten jest następujący:

- barwniki kationowe ze zlokalizowanym ładunkiem dodatnim (oddzielonym od układu chromoforowego),
- barwniki kationowe z ładunkiem dodatnim przemieszczającym się w cząsteczce na

skutek rezonansu (ładunek dodatni jest sprężony z układem chromoforowym),
- barwniki kationowe utworzone przez protonowanie w środowisku kwaśnym.

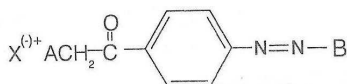
2.1. Barwniki kationowe ze zlokalizowanym ładunkiem dodatnim, oddzielonym od układu chromoforowego

Są to przeważnie barwniki azowe lub antrachinowe. Grupa amoniowa oddzielona jest od układu chromoforowego łańcuchem grup metylowych (najczęściej dwóch lub trzech). Łańcuch grup metylowych jest związany z układem chromoforowym przez grupy -NR-, -S-, -CO-, -SO₂-, -SO₂NH-, -CONH-.

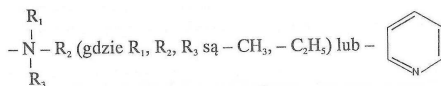
Grupę amoniową można otrzymać poprzez czwartorzędowanie trzeciorzędowych amin, łańcucha bocznego w barwniku lub w półproduktach służących do syntezy barwnika. Grupę amoniową można również wprowadzić na drodze kondensacji.

2.1.1. Barwniki kationowe azowe ze zlokalizowanym ładunkiem dodatnim umieszczonym w łańcuchu bocznym składnika czynnego

Będą to barwniki o następującym wzorze ogólnym:

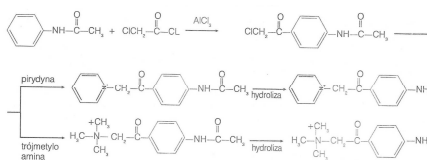


gdzie: A - jest czwartorzędową grupą amoniową o budowie:



B - jest składnikiem biernym: pierwszo, drugo lub trzeciorzędową aminą aromatyczną, pirazolonem, pirydonem, naftolem, metylo albo fenyloindolem, x - anion.

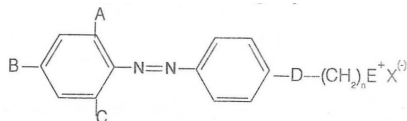
Syntezę składnika czynnego (7,8,9) przeprowadza się następująco:



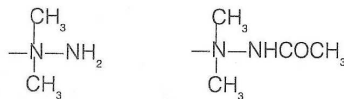
Barwniki omawiane znalazły zastosowanie techniczne, znany np. w C.I. Basic Yellow 15 o numerze 11087.

2.1.2. Barwniki kationowe azowe ze zlokalizowanym ładunkiem dodatnim umieszczonym w łańcuchu bocznym składnika biernego

Będą to barwniki o następującym wzorze ogólnym:

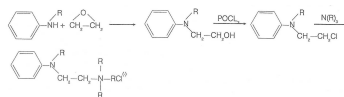


gdzie: A, C najczęściej te same lub różne H, Cl, Br, NO₂, CN; B - grupy NO₂, CN; D - atom lub grupa łącząca barwnik z łańcuchem zawierającym czwartorzędowy atom azotu. Są to zwykle -NR- (gdzie: R=H, CH₃ lub -C₂H₅) -O-S-n = 1, 2 lub 3; E - jest grupą amoniową o budowie -N(R_i)₃ (R_i jest tą samą lub różną grupą -CH₃ lub -C₂H₅)

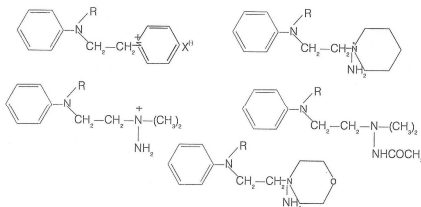


lub pirydynową, aminomorfolinową, aminopirydynową.

Syntezę składnika biernego oraz barwników opisano w następujących patentach (10,11,12,13).



R mogą być również związki o budowie opisanej w patentach (14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23).



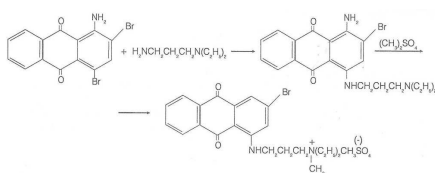
Przytoczone powyżej składniki biernie, różnią się między sobą układem czwartorzędowym, nie wpływa on jednak w zasadniczy sposób na barwę związków otrzymanych w wyniku dwuazowania i sprzęgania. Barwniki te odznaczają się wysokimi trwałościami na światło 6-7, dobrymi trwałościami mokrymi, brakiem fototropii katalicznego płowienia. Znane są następujące barwniki wytwarzane na skalę przemysłową:

- Basic Red 18 nr 11085 produkowany przez firmę ZPB „Boruta” S.A. pod nazwą Czerwień anilanowa GTL oraz przez firmę Bayer pod nazwą Astrazon Red GTL,
- Basic Red 24 nr 11088 produkowany przez firmę Bayer pod nazwą Astrazon Red 5 BL,
- Basic Brown 15 nr 11194 produkowany przez firmę Yorkshire pod nazwą Yoracryl Red Brown 2R.

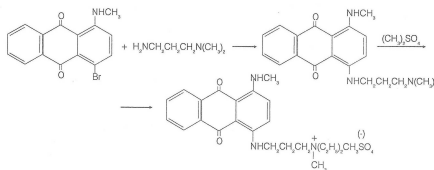
2.1.3. Barwniki kationowe antrachinonowe ze zlokalizowanym ładunkiem dodatnim oddzielnym od układu chromoforowego łańcuchem bocznym

Są to barwniki o bardzo dobrych trwałościach na światło i czynniki mokre, odporne na czynniki termiczne i pH. Nie wykazują zjawiska fototropii. Dają żywe, czyste odcienie. Przeważnie są to błękity, często z odcieniem zielonym, oraz czerwienie z odcieniem różowym. Wybitne odporności na światło i brak zjawiska fototropii jest spowodowane występowaniem wiązań wodorowych między grupą karbonylową i grupą aminową lub hydroksylową.

Najczęściej stosowanymi barwnikami antrachinowymi są związki chemiczne otrzymywane w następujący sposób: (24, 25, 26, 27).



Jest to barwnik farbujący włókno poliakrylonitrylowe na kolor błękitny. Natomiast jeżeli kondensacji poddamy 1-metyloamino-4-bromoantrachinon otrzymuje się błękit z odcieniem zielonym: (28, 29, 30, 31).



Jest to barwnik wytwarzany na skalę przemysłową przez firmę „Bayer” jako Astrazon Blue FGLN i firmę „Sandoz” jako Sandocryl blue B-FE. W C.I. występuje pod nazwą Basic Blue 22 nr 61512.

2.2. Barwniki kationowe z ładunkiem dodatnim przemieszczającym się w cząsteczce na skutek rezonansu (grupa oniowa sprzężona z układem chromoforowym)

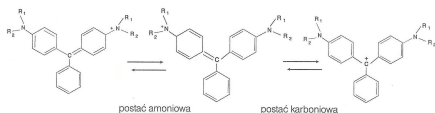
Barwniki kationowe, w których ładunek dodatni znajduje się w systemie chromoforowym cząsteczki (jest z nim sprzężony) nazywamy barwnikami z zdelokalizowanym ładunkiem.

Do tej grupy należą barwniki trójfenylometa-nowe, oksazynowe i cyjaninowe. Duża część tego typu barwników posiada bardzo słabe trwałości na światło i do barwienia włókien poliakrylonitrylowych nie nadaje się. Ale wyselekcjonowane pewne marki mają bardzo dobre trwałości użytkowe, również

na światło i można uzyskać intensywną kolorystykę.

2.2.1. Barwniki trójfenyłometanowe

Jest to najstarsza grupa barwników. Ogólną budowę ich kationów można przedstawić następującymi strukturami graficznymi:



Kationy te są hybrydami rezonansowymi postaci karboniowej i amoniowej.

Głównym przedstawicielem jest Zielen malachitowa. Barwnik ten został otrzymany przez O. Fischera (33, 34). Produkcja barwnika jest utrzymywana do tej pory, a liczne patenty świadczą o dużym zainteresowaniu (35, 36).

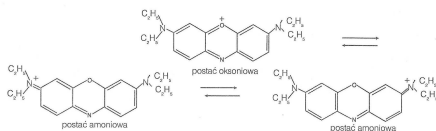
Barwniki trójfenyłometanowe najlepiej stosuje się do barwienia włókien poliakrylonitrylowych w mieszankach. Mieszanka Zieleni malachitowej i Fuksyny daje na Orlonie 42 wybarwienia od granatu do czerni. Trwałości wybarwień tymi mieszankami są dobre, gdy trwałości wybarwień pojedynczymi barwnikami są niewystarczające. Ta ważna cecha powoduje w praktyce zastosowanie tych barwników do produkcji czerni i granatów (37).

2.2.2. Barwniki oksazynowe

Barwnikami, które służą do barwienia włókien poliakrylonitrylowych są to błękity turkusowe.

Głównym przedstawicielem wytwarzanym na skalę przemysłową jest Basic Blue 3 nr 51004. W ZPB „Boruta” S.A. jest produkowany pod nazwą Turkus anilanowy BG.

Budowę kationu można przedstawić jako hybrydę rezonansową formy oksoniowej i amoniowej.



Liczne patenty świadczą o dużym zainteresowaniu syntezą tego typu barwników (38,39,40).

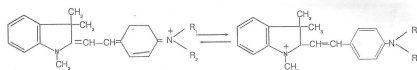
2.2.3. Cyjaninowe barwniki i ich pochodne

Barwniki tego typu znane były już od dość dawna. W ich produkcji wyspecjalizowała się firma JG „Farben”. Stosowane były do farbowania i druku tkanin bawełnianych, jedwabiu octanowego czy poliamidu. Niektóre z nich stosowano jako fotosensybilizatory w przemyśle fotograficznym lub można je było zlakować za pomocą kwasów fosfomolibdenianowych. Po wejściu na rynek włókien poliakrylonitrylowych modyfikowanych kwasami stwierdzono, że po wyselekcjonowaniu część barwników nadaje się do barwienia tych włókien.

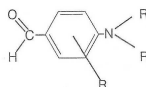
Za K. Venkataramanem (37), można przyjąć ich następujący podział:

2.2.3.1. Chemocyjaniny (Styrylowe)

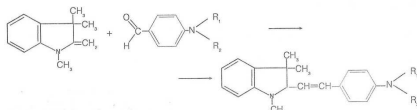
Barwniki z tej grupy są to przeważnie czerwienie o czystych żywych odcieniach. Ten żywy kolor zapewnia prawdopodobnie doskonale sprzężenie kationów z chromoforem. Struktury graniczne kationu tego typu barwników są następujące:



Produktami wyjściowymi do syntezy jest 1,2,3-trójmetylo-2- metylenoindolenina (zasada Fischera) (41, 42, 43, 44, 45, 46) oraz aldehyd (47) o ogólnym wzorze:



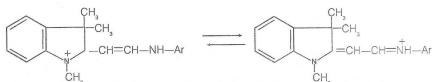
gdzie: R to H, grupa alkilowa, alkoksylova, chlorowiec R, i R₂ są to alkil o C₁ - C₄, hydroksyalkil, cyanoalkil, chloroalkil, grupy benzylowe. Natomiast barwniki wytwarza się następująco: (48, 49, 50)



Wadą tych barwników jest: dość niska odporność na światło ok. 4, występująca fototropia. Zaletą: olbrzymia żywość i jasność odcienia. Na skalę przemysłową wytwarzany jest Basic Red 14 nr 48016 przez firmę „BASF” jako Basacryl Brilliant Red X-4S.

2.2.3.2. Azakarbocyjaniny

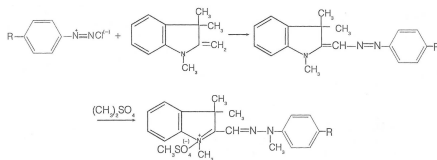
Barwniki te to przeważnie żółcienie, często o pięknym żywym odcieniu zielonym. Struktury graniczne kationu są następujące:



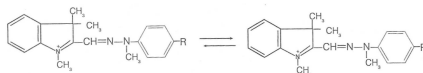
Barwniki otrzymuje się przez kondensację aldehydu 1,2,3- trójmetyloindoleniny (51, 52) z pierwszorzędowymi aminami aromatycznymi, heterocyklicznymi lub heteroatomem azotu (53, 54, 55). Na skalę przemysłową jest wytwarzany Basic Yellow 13 nr 48056 oraz Basic Yellow 12 nr 48065.

2.2.3.3. Diazakarbocyjaniny

Barwniki tej grupy dają wybarwienia na włóknie poliakrylonitrylowym od żółcieni do oranżów. Otrzymuje się je sprzęgając zdwiazowane aminy aromatyczne z Zasadą Fischera (1,3,3-trójmetylo-2-metylenoindolina). Otrzymany barwnik jest alkilowany. Alkilogowanie prowadzi się z reguły siarczanem dwumetylu (56, 57, 58, 59, 60).



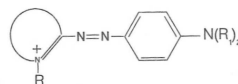
Po przeprowadzeniu alkilowania barwnik uzyskuje lepsze trwałości na światło oraz występuje efekt hipsochromowy. Kation tego barwnika jest hybrydą rezonansową następujących form granicznych.



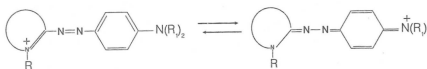
Na skalę przemysłową wytwarzany jest Basic Yellow 28 nr 48054. W ZPB „Boruta” produkowany jest pod nazwą Żółcieni anilnowej żłocistej GL w formie proszku i płynu.

2.2.3.4. Diazachemicyjaniny (Diazastyryle)

Barwniki należące do grupy są jednymi z najważniejszych substancji, które służą do barwienia włókien poliakrylonitrylowych. Można je oznaczać ogólnym wzorem:



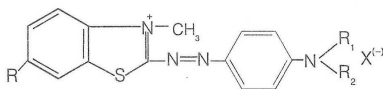
W zależności od użytej aminy heterocyklicznej otrzymuje się wybarwienia o kolorach od czerwieni do błękitów. W porównaniu do chemicyjaninowych barwników diazachemicyjaniny charakteryzują się dość znacznym efektem batochromowym. Struktury graniczne dla kationów tego typu barwników są następujące:



Aminy heterocykliczne na ogół należą do trudnodwiazujących się. Dwiazowanie można prowadzić w środowisku silnie kwaśnym, kwasem nitrozylosiarkowym.

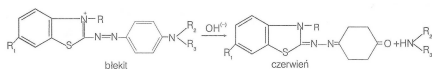
Hinig odkrył tzw. sposób utleniającego sprzęgania amin heterocyklicznych (69,70). Hydrazony heterocyklicznych związków mogą sprzęgać z aminami aromatycznymi.

2.2.3.4.1. Biazachemicjaniny, w których aminami heterocyklicznymi są pochodnymi 2-amino- benzotiazolu. Ogólny wzór tych barwników jest następujący:



gdzie: R=H, ~ CH₃ - Cl, NHC(=O)CH₃, - OCH₃, - OC₂H₅ - R, i R₂ to te same lub różne grupy - CH₃ -

Wybarwienia są bardzo intensywne, posiadają wysokie odporności na światło 6-7 i czynniki mokre. Całkowita delokalizacja ładunku dodatniego oraz wpływ heterocyklicznej grupy na układ chromoforowy powoduje, że barwnik monoazowy jest błękitem. Wadą barwników jest niska odporność na parowanie (para w temp. 120°C powoduje zmianę odcienia, a niekiedy zniszczenie barwnika) oraz na alkalia. Pod wpływem środowiska alkalicznego następuje częściowa destrukcja barwnika wg reakcji (61).

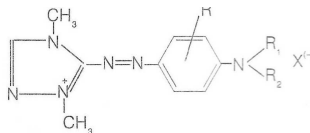


Barwniki można otrzymać dwuazując kwasem nitrozylosiarkowym pochodne 2-amino-6-metoksybenzotiazolu najczęściej 2-amino-6-metoksybenzotiazolu sprzęgając z aminami aromatycznymi trzeciorzędowymi. Otrzymany barwnik monoazowy zwany Zasadą przeprowadza się w sól amoniową przez czwartorzędowanie siarczanem dwumetylu (62, 63, 64, 65) lub halogenkiem alkilowym albo epitylenkami alkilowymi (66, 67), lub akrylonitrylem albo akryloamidem (68).

Na rynku znajduje się dość duża ilość błękitnych barwników należących do tej grupy. Najważniejszym jest Basic Blue 41 nr 11105. W ZPB „Boruta” S.A. produkowany

jest pod nazwą Błękitu anilanowego GRL w formie proszku i płynu.

2.2.3.4.2. Biazachemicjaniny, w których aminami heterocyklicznymi są pochodne aminotriazoli. Ogólny wzór barwników jest następujący:



gdzie: R = H, chlorowce, alkil, hydroksyalkil
R, i R₂ = H, alkil, hydroksyalkil, cyjanoalkil, benzyloalkil

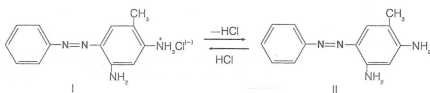
Barwniki farbują włókno poliakrylonitrylowe na kolor czerwony o żywym odcieniu i bardzo dobrych trwałościach oraz braku fototropii. Sposób otrzymywania polega na dwuazowaniu 3-amino-1,2,4-triazolu. kwasem nitrozylosiarkowym lub dwuazowania kwasu 3-amino-1,2-triazolo-5 karboksylowego w sposób odwrótny azotynem sodowym i sprzęganie z trzeciorzędową aminą aromatyczną.

Jeżeli do sprzęgania stosuje się kwas 3-amino-1,2,4-triazolo-5-karboksylowy to po zakończeniu sprzęgania prowadzi się dekarboksylację. Otrzymany barwnik monoazowy zwany zasadą poddaje reakcji czwartorzędowania najczęściej siarczanem dwumetylu (71, 72, 73, 74).

Z tej grupy barwników na skalę przemysłową jest wytwarzany Basic Red 22 nr 11055. Barwnik ten produkuje firma „Ciba Geigy” pod nazwą Maxilon Red BL, firma „Bayer” pod nazwą Astrazon Red F3BL, firma „Sandoz” pod nazwą Sandocryl Red 13-BLN. W ZPB „Boruta” S.A. jako Czerwień anilanowa BLN w formie proszku i płynu.

2.3. Barwniki kationowe utworzone przez protonowanie w środowisku kwaśnym

Barwnikiem należącym do tej grupy jest Basic Orange 11.



Zgodnie z definicją Bronsteda postać I jest kwasem, ponieważ może oddać proton z grupy amoniowej, tworząc inny barwnik sklasyfikowany jako Solvent Orange 4 (II). Tylko właściwości barwnika kationowego związane są z możliwościami barwienia włókna poliakrylonitrylowego (5). Zastosowanie tego typu barwników jest niewielkie.

3. Podsumowanie

Barwniki do farbowania modyfikowanych na kwaśno włókien poliakrylonitrylowych należą do grupy kationowych. Pod względem budowy należą do barwników o różnych rodzajach chromoforów. Barwniki te produkowane są na ogół w dwóch formach - proszku i płynu. Nie znalazły praktycznego zastosowania zarówno barwniki disazowe jak i barwniki posiadające w swej cząsteczce dwa lub więcej ładunki dodatnie. Wydaje się, że barwniki te mają dość duży ciężar cząsteczkowy i dość trudno wyczerpują z kąpeli farbiarskiej.

Koller i Motter (76) wykazali, że barwniki kationowe o małym ciężarze cząsteczkowym przenikają szybciej od innych barwników kationowych do miejsc aktywnych włókien poliakrylonitrylowych, dzięki dużej szybkości dyfuzji. Barwniki te nazywano barwnikami migrującymi. Firma Ciba-Geigy dysponuje wg danych zamieszczonych w C.I. t 9 z 1992 r. pięcioma barwnikami tego typu.

Lp	1/Nazwa barwnika	C.I.	Budowa wg C.I.	Współczynnik zgodności K	Trwałość na światło	Uwagi
1.	Maxilon Yellow M-49L	B. Yellow 87	Metinowy	3	7	
2.	Maxilon Yellow M-3RL	B. Yellow 91	Metinowy		6-7	
3.	Maxilon Red M-RL	B. Red 51	Azo	3	6-7	
4.	Maxilon Red M-49L	B. Red 109	Azo		6	
5.	Maxilon Blue M-29	B. Blue 124	Oksazynowy	3	4-5	
6.	Maxilon Blue M-9	B. Blue 151	Oksazynowy		5	

Barwniki przedstawione w tabeli o symbolu Maxilon M charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami migracyjnymi. Również ich prędkość dyfuzji w głąb włókna jest duża. Współczynniki zgodności K są doskona-

le dobrane tak, że stosowanie mieszanek nie stanowi problemu. Korzyści jakie wypływają ze stosowania tego typu barwników to:

- równe wybarwienia,
- dobre dopasowanie do środków hamujących - szczególnie zalecany jest Tinagal M-R,
- szybkie tworzenie potrzebnych odcieni,
- krótszy czas barwienia.
- poprawa stabilności kąpeli farbiarskiej.

Na podstawie danych literaturowych można stwierdzić, że burzliwy rozwój barwników kationowych następował w latach 1960-1980. W latach następnych ilość zgłoszonych patentów dość gwałtownie zmalała.

Zastosowanie kationowych barwników do barwienia akrylu

Ogólny mechanizm barwienia.

Charakterystyki jonowe włókien wełnianych, jedwabnych i poliamidowych w warunkach kąpeli barwiącej bardzo zależą od pH, przy jego spadku poniżej obojętnego, bardziej kwaśnego całkowity ładunek na cząsteczkach włókien staje się coraz bardziej dodatni, barwniki z przeciwnym ładunkiem mają wzrastającą substancyjność do tych włókien, zaś włókna akrylowe zawierają grupy dysocjacyjne, które w kąpeli farbiarskiej dają ujemne naładowane aniony włókien przyciągające kationy barwne lub bezbarwne, np. barwników zasadowych lub kationowych środków wyrównujących. Ogólny mechanizm barwienia dla akrylu odbywa się podobnie jak w innych rodzajach barwienia: przez stopniową sorbcję na powierzchni włókien, dyfuzji do włókna i utrwalenie lub zatrzymanie barwnika przez włókno.

W przypadku barwienia włókien akrylowych barwnikami kationowymi kilka czynników powoduje, że proces przebiega nieco inaczej: wg J. R. ASPLAND (75):

- sorbcja barwnika kationowego na powierzchni włókna może prawdopodobnie zachodzić szczególnie szybko, co jest wynikiem ujemnego potencjału powierzchni związanego z zanurzeniem

wszystkich włókien w wodzie i czasem określana jako potencjał zeta w konsekwencji oddziaływania sił Coulomba kationów barwnika do anionów włókna jest intensywniejsze. Bezpośrednie nasycenie powierzchni włókna zachodzi bardzo gwałtownie dopóki w kąpeli jest dostateczna ilość barwnika.

- dyfuzja z powierzchni: poniżej temp. szklenia (T_g), tj. poniżej 70-80°C dyfuzja barwnika do włókna jest wolna, chociaż większa niż potrzebna do ruchu w segmentach polimerów, a także wynikająca z silnego oddziaływania między anionami włókna, a kationami barwnika.

Za wyjątkiem barwienia przy zastosowaniu bardzo małej procentowości barwnika, dyfuzja zachodzi wtedy, gdy błonka barwnika nasyci powierzchnię włókna i osiągnie stałą koncentrację barwnika, stąd wczesny stopień wyciągania zależy od koncentracji barwnika pozostającego w kąpeli barwnej, w konsekwencji uzależniony jest od krotności kąpeli. Powyżej temp. szklenia stopień wyciągania przez akryl wzrasta bardzo gwałtownie i podwaja się co każde 2,5-3°C, podczas gdy dla poliestru i poliamidu przy barwieniu barwnikami zawieszinowymi i kwasowymi wzrasta odpowiednio co 5 i 10°C. Maksymalną ostrożność należy zachować powyżej temp. szklenia (70-80°C), aby przy gwałtownym wzroście stopnia wyciągania nie spowodować nierówności, jest to tym bardziej ważne, ponieważ większość barwników kationowych wyrównuje raczej słabo, chociaż niektóre nowe barwniki są o mniejszej substancyjności i ogólnie mniejszych cząsteczkach, których wyrównanie jest dużo lepsze.

Utrwalenie barwnika - praktycznie problemem dotyczącym utrwalenia wybarwienia jest w jaki sposób umieścić więcej barwnika na włóknie niż wynosi całkowita koncentracja anionów we włóknie.

Barwienie - podstawy barwienia akrylu można znaleźć opisane w wielu pozycjach literatury są od bardzo szerokich ogólnych do krótkich (3) i szczegółowych (6).

Proces barwienia jest wynikiem odpowiedniej kombinacji środków chemicznych i cyklu

barwienia, w którym są one związane z włóknem.

Bardzo ważnym procesem jest proces przygotowania, prania i bielenia. Słabe przygotowanie jest jednym z wielu powodów złej jakości wybarwienia.

Przygotowanie nie zawsze jest konieczne, ale pożądane i tu dyktuje ekonomia wybór procesu, najczęściej stosuje się kombinację amoniaku lub pirofosforanu sodowego 0,5 - 1% wagowych z niejonowym środkiem powierzchniowoczynnym przez 15- 30 min., a następnie gorące i zimne płukanie. Niekiedy wymagana jest duża biel lub czyste odcienie i można wtedy zastosować bielenie lub stosowanie rozjaśniaczy optycznych albo kombinację obu metod jednocześnie, przy czym trzeba zwrócić szczególną uwagę na równomierne rozłożenie rozjaśniacza optycznego. Obróbka po bieleniu szczególnie podchlorynem przez dodatek niewielkiej ilości bisulfitu lub tiosiarczanu do aparatu i kąpeli barwiącej jest ważna, gdyż niektóre z barwników kationowych są bardzo czułe na pozostałości podchlorynu.

Skład kąpeli barwiącej

Poza wcześniej wymienionymi środkami anty chlorowymi dodaje się do kąpeli środki sekwestrujące, zmiękczejące, kontrolujące pH, np. sól, środki wyrównujące.

Przyjęte jest, że kwas octowy stosowany przy rozpuszczaniu barwników zasadowych w połączeniu z octanem sodu może dać zbuforowaną kąpiel barwiącą w zakresie pH 4,5 - 5,5, który to zakres ogólnie jest stosowany.

Sole, jak np. siarczan sodu są stosowane jako ekonomiczny środek wyrównujący. Aniony siarczanowe konkurują z anionami barwnika w dościsłu do kationów włókna. Zalecany górny pułap stosowania bezwodnego siarczanu sodu wynosi 2,5 g/l. co odpowiada 10% wag przy krotności 40:1.

Środki opóźniające barwniki do anionowych włókien akrylowych są zwykle czwartorzędowymi związkami amonowymi, które mają dodatkowo naładowany atom azotu podstawiony czterema grupami, którymi mogą być grupy aromatyczne (benzoesowe) lub długie łańcuchy tłuszczowe.

Kationowe opóźniacze mają kilka zasadniczych funkcji: efektywnie osłaniają powierzchnię z potencjałem ujemnym będącą blisko powierzchni włókna, konkurując z barwnikami kationowymi najpierw przy ładunkach anionowych na powierzchni włókna, a następnie przy ujemnych łańcuchach we włóknie. Czynniki te mogą efektywnie zwalniać wyciąganie z kąpeli. Kationowe opóźniacze uważane są jako tradycyjne, gdyż są również opóźniacze o anionowym charakterze oddziałujące na cząsteczki mające mniejsze zastosowanie techniczne. Tradycyjna procedura barwienia polega na wprowadzeniu do kąpeli wszystkich środków chemicznych poza barwnikami, obrabia się 5 minut i dodaje się rozpuszczony barwnik. Temperaturę do 80°C podnosi się ok. 3°C/min., a od tego momentu tylko 1°C/min. do 95-100°C i kontynuuje się około 60-90 minut. Jeśli wymagana jest korekta barwna temperaturę obniża się powoli do 80°C przed dodaniem barwnika i ponownie prowadzi się normalny proces barwienia dla przedziału 80-100°C.

Po zakończeniu barwienia materiał jest powoli schładzany do ok. 50°C, dobrze wypłukany, prany 0,5-1% (środek niejonowy), płukany i ew. zmiękcza.

Są trzy parametry liczbowe barwienia, które użyte razem mogą pomóc farbiarzowi przy doborze barwników i tym samym dać dużą satysfakcję przy dobrym wybarwieniu.

Parametrami tymi są:

- stała K współczynnik - liczba od 1 do 5 (możliwe są stopnie 0,5), która jest wskaźnikiem z jaką szybkością barwnik kationowy barwi. Wyznaczone liczby K oznaczają producenci barwników wg określonej pięciostopniowej skali żółtej lub niebieskiej, gdzie 1 oznacza barwnik bardzo szybko wyciągający, a 5 bardzo powoli. Gdy barwimy mieszanką barwników dla otrzymania powtarzalnych odcieni należy używać barwniki o takiej samej lub bardzo podobnej stałej K.

- wartość nasycenia włókna S_F , którą bez wdawania się w szczegóły chemii fizycznej określamy jako procentowość czyste-

go Basic Green 4 (popularna Zielen maclichitowa krystaliczna) wymagana do nasycenia poszczególnych włókien (75) wartości nasycenia S_F mają normalnie zakres 1,0 do 4,5.

- współczynnik nasycenia barwnika „f” zdolność do wysycenia grup anionowych na włóknie, oparta jest na równoważnej masie aktywnych kationów barwnika i czystości produktu.

Dla każdego włókna akrylowego, wartość nasycenia włókna S_F jest równa procentowości każdego barwnika kationowego wymaganego do nasycenia włókna P_s pomnożonego przez współczynnik nasycenia dla barwnika

$$S_F = P_s \times f$$

Dla czystego C. I. Basic Green 4, f równa się 1.

Gdy znane jest S_F , P_s może być określone przez barwienie, a „f” może być obliczone.

Producenci włókien akrylowych znają wartość S_F swoich produktów i producenci barwników znają wartość „f” barwników. Wartości tego samego współczynnika „f” mogą być obliczone dla wielu kationowych środków wyrównujących. Przy każdym normalnym barwieniu, gdy nie ma pełnej ilości barwnika do nasycenia włókna, procentowość każdego poszczególnego barwnika i współczynnika dla barwienia f jest wskaźnikiem tej części całkowitej zdolności wchłaniania włókna S_F dającą optymalne wybarwienie.

Ta informacja ma dwie ważne konsekwencje:

- suma wszystkich pxf barwników w receptcie nie powinna przekraczać S_F ; możliwe jest obliczenie maksymalnej ilości kationowego środka wyrównującego, który może być użyty przed nasyceniem grup amoniowych we włóknie. Jeżeli np. p_1, p_2, p_3, p_4 są procentowościami barwników i retardera w receptce a f_1, f_2, f_3, f_4 są ich współczynnikami nasycenia, wtedy pożądana recepta jest opisana równaniem.

$$p_1 \times f_1 + p_2 \times f_2 + p_3 \times f_3 + P_R \times F_R = S_F$$

To równanie przedstawia doświadczalne barwienie, że jest mniej kationowy środek wyrównujący jest wymagany, im bardziej wzrosła procentowe wybarwień. Po osiągnięciu całkowitego nasycenia, barwnik będący w nadmiarze pozostaje w kąpeli. Może to spowodować pogorszenie odporności wybarwień szczególnie na tarcie, jak również może pogorszyć powtarzalność wybarwień.

Chłonność barwników kationowych odnosi się do określonego typu włókna poliakrylonitrylowego i przyjmowana jest za wartość stałą np. dla Anilany liczba S_F wynosi 2,8. Barwniki kationowe mają ważne miejsce na rynku barwników włókienniczych wg. danych Colour Index 92 znajduje się 224 produkty pod nazwą Basic Dyes, z których 79 ma opublikowaną budowę.

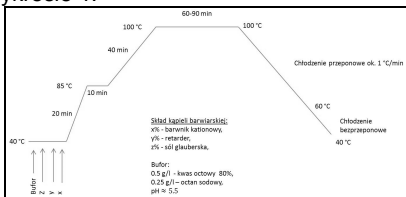
LITERATURA

- 1) W. Beckmann J. Soc. Dyers Colourist 1961/71 str. 616
- 2) Praca zbiorowa, Barwniki i barwienie włókien syntetycznych W-wa 1968 r. str. 54
- 3) J. Cegarra, J. Soc. Dyes Colourist 1971/87 str. 149
- 4) O. Glenz W. Beckmann, Mellind, Textilber 1857/38 296, 783, 1152
- 5) H. Zollinger, J. Soc. Dyes Colourist 1972/88 str. 447
- 6) H.P. Landerl D.R.Baer, Am Dyestuff Rep. 1965/54 str. 222
- 7) Pat. bryt. 785.988 C.A. 1958/52 str. 6801
- 8) Pat. belg. 629950 C.A. 1964/61 str. 14822
- 9) Praca rumuńska R.Z.Ch. 1984/20H, 204
- 10) Pat. NRD 279,475 C.A. 1991/114 str. 81217
- 11) Pat. RFN 1011396 C.A. 1960/54 str. 16855
- 12) Pat. bryt. 1,127,084 C.A. 1969/70 str. 12651
- 13) Pat. NRD C.A. 1991/114 str. 81216
- 14) Pat. bryt. 1047293 For. patex
- 15) Pat. polski 60820 Fot. patex
- 16) Pat. polski 60821 Fot. patex
- 17) Pat. bryt. 1,017,611 J.SDC 1966/82 str. 149
- 18) Pat. bryt. 1,016,371 Fot. patex
- 19) Pat. szwajc. 482,784 C.A. 1970/73 str. 26595
- 20) Pat. NRD 1940224 CA 1970/73 str. 57091
- 21) Pat. szwajc. 482,783 CA 1970/72 str. 78536
- 22) Pat. belg. 641,357 CA 1965/62 str. 16418
- 23) Pat. bryt. 1016515 JSDC 966/82 str. 149
- 24) Pat. USA 2716655 JSDC 1956/72 str. 392
- 25) Pat. franc. 2013,733 CA 1971/74 str. 32696
- 26) Pat. szwajc. 512,557 RZCh 1972/84 251
- 27) Pat. szwajc. 540,387 CA 1974/80 str. 49266
- 28) Pat. bryt. 807241 CA 1960/54 str. 1873
- 29) Pat. franc. 1503443 CA 1969/70 str. 48621
- 31) Pat. RFN 2338729 CA 1974/81 str. 65190
- 32) Pat. RFN 2,311,982 CA 1975/82 str. 32383
- 33) O. Fischer Ber 1877/10 str. 1625
- 34) O. Fischer Ber 1878/11 str. 950
- 35) Pat. RFN 2,928,466
- 36) Pat. RFN 3,842,014
- 37) K. Venkataraman tic Dyes 1971/W str. 176
- 38) Pat. Europ. 38,736
- 39) Pat. europ.
- 40) Pat. RFN 2,631,040
- 41) Brunner
- 42) Levkoev Bashikirowa str. 688
- 43) Pat. RFN 1949,293
- 44) Pat. RFN 2104377
- 45) Pat. RFN 2154246
- 46) H. Siegyrist
- 47) Pat. RFN 2135834
- 48) Pat. bryt. 1139395
49. Pat. japoński 13748(66)
- 50) Pat. RFN 3210596
- 51) Pat. szwajc. 350277
- 52) Pat. franc. 1565912
- 53) Pat. RFN 2054564
- 54) Pat. RFN 2452321
- 55) Pat. NRD 300440
- 56) Pat. RFN 2509622
- 57) Pat. RFN 2506444
- 58) Pat. RFN 2452321
- 59) Pat. ZSRR 1564168
- 60) Pat. europ. 399395
- 61) B. Stiepanow A.Czalych, Chemia i chemiczaskaja TECHNOLOGIA 1981/24 STR. 86
- 62) PAT. ZSRR 252932 CA 1971/75 STR. 22492
- 63) Maksimowa, Z. Prikl. Chimii 1988/61 str. 1420-23
- 64) Pat. rumuński 96021 RZCh 1985/19H str. 152
- 65) Pat. RFN 1943799 CA 1970/72 str. 121516
- 66) Pat. RFN 1,906,709 CA 1970/72 str. 122897
- 67) Pat. szwajc. 512,565 CA 1972/76 str. 142386
- 68) Pat. RFN 2,136,974 CA 1972/77 str. 7294
- 69) S. Huning Ann 1962/651 str. 73
- 70) Pat. NRD 60104 CA 1969/70 str. 48611
- 71) Pat. bryt. 791932 CA 1959/53 str. 1734
- 72) Pat. szwajc. 373,840 RZCh 1965/6H 188
- 73) Pat. NRD 208477 RZCh 1985/1H 217
- 74) Pat. NRD 208475 RZCh 1585/1H 218
- 75) Aspland JR Textile Chemist and Colourist Vol 25 N 06 1993 r.,
- 76) J.A. Koller Textilveredlung 1976/1 str. 3
- RZCh 1981/20H199
- CA 1991/114 str. 64262
- The Chemistry of Synthe-
- CA 1982/96 str. 70438
- CA 1982/97 str. 146219
- CA 1977/86 str. 122950
- Ber 1943/31 str. 612
- Z-Prikl. Chimii 1962/35
- CA 1971/74 str. 141522
- CA 1972/77 str. 151929
- CA 1973/79 str. 31869
- CA 1967/67 str. 12502
- CA 1973/78 str. 125837
- JSOC 1969/85 str. 212
- CA 1967/66 str. 19842
- RZCh 1984/15H 245
- CA 1961/55 str. 27377
- CA 1970/73 str. 110914
- Fot. Palex
- Fot. Palex
- CA 1993/118 str. 408244
- CA 1975/83 str. 207568
- CA 1976/85 str. 144698
- CA 1976/85 str. 48280
- CA 1991/114 str. 83892
- CA 1991/114 str. 124553

Będąc Młodą Stażystką...

Krystyna Chrzanowska

...w latach siedemdziesiątych ubiegłego wieku brałam udział w pierwszych próbach barwienia wyrobów odpasowanych z wysokopuszystej przędzy akrylowej COURTELLE Nm 32/2. Próby te prowadzone były pod nadzorem Wydziału Obróbki Chemicznej ówczesnego Zjednoczenia Przemysłu Dziewiarskiego w Zakładach Dziewiarskich "Olimpia". Barwienie odbywało się w aparatach łopatkowych "OVAL" z krotnością kąpieli 1:40, grzanych przeponowo bez możliwości precyzyjnej regulacji szybkości grzania i chłodzenia. Zalecany wówczas "podręcznikowo" sposób barwienia wyrobów z akrylu w takiej formie przedstawiono na wykresie 1:

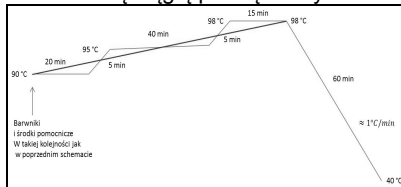


Wykres 1. Schemat barwienia włókien poliakrylonitrylowych metodą klasyczną

Łączny czas procesu wynosił więc około 3,5 godziny. Był zbyt długi dla delikatnego surowca, groził deformacją barwionych wyrobów i zniszczeniem ich "wysokopuszystości". W związku z tymi problemami pod koniec 1970 r. przeprowadzono w "Olimpii" próbę barwienia 100 kg wsadu według sugestii przedstawiciela f-my CIBA-GEIGY, co zrelacjonowałam z wyraźnym entuzjazmem w swoim „dzienniku wstępnego stażu pracy” (Informacja dla młodszych czytelników: „wstępny staż pracy” trwał rok w ramach umowy o pracę ze stażystą; po jego zakończeniu podpisywano umowę na czas nieokreślony, a nie „śmieciovą”).

...Przedstawiciel firmy CIBA-GEIGY zdemontował na Oddziale próbę barwienia anilany mieszaną barwników DEORLIN według schematu na wykresie 2. (na kolor seledyn-ciemny 2.5%), wyczerpanie kąpieli wyniosło ok. 90%. Uzyskane wybarwienie było równe i bez plam. Barwiono barwnikami wytypowanymi do barwienia trójkromatycz-

nego. Użyto Retardera A produkcji wymiennej firmy. Rzeczywisty wzrost temperatury, ze względu na brak dostatecznie czułego sterowania temperatury przebiegał jak zaznaczono linią ciągłą prostą na wykresie 2:



Wykres 2. Schemat barwienia włókien poliakrylonitrylowych wg. metody firmy CIBA-GEIGY

Tyle cytatów sprzed lat.

A teraz chociaż sam proces barwienia ciągle wymaga od kolorysty głębokiej wiedzy technologicznej, oferta barwników i środków pomocniczych w Europie praktycznie przestała istnieć, a producenci przędz na ogół nie rozpieszczają klientów informacjami o swojej ofercie. Profesjonalne aparaty bębnowe z precyzyjną regulacją temperatury, obrotów i krotności kąpieli mogą być ważnymi największymi sprzymierzeńcami w uzyskaniu dobrych rezultatów barwienia wyrobów gotowych z przędz akrylowych i modalnych.

Retarder to...

Środek kationoczynny hamujący zbyt szybkie wyczerpywanie barwników z kąpieli, grożące uzyskaniem nierównych wybarwień. Poprzez swoje powinowactwo do grup kwasnych włókien PAN stanowił on konkurencję dla barwników kationowych (był zwany "bezbarnym" barwnikiem). Podczas trwania procesu barwienia część zablokowanych grup kwasowych stopniowo się uwalnia i wiąże z barwnikiem. Ilość używanego retardera wyliczano ze wzoru:

$$R = \frac{S_{\text{max}} - S_{\text{sat}}}{0.3}$$

S_{max} – max wartość punktu nasycenia

S_{sat} – wartość nasycenia dla czułych barwników

W ważnej sprawie

Przegląd Techniczny

Tygodnik Poświęcony

Sprawom Techniki i Przemysłu

Tom LI, Nr 2.

Warszawa dnia 9 stycznia 1913 r.

Polska literatura piękna jest bardzo bogata. Każdy jej dział, a zwłaszcza powieść i dramat, liczy całe szeregi znakomych dzieł oryginalnych, a do tego prawie wszystkie wybitniejsze utwory literatury wszechświatowej istnieją w przekładach polskich. Nasza, literatura piękna zarówno pod względem ilości jak i jakości stoi niewątpliwie na poziomie literatury narodów przodujących. Obok tak wspaniałego rozkwitu beletrystyki uderza ubóstwo, panujące w innych działach piśmiennictwa. Literatura naukowa, popularno-naukowa, techniczna itd., słowem, te działy piśmiennictwa, które mają szerzyć wiedzę, budzić myśl ludzką z uśpienia, być orężem w walce o byt, są u nas nad wyraz ubogie, zwłaszcza w porównaniu z literaturami innych narodów (...).

Jeżeli pragniemy, aby i nadal mowa nasza stała w rzędzie głównych języków cywilizowanych świata, to musimy dbać o to, aby obok beletrystyki i inne działy piśmiennictwa były zasilane w stopniu dostatecznym. Jeżeli nie możemy się zdobyć na dzieła oryginalne, to należy wydawać przekłady dzieł obcych; głównie chodzić powinno o to, aby szeroki ogół polski znalazł całkowite zaspokojenie swych potrzeb duchowych w piśmiennictwie ojczystem.

Potrzeba ta staje się coraz bardziej palącą dzięki procesowi rozwojowemu, który odbywa kraj nasz wraz z całym światem cywilizowanym. Wybitnym rysem charakterystycznym owego procesu jest szybko wzrastająca złożoność stosunków społecznych, prawnych i ekonomicznych, jak również sposobów wytwarzania. Skutkiem tego nawet ludziom, zajmującym bardzo skromne stanowiska społeczne, coraz mniej wystarczają wiadomości, zaczerpnięte z tradycji lub z obcowania z otoczeniem. Dzisiaj książka

dla coraz głębszych warstw społecznych staje się przedmiotem pierwszej potrzeby. Potrzeba ta musi znaleźć zaspokojenie. Jeżeli nie stanie się to w języku ojczystym, to języki obce zajmą pole, pozostawione przez nas odłogiem.

Owa potrzeba występuje ze szczególną siłą wśród olbrzymich rzesz pracowników, które zatrudnia przemysł naszego kraju. Technika nowoczesna w coraz szerszym zakresie zastępuje mięśnie robotnicze mechanizmem, ale coraz większe wymagania stawia inteligencji pracownika. W przemyśle szybko zmniejsza się rola pracy fizycznej, a wzrasta znaczenie pracy umysłowej. Lecz zrozumienie, wielce złożonych nowoczesnych metod produkcji nie należy do rzeczy łatwych. Sama praktyka już tu nie wystarcza. Niezbędne są różnorodne szkoły zawodowe oraz obfita i wciąż odnawiana literatura techniczna, stopniowana pod względem poziomu odpowiednio do różnych stopni wykształcenia pracowników. Potrzeby te należy jak najrychlej zaspokoić. Wiążą się z tem nie tylko sprawy kulturalne i ekonomiczne, lecz także i narodowe.

T. T. W.

Od Redakcji (Przeglądu Technicznego)

Dowiadujemy się, że w ostatnim czasie zawiązała się spółka firmowo-komandytowa p.n. „Techniczne Towarzystwo Wydawnicze”, mająca na celu zaradzenie niektórym z wyżej poruszonych braków - również i *Przegląd Techniczny* starać się będzie zapełnić do pewnego stopnia lukę, istniejącą w literaturze technicznej, wydając przy piśmie, jako bezpłatny dodatek, „Biblioteki; techniczno-przemysłową”, o której szczegółowszą zapowiedź znajdą czytelnicy w jednym z najbliższych numerów.

* * *

Fragmety przemówienia Władysława Lepparda podczas inauguracyjnego posiedzenia Polskiego Towarzystwa Chemicznego 1 listopada 1919 r. (Roczniki Chemii, 1921)

(...) Potrzebę i znaczenie nauk rozumieliśmy oddawna, ale zaborcy ziemi naszej, pilnie strzegli, aby usiłowania te nasze paraliżować i unicestwiać. W tych też warunkach nauka polska cudem prawie mogła istnieć i dawać światu znaki swego życia. A jednak żyła! W epoce najenergiczniejszego tępienia naszej kultury i oświaty, chemja nasza miała Śniadeckich, Walterów, Natansonów, Nenckich, Kostaneckich, Radziszewskich, Wróblewskich, Olszewskich, a w ostatnich czasach na firmamencie wszechświatowym zabłysła taka pierwszorzędna gwiazda naukowa, jak p. Curie-Skłodowska. Jeżeli też dotąd umieliśmy się uchronić od potopu i zniszczenia i utrzymać na powierzchni współczesnej wiedzy, to dzisiaj możemy już słusnie przypuszczać, że zachowamy nie tylko nasz byt polityczny, ale i na polu nauki zajmiemy stanowisko godne narodu cywilizowanego (...).

(...) Cały system wykształcenia w Królestwie został zrusyfikowany. Toż samo, już wcześniej, stało w Poznańskim, gdzie całe wykształcenie zostało zgermanizowane. W jednej tylko Galicji, w Krakowie, wykładano w Uniwersytecie po polsku, a we Lwowie następowała dopiero powolna zamiana wyższego wykształcenia niemieckiego na polskie. W tej to epoce, inteligencja nasza w Królestwie postanowiła gorąco bronić języka, kultury i nauki polskiej (...).

(...) My jako chemicy znaleźliśmy się wtedy w trudniejszym jeszcze położeniu, niezwykle bowiem rozkwit nauk ścisłych w owej epoce, pobudzał całe szeregi młodzieży naszej do wędrówki do Niemiec, Belgii, Szwajcarii. Wybitniejsi pozostawali tam często na rozmaitych stanowiskach, a ci co wracali, szczególnie z Zachodu do kraju, przejęci byli niezwykle szacunkiem dla tamtejszej wiedzy i kultury, a mało zwykle wiedzieli o pracach swych poprzedników. Działalność Komisji edukacyjnej, Towarzystwa przyjaciół

nauk, usiłowania patriotów poznańskich i reformy Wielopolskiego, mało były im znane. Wiedzieli wszyscy coś o Galicji i często z lekceważeniem się o tem odzywali.

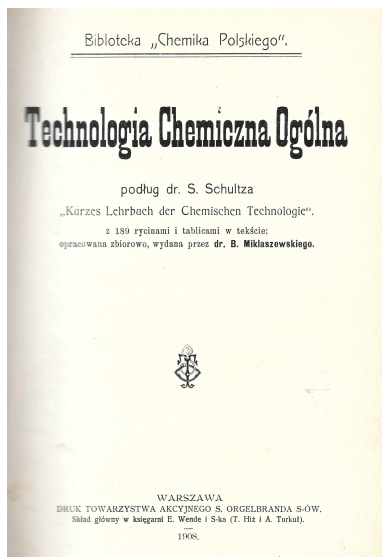
W tych też warunkach, powoli przywykaliśmy do tego, że przy rozprawach o rzeczach ścisłych, używano nomenklatury zagranicznej, a najwybitniejsi zaś z kolegów naszych ogłaszali prace swoje naukowe tylko w obcych językach. Na polu chemii objaw ten był bardzo zwykły, tembardziej, że dawne podręczniki polskie były już przestarzałe, pism fachowych prawie nie mieliśmy, a i słownictwo chemiczne różne było w każdej prawie dzielnicy Polski (...).

(...) Co się tyczy powstania pisma chemicznego, to myśleliśmy już o tem dawno, ale z braku środków chcieliśmy wydawać najprzód Kalendarz, chemiczny Polski, albo rodzaj chemicznego Vademecum. W końcu 1900 r. przy panującym wówczas ożywieniu przemysłowym udało nam się jednak zebrać trochę środków od początku też 1901 r. zaczął wychodzić „Chemik Polski”. Rozumie się, że redaktorem tego pisma obrano wówczas jednogłośnie Br. Znatowicza, a wydawcą urzędowym został Szan. nasz kolega Józef Leski. Wydali oni 6 pierwszych roczników tego pisma, przy szczególnym współudziale pp. Jana Bieleckiego i Kaz. Jabczyńskiego. Od r. 1907 redakcja tego czasopisma przeszła w ręce p. Bolesława Miklaszewskiego, a dwa ostatnie zeszyty za r. 1917 i 1918, wydali pp. Tad. Miłobędzki i Ed. Bekier. Jest to pismo skromne i wiele można by mu zarzucić, ale patrząc dzisiaj na te 17 roczników, jakie zostały już wydane, widzimy ile tam jednak pomieszczono rzeczy pięknych, ważnych i pożytecznych, a obok tego i prac kolegów, często zupełnie poprzednio nieznanych (...)

=====

Książka *Technologia Chemiczna Ogólna*, opracowana zbiorowo, wydana przez dr. Bolesława Miklaszewskiego w 1908 r., wypełniała wówczas, w pewnym stopniu, lukę w literaturze techniczno-przemysłowej w języku polskim z zakresu chemicznej obróbki włókien. Z tej książki wybrano rozdział, w którym są opisane, stosowane przeszło sto lat temu, technologie związane z dziedziami kolorystyki – w szerokim znaczeniu tego słowa. W rubryce „Było to dawno” Informatora Chemika Kolorysty, będziemy je publikować, by przedstawić wiedzę sprzed wieku – chroniąc ją od zapomnienia – co jednocześnie pozwala docenić postęp w dziedzinie wykończalnictwa..

Włodzimierz Dominikowski



Przedmowa

Brak zupełny podręcznika technologii chemicznej dla szkół technicznych skłonił redakcję „Chemika Polskiego” do podjęcia podobnego wydawnictwa. Pracę tę wziął na siebie p. K. Jabłczyński już w roku 1904 i w znacznym stopniu zorganizował. Druk rozpoczęto w tym czasie. Nie było jednak wielu rękopisów, nie były one całkowicie opracowane. Niżej podpisany objąwszy te puściznę, rękopisy dokompletował i wydał. Poszczególne artykuły opracowane zostały przez pp.: K. Jabłczyńskiego - woda, elektrolyza; K. Łubkowskiego - paliwo, Dr. St. Bartoszewicza - nafta, Świącickiego - metalurgia, żelazo; K. Kosiorowskiego - metale prócz miedzi; B. Miklaszewskiego - miedź; Lesińskiego - szkło; L. Kossakowskiego - ceramika; J. Wekszteina - zaprawy; B. Zatorskiego - wielki przemysł chemiczny; J. Dregea - tłuszcze, żywice; St. Górskiego - olejki eteryczne; Cz. Świerczewskiego - sucha destylacja; H. Majmona - preparaty; Dr. L. Nowakowskiego - cukrownictwo; C. Boczkowskiego - piwowarstwo, drożdżarstwo, etc.; T. Markowskiego - fariarstwo, drukarstwo; Dr. A. J. Goldsoba - barwniki; Przetaczyń-

skiego - papiernictwo. Oddając książkę tę do użytku, chcemy zaznaczyć, że dołożyliśmy wszelkich starań, aby wybrać tylko te zwroty i terminy, które nie rażąc ucha odpowiadają duchowi języka, używane są zdawna w życiu praktycznym lub u dawnych autorów polskich.

Dr. B. Miklaszewski

Włókna

Włókna, stosowane do wyrobu tkanin, pochodzą niemal wyłącznie z państwa roślinnego lub zwierzęcego. — Włókna roślinne składają się z celulozy (błonnika) ($C_6H_{10}O_5$) lub jej pochodnych, spalają się bardzo łatwo, bez wydzielania odoru i pozostawiają mało popiołu; natomiast zwierzęce zawierają prócz węgla, wodoru i tlenu jeszcze azot i nieco siarki; podczas palenia wydzielają charakterystyczny zapach spalanych włosów, pozostawiając ciemne kulki popiołu. Różnem jest także zachowanie się ich względem kwasów i alkaliów. Włókna zwierzęce jak np.: wełna, jedwab rozpuszczają się łatwo w alkaliach, znosząc działanie kwasów bardzo odpornie; gdy włókna roślinne od kwasów kruszeją, a od alkaliów zmieniają tylko nieco swoje fizyczne własności.

Włókna roślinne. Najważniejszymi przedstawicielami włókien roślinnych są: bawełna, len i juta, zwierzęcych wełna i jedwab.

Bawełna jest to puszek, okrywający nasiona roślin i gatunku *Gossypium*, należącego do rodziny malwowych. Składa się ono z włosków różnej grubości od 0.01-0.35 mm. i 2.5-6.5 ctm. długości.



Widok włókna bawełny

Badana pod mikroskopem przedstawia spłaszczoną, lekko spiralnie zwinętą komórkę z pustym wewnątrz kanałem (lumen); prócz wewnętrznej ścianki (cuticula), zawierający trochę tłuszczów, barwnika i ciał azotowych, składa się z czystej celulozy (blonnika). Kwasy nieorganiczne rozcieńczone, a także organiczne (winny, szczawiowy) w wyższej temperaturze przeistaczają ją w hydrocelulozę i czynią kruchą po wysuszeniu; kwas azotowy utlenia bawełnę i tworzy oksycelulozę; podobny skutek wywiera rozcieńczony roztwór chlorku bielącego przez dłuższe działanie lub w stężeniu powyżej 4% Be. Kwas siarkowy stężony daje amyloid, na której to własności oparta jest fabrykacja papieru pergaminowego. Słabe roztwory wodzianu sodu w dostępie powietrza podczas gotowania osłabiają włókno; stężone, szczególnie na zimno, rozpuszczają kuticulę; włókno kurczy się, pęcznieje, traci lumen (światło) i wymyte w stanie napiętym nabiera połysku, mocy i większego powinowactwa do barwników; na powyższej własności bawełny polega t. zw. merceryzacja. Bawełna napojona mocnym ługiem pod działaniem dwusiarczku węgla przechodzi w żółty gęsty płyn: viskozę, rozpuszczalną w wodzie. Przez gotowanie traci ona CS₂ i przechodzi w wiskoid, hydrat-celulozy. Prócz tego rozpuszczalniki znane są jeszcze 50% roztwór chlorku cynku, stężony kwas solny, zmieszany z połową swej wagi chlorku cynku, amoniakalny roztwór tlenu miedzi (odczynniki Schweitzera) i bezwodnik octowy. Nie są to jednak rzeczywiste rozpuszczalniki, gdyż po ich oddaleniu otrzymuje się celulozę w postaci hydrocelulozy. Dla farbowania ważnym jest lumen, w którym bawełna zatrzymuje roztwory barwiące. Włókno niedojrzałe, nie zawierające lumenu, farbuje się bardzo trudno i zwie się martwym.

Ogólna produkcja bawełny według bostońskiego Textile World wynosi 14 500.000 bel, z czego większość, bo 10.768.000 dostarczą południowe stany północnej Ameryki, Indye 2.300.000, Egipt 860.000. Państwo rosyjskie posiada w Bucharze, Samarkandzie, a także na Kaukazie własne plantacje, które dają jednak gorsze tylko gatunki. Naj-

lepsze są: amerykańska Sea Island i egipska Mako, o włóknie długim, cienkim, błyszczącym.

Len jest włóknem łyka rośliny *Linum usitatissimum*. Włókno składa się z komórek 2-4 ctm. długich, a 0.0069 do 0.0241 mm. grubych i dochodzi od 20 do 140 ctm. długości. Dla oddzielenia łyka, po ścięciu dojrzałej rośliny i oberwaniu nasion, łodygi poddaje się procesowi gnicia, zanurzwszy je wiązkami do stojącej wody. Części drzewne w tej operacji kruszeją, a następnie zostają usuwane przez bicie, czesanie i t. p. operacje.



Widok włókna lnu

Pod względem chemicznym len składa się z celulozy, z dodatkiem kwasów pektynowych, tłuszczów i barwników, które się usuwa przez bielenie. Ponieważ len jest także celulozą, zachowuje się także względem odczynników podobnie do bawełny, lecz trudniej się bieli i farbuje. Pod mikroskopem włókno lnu przedstawia się w postaci szeregu cylindrycznych, błyszczących komórek poprzecinanych w poprzek, z minimalnym lub żadnym wewnętrznym kanałem; końce włókien często są spiczaste. Uprawą lnu najwięcej zajmują się w Irlandyi, Belgii, Holandyi i państwie Rosyjskiem.

Juta jest włóknem łyka roślin *Corchorus capsularis* i *olitaris* (Tilacea) pochodzi z Indyi. Różni się od poprzednich swym składem chemicznym: jest to bastoza, związek celulozy z związkami pokrewnymi do garbnika, skutkiem czego zachowuje się od

innych włókien odmiennie np.: farbuje się wprost barwnikami zasadowymi, a chlor nie działa. Siarczan aniliny w obecności wolnego kwasu siarkowego zabarwia ją na żółto. Z innych włókien roślinnych ważniejsze są konopie (*Canabis sativa*); zachowuje się podobnie do lnu; lecz nowozelandzki (*Phormium tenax*), włókno liści; konopie Manili, a włókno Rami, pokrzywa chińska i t. p. Większość z nich pomimo dodatnich własności fizycznych z powodu technicznych trudności oddzielania włókna ma małe zastosowanie lub służy prawie wyłącznie do fabrykacji lin.

Włókna zwierzęce. Najważniejszym przedstawicielem włókna zwierzęcego jest **welna owcza**, której zastosowanie do wyrobu tkanin znane już było czymianom. Składa się ona z kędzierzawych włosów 0.014-0.06 mm. grubości, a 4-32 cm. długości, białych lub słabo zabarwionych, za leżnie od gatunku owiec i zależnie od miejsca z którego jest zestrzyżoną.



Widok włókna wełny

Najlepsza wełna znajduje się nad łopatkami; najgorsza na nogach i brzuchu. Zależnie od długości i formy skręcenia dzieli się wełna na czesankową (Kamgarn) i gremplową (Streichgarn). Dla pierwszej wymagalna jest długość i elastyczność włosa, dla drugiej jej falistość i zdolność do zbijania się. Własność ta spowodowana jest budową włosa, który ma powierzchnię (epitel) w postaci łusek, ułożonych na podobieństwo dachówek. Podczas gotowania i mechanicznego działania w t. zw. foluszu (Walke) zaczepiają się łuski jednego włosa o łuski drugiego i dają zbitą, trudną do rozdzielenia włosek tkaninę. Najwięcej i najlepszej wełny dostarczają

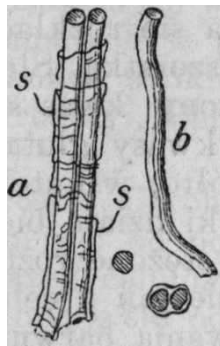
nam hodowle owiec w Australii, dalej w Ameryce południowej i Afryce. Nasza, a także rosyjska wełna jest w gorszym gatunku i nadaje się głównie do gremplowania. Surowa wełna zawiera dużo tłuszczów z potu owiec, kurzu i innych zanieczyszczeń, które się usuwa przez pranie w roztworze mydła. Czysta wełna pod względem chemicznym składa się z substancji rogowej, zwanej keratyną, zawierającej C, H, O, N i S. Siarkę można usunąć z pomocą mleka wapiennego. Podczas spalania wełna topi się, wydzielając woń spalonego włosa i pozostawiając jakby stopioną kulkę popiołu. Po ogrzaniu powyżej 100° zaczyna się rozkładać, w 200° rozkłada całkowicie. Gotowana w wodzie staje się szorstką. Słabe kwasy w temperaturze wyższej nie zmieniają wełny; stężony kwas siarkowy rozkłada wełnę, dając NH_3 , H_2S , leucynę, tyrazynę, kwasy glutaminowy i asparaginowy. Kwas azotowy zabarwia wełnę na żółto, wskutek utworzenia się kwasu ksanto-proteinowego. Dwutlenek siarki działa bieląco. Ługi żrące rozpuszczają wełnę, dając amoniak; bardzo stężone roztwory podczas krótkiego oddziaływania zachowują się podobnie jak z celulozą, wzmacniając włókno i powiększając własności przyjmowania barwników. Węglan sodu lub potasu czynią wełnę szorstką, dla tego też do prania używa się głównie mydło, ciało dla wełny nieszkodliwe. Chlorek bielący w słabych roztworach czyni wełnę szorstką, a podczas gotowania rozkłada ją, wydzielając azot. Wełna może pochłonąć około 30% swej wagi chloru, rozkłada się jednak; krótkie działanie słabego roztworu chloru lub bromu nadaje wełnie połysk, na czym się opiera wytwarzanie t. zw. wełny jedwabistej (Seidenwolle).

Sztuczna wełna wyrabia się ze starych wełnianych lub półwełnianych galganów przez napawanie ich rozcieńczonymi roztworami H_2SO_4 , HCl , AlCl_3 lub MgCl_2 i następne suszenie w 10-120°. Wełna zostaje nienaruszoną, domieszki roślinne kruszeją i przez trzepanie mechaniczne zostają usuwane. Powyższy sposób oddzielania włókien roślinnych od zwierzęcych zwie się karbonizacją. Zależnie, czy galgany składały się

z wełny filcowanej lub nie, otrzymuje się sztuczną wełnę zwaną Mungo lub Shoddy.

Jedwab. Najszlachetniejszym znanym nam włóknem jest jedwab, przędza/liszki jedwabnika *Bombyx mori*, znany chińczykom na 300 lat przed Nar. Chr. Obecnie hodowla jedwabnika uprawiana jest prócz w Chinach także we Włoszech, Francji, Japonii, Indach oraz w drobnej mierze na Kaukazie. Z jajek zniesionych przez samiczkę (około 400 sztuk) po 8-10 dniach wychodzą liszki, który przez przeciąg 30-32 dni 4 razy zmieniają skórę i odżywiają się liśćmi drzewa morwowego (*Morus alba*). Podczas przemiany w gąsienicę liszka wydziela z dwóch gruczołków przy głowce 2 nitki lepkiego płynu, łączące się w jedną nić podwójną, którą się liszka obwija. Nitki owe to jedwab. Całość okrywająca gąsienicę zwie się oprzędem, kokonem. Oprzędy składają się z trzech pokładów, z których środkowy dostarcza najdelikatniejszego jedwabiu. Dla otrzymania jedwabiu gąsienice zabijane są w oprzędzie za pomocą gorąca w dziesięć dni po zasklepieniu się, poczem oprzędy dla uwolnienia ich od kleju, spajającego włókna jedwabiu, wrzucane są do wody wrzącej i bite pręcikami dla uwolnienia ich od zewnętrznej powłoki. Następnie wyszukują końca włókien z kilku oprzędów i z nich razem po 5-7 włókien rozwijają, poczem je czeszą i dostarczają do handlu. Kilka nitek złączonych daje surowy jedwab grege; tych zaś kilka razem skręconych daje mocniejszą tramę. Odpadki jedwabiu dają po sprzedaniu t. zw. floret i chappe jedwab. Prócz jedwabnika *boinbyx mori* znane są inne jeszcze gatunki motyli, dających jedwab grubszy, mocniejszy i żywiących się odmiennie jak np. *Bombyx mylitta* karmiący się liśćmi dębowemi. Żyją one dziko, bardzo trudno dają się hodować i wytwarzają jedwab zabarwiony, trudno ulegający procesowi bielenia.

Nitka jedwabiu jest cylindryczna, gładka, lśniąca, bardzo elastyczna i mocna; podczas zaginania szeleści. Grubość nitki 0.0045-0,021 mm. długość dochodzi 1000 metrów i więcej.



Widok włókna jedwabiu

Składa się ona z części wewnętrznej, odporniejszej, właściwej dla jedwabiu t. zw. fibroiny $C_{16}H_{23}N_6O_6$ oraz zewnętrznej kleistej, rozpuszczalnej w mydle i przez nie oddzielanej t. zw. Serycy $C_{15}H_{26}N_5O_8$. Jedwab zawiera zwykle 10-12 % wody higroskopijnej; może jednak zawierać jej daleko więcej; wskutek czego przy sprzedaży podlega badaniu w specjalnych zakładach zajmujących się oznaczaniem wody i badaniem własności jedwabiu. Pod względem chemicznym jedwab zachowuje się podobnie jak wełna: nie znosi alkaliów, nawet węglanów; względem kwasów jest nieco mniej odporny, niż wełna i ma własność przyłączania wielu ciał, jak: alkoholu, kwasu octowego, cukru, tanniny. Mydło rozpuszcza serycynę, pozostawiając fibroinę nienaruszoną.

Naśladownictwem jedwabiu jest t. zw. jedwab sztuczny; składa się on z denitrowanej nitrocelulozy, celulozy lub żelatyny, strąconej aldehydem mrówkowym. Najdawniejszy z nich, jedwab Chardonneta, otrzymuje się przez przeciskanie roztworu nitrocelulozy w alkoholu i eterze czyli t. zw. kolodyum pod ciśnieniem 40-50 atmosfer przez otwórki o przekroju 0,08-0,1 mm. W zetknięciu z przepływającym ciepłym powietrzem alkohol i eter ulatniają się, pozostawiając cienkie niteczki, nitrocelulozy, których kilkanaście razem skręconych, daje dość mocną, błyszczącą nić. Dla pozbawienia własności zapalnych nici nitrocelulozy poddaje się działaniu siarczku amonu, przyczem grupy nitrowe podlegają rozkładowi. Sztuczny jedwab z roztworów celulozy a także

z żelatyny otrzymuje się w sposób podobny przez przepuszczanie płynu pod ciśnieniem przez otworki o małej średnicy i strącanie substancji za pomocą odpowiednich roztworów np. przy użyciu roztworu celulozy w amoniakalnym tlenku miedzi przez rozcieńczony kwas octowy, przy użyciu roztworu żelatyny przez aldehyd mrówkowy łączący się z żelatyną na związek w wodzie już nierozpuszczalny. Jedwab sztuczny farbuje się dość łatwo, dając żywe kolory. Jest on dwa razy słabszy od naturalnego; szczególnie w stanie wilgotnym jest bardzo słaby, co utrudnia mechaniczne z nim operacje farbowania.

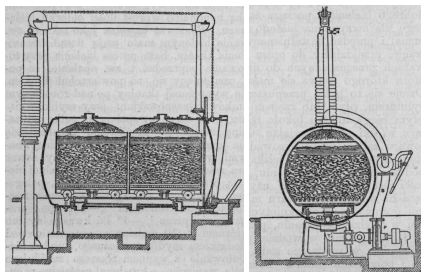
Bielenie

Wspominaliśmy, że włókna używane do wyrobu tkanin, prócz zasadniczych substancji, jak celuloza, keratyna lub fibroina zawierają tłuszcze, żywice, barwniki, kurz etc., do nich przybývają jeszcze domieszki ułatwiające przetworzenie (oleje) lub tkanie t. zw. szlichta (krochmal z dodatkiem tłuszczów i soli mineralnych, które chronią osnowę od rwania się). Wszystkie te zanieczyszczenia muszą być usunięte, gdy ma być otrzymany towar biały, drukowany i jasno farbowany; przy ciasných wyfarbowaniach używany jest często towar nieczyszczony. Ten proces uszlachetniający tkaninę zwie się bieleniem. Dawniej polegało ono głównie na utlenianiu wilgotnego towaru na powietrzu pod działaniem światła słonecznego. Rozkładano zatem tkaniny na łąkach, skrapiano wodą i pozostawiano przez kilka tygodni, póki ozon powietrza, a także woda utleniona nie zniszczyły barwników i innych zanieczyszczeń. Metodę tą stosuje się dotąd jeszcze w przemyśle domowym ludu, a także częściej przy badaniu lnu; wielki przemysł zastąpił ją przedszem działaniem chlorku bielącego. Stosuje się on jednak tylko do włókien roślinnych. Wełnę i jedwab bieli się dwutlenkiem siarki, wodą utlenioną lub nadtlenkiem sodu.

Bielenie bawełny polega nie tylko na niszczeniu jej barwników, ale i na usuwaniu tłuszczów, krochmalu i innych zanieczysz-

czeń. Odbýwa się ono za pomocą gotowania w roztworach alkaliów zmydlających tłuszcze, niszczących pewną część barwników i przeistaczających wiele z zanieczyszczeń w stan rozpuszczalny. Dokładne wygotowanie jest podstawą dobrego bielenia i pociąga za sobą minimalne wprost ilości chlorku bielącego dla otrzymania białego towaru. Ponieważ bawełna jako taka (t. zw. luźna) i przędza bawełniana w stanie białym ma dotąd zastosowanie, przejdziemy do opisu bielenia tkanin. Sam proces bielenia przy towarach przeznaczonych do drukowania poprzedza t. zw. opalanie, za pomocą którego usuwa się meszek, znajdujący się na powierzchni włókien. Dzieje się to przez przepuszczenie wyprężonej tkaniny po nad rozpalonym cylindrem, płytą lub rzędem palników burzenowskich: przy szybkim ciągłym biegu towaru (około 60 mm. na 1 sekundę) spalają się tylko wystające włoski, pozostawiając tkaninę nietkniętą. Możliwemu zapaleniu się towaru zapobiega przeprowadzenie przez skrzynkę pełną pary wodnej i następnie między dwoma ścisakowymi wałkami. Tak przygotowany towar poddaje się dopiero bieleniu, które zależnie od gatunku i wymagalnej białości jest rozmaitem. W użyciu są przeważnie 2 metody: starsza, polegająca na napawianiu towaru mlekiem wapiennym (4-7% CaO), kilkodzinnemu gotowaniu w zamkniętych kotłach pod ciśnieniem $\frac{3}{4}$ - $1\frac{1}{2}$ atm., praniu w wodzie, kwaszeniu, przepuszczaniu przez $\frac{1}{2}$ - 1° Be kwas solny lub 2° H₂SO₄, praniu w wodzie, powtórnem 8-10 godzinnem gotowaniu pod ciśnieniem w roztworze sody z dodatkiem mydła żywicznego, lub bez niego i ponownem praniu. Przez gotowanie z wapnem tłuszcze znajdujące się w tkaninie przechodzą w mydła wapienne, a krochmal częściowo w cukier; kwaszenie dopełnia je, usuwa części nieorganiczne i tworzy z mydeł wolne kwasy tłuszczowe, które przy następnem gotowaniu z sodą zmydlają się całkowicie i wypierają. W ostatnich czasach ze względów ekonomicznych szersze zastosowanie znajduje jednorazowe gotowanie z ługiem sodowym, poprzedzone kwaszeniem lub przepuszczeniem przez wodę następne leżenie, w celu rozmiękczenia

szlichty i łatwiejszego jej usunięcia podczas gotowania. Aparaty używane do prania, kwaszenia, chlorowania są to t. zw. clapót. Samo gotowanie odbywa się w kotłach najrozmaitszych systemów, z których każdy ma swe wady i zalety. Z najwięcej obecnie używanych są: bielnik Mathera i Platta, kocioł leżący, do którego po szynach wsuwa się wózek napełniony zmoczonym w ługu towarem; kocioł zamyka się hermetycznie i za pomocą pompy odśrodkowej oblewa towar gorącym roztworem ługu, ssąc go z powrotem u spodu. Kocioł ten pracuje intensywnie, gdyż nie traci się czasu na nakładanie towaru, podczas gotowania przygotowuje się następny wózek. W kotły stojące z pompą odśrodkową i kotłem rurkowym dla ogrzania ługu bez rozcieńczania go wodą kondensacyjną z pary, zaopatrzone są systemy Thies-Herzig, Gebauer, alzakckiej fabryki, etc.; pierwszy z nich posiada jeszcze zapasowe kotły połączone z bielnikiem, służące dla wytworzenia próżni i usunięcia w ten sposób powietrza, oddziaływającego bardzo szkodliwie na celulozę. Bielenie tkaniny w paśmie skręconem nie czyni jej szkody przy lekkich towarach; przy większej wadze i grubości tkanina nabiera fałd, z trudnością daje się wygotować równomiernie. Dla uniknięcia tych niedogodności powstało w ostatnich latach kilka przyrządów do gotowania rozpostartego towaru, jak: Endlera i Wettera, Tagliani i Rigamonti, Mather Platta, Jacąsóna i Mutanda.^{1 2)} Pierwszy odznacza się wielką prostotą, bo polega na działaniu pary w zamkniętej hydraulicznie żelaznej skrzyni na napojony dość mocnym roztworem ługu 6° Be towar, wiszący w fałdach na rolkach, znajdujących się w wolnym ruchu postępowym.



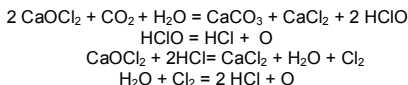
Kotły warzelne do tkanin

Tagliani-Rigamonti³⁾ zbudowali rodzaj skrzyni z koszem, przedzielonym na pół. Towar przez ten siup ługu, tworzący hydrauliczne zamknięcie skrzyni, wchodzi do jednej części kosza, przechodzi dołem do drugiej, skąd przez tenże siup ługu wychodzi na zewnątrz. Pompa oblewa kosz z towarem gorącym ługiem, ssąc go z powrotem u spodu. Mather Platta nawijają towar na dwururkową rolce żelaznej, wsuwają go na wózek po szynach do odpowiednio małego kociołka i gotują, przepuszczając ług na towar. Bielnik Mutandas y Rovira składa się z żelaznej skrzyni, podzielonej na części hydraulicznie zamknięte i, dzięki różnicy poziomu płynu przy tychże, działanie ługu na towar odbywa pod ciśnieniem. Tak np. różnica 5 metrowa w pierwszej części daje ciśnienie około 1/2 atm., taż sama różnica daje już w drugiej części 1 atm. etc. Pierwsze cztery zamknięcia hydrauliczne (przy wejściu towaru) stanowi ług odpowiedniego stężenia, 4 ostatnie woda. Świeży ług wprowadza się do *d*, skąd przechodzi w odwrotnym kierunku do biegu towaru do innych przedziałów; tenże bieg ma wodę, wprowadzoną do *l*. Daje to możliwość większego wyzyskania ługu i dokładniejszego wygotowania towaru. Aparaty powyższe do gotowania towaru bez ciśnienia lub jak ostatni przy niewielkim ciśnieniu oddają dobre i szybkie usługi dla towarów przeznaczonych do drukowania lub farbowania. Dla białych towarów nie przedstawiają wartości, ponieważ wygotowanie towaru niezupełnie jest dokładne. Po wygotowaniu towaru, przepłukaniu zaraz w kotle i wypraniu na pralnicy, przepuszcza się tkaninę na pralnicę przez $\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{2}$ ° Be roztwór chlorku

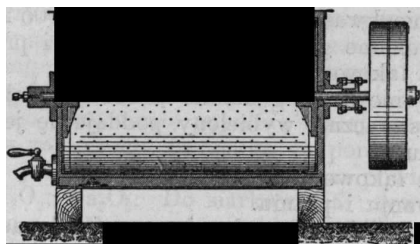
1) Patrz: rys. w Chemiku polskim N^o 12 rok II.

2) Patrz: rys. w N^o 12 tom. II. Chemik polski.

bielącego i układu do skrzyń lub dołów cementowanych dla dania czasu działania chlorkowi. Obecność dwutlenku węgla w powietrzu przyspiesza je podług następujących reakcji:



Przyrządzanie roztworu chlorku bielącego wskutek trudnej rozpuszczalności jego w wodzie odbywa się w specjalnym dziurkowanym bębnie, obracającym się poziomo około osi. Po umieleniu, spuszcza się do basenu

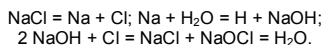


Bielenie w szerokości

cementowego, gdzie rozcieńczony wodą i wymieszany służy do użytku po odstaniu. Daleko lepszym środkiem bielącym jest podchloryn sodu NaOCl , otrzymany z CaOCl_2 przez strącenie wapna sodą



lub elektrolitycznie z roztworu soli kuchennej przez przepuszczenie prądu elektrycznego:



Do otrzymania tą metodą podchlorynu sodu używa się 10% roztwór soli kuchennej, a rozkład odbywa się w elektrolizatorach różnych systemów, jak Grebauera, Vogel-sanga, etc. Podchloryn sodu oddziałuje na celulozę mniej szkodliwie niż bielący chlorek wapnia, wskutek swej łatwej rozpuszczalności działa równomierniej i niewymaga prawie kwaszenia z czasem zapewne całkowicie

wyruguje chlorek bielący. Po chlorowaniu i wypłukaniu poddaje się teraz kwaszeniu kwasem solnym lub siarkowym ($\frac{1}{2} \text{ } ^0\text{Be}$). W systemie bielenia Thiesa odbywa się ta operacja w specjalnej zamkniętej skrzyni, napelnionej parą, w temperaturze 50-60 °R, co pozwala stosować słaby kwas i powiększa działanie. Po wykwaszeniu i wypraniu wyciska się towar na t. zw. maglu wodnym i suszy.

Towar gładki przeznaczony do drukowania podlega jeszcze zestrzyżeniu puszką na powierzchni na t. zw. postrzygarkach, w których, przechodząc nad wałkiem szybko chodzącym ze spiralnie ułożonymi nożami i płaskim nożem poziomym, zestrzyga się podobnie jak nożycami.

Bielenie lnu jest procesem więcej skomplikowanym wskutek większej zawartości zanieczyszczeń. Polega ono także na gotowaniu z alkaliem w celu przeprowadzenia nierozpuszczalnego kwasu pektynowego w rozpuszczalnych w alkaliach metapektynowych, i następnie zniszczeniu barwiących substancji przez utlenianie na powietrzu, chlorem lub nadmanganianem potasu. Przędza bieli się podobnie jak tkaniny; za-dowolimy się opisem bielenia tych ostatnich podług nowej irańskiej metody składającej się z 13 następujących operacji:

- 1) Gotowanie z wapnem (8%) w kotłach przy małym ciśnieniu przez 14 godzin i następne pranie. (% liczyć na wagę towaru).
- 2) Kwaszenie kwasem solnym c.w. 1.025 przez 2-6 godzin i pranie.
- 3) 8-io godzinne gotowanie w 2 % ługu z dodatkiem 2 % kalafonii, spuszczenie płynu i ponowne 6-io godzinne gotowanie w 1 % ługu i pranie.
- 4) Bielenie ławkowe 2-7 dniowe.
- 5) Chlorowanie w roztworze chlorku bielącego c. w. 1,0025 przez 4-6 godz. i pranie.
- 6) Kwaszenie kwasem siarkowym c.w. 1.005 2-3 godzin i pranie.
- 7) 4-5 godzinne gotowanie w 3/4% ługu i pranie.
- 8) Bielenie ławkowe 2-4 dniowe.
- 9) Chlorowanie 3-5 godzinne roztworem chlorku 1.00125 i praniu. Towar niedostatecznie wybielony poddaje się jeszcze:

- 10) Mydleniu.
- 11) Bieleniu łakowemu 2-4 dniowemu.
- 12) Chlorowaniu i praniu.
- 13) Następnemu 2-3 godz. kwaszeniu kwasem siarkowym c. w. 1.005 i praniu.

Cały przebieg bielenia trwa 3-6 tygodni; traci się 15-30 % wagi lnu. Dla uniknięcia osłabiającego działania chlorku bielącego, stosują obecnie 1 % nadmanganianu potasu, a osiadające na płótnie tlenki manganu usuwają kwasem siarkowym.

Bielenie juty jest dość trudne wskutek zawartości basty i jej własności łączenia się z alkalicami, chlorem i kwasami, przez co włókno kruszeje. Do farbowania bielenie jest zbyt trudne, gdyż i tak juta farbuję się na żywe i trwałe kolory. Dla otrzymania białej juty podług Buscha pozostawia się ją przez noc w letniej wodzie dla zmiękczenia i następnie po wyciśnięciu gotuje $\frac{1}{2}$ godziny w 0.5 wodzie dla oddalenia części kleistych. Samo bielenie odbywa się przez 10 godzinne chlorowanie $\frac{1}{2}$ °Be chlorkiem bielącym, $\frac{1}{2}$ godzinne kwaszenie w $\frac{1}{2}$ kwasie solnym, pranie 1 godzinne utlenienie 0.25% nadmanganianem potasu, $\frac{1}{2}$ godzinne działanie kwasnego siarczynu sodu, pranie i mydlenie w celu otrzymania jedwabistego włókna.

Bielenie wełny. Najważniejszą operacją dla otrzymania czystej wełny jest usunięcie tłuszczów, powstałych z potu owiec, a także kurzu i innych zanieczyszczeń. Stanowią one przy brudnej wełnie do 60% jej wagi i składają się z soli potasowych kwasów tłuszczowych. Obojętny tłuszcz wełny jest to ester cholesteryny, izocholesteryny i alkoholu cerylowego; trudno się zmydla i nie jęlczeje. Ma on konsystencję maści i z wodą daje produkt łatwo wnikaący w pory ciała, ceniony w medycynie, zwany lanoliną. Zależnie od pokarmu i dobrego żywienia zawartość soli potasowych jest rozmaita i dochodzi do 20 %. Część tych zanieczyszczeń usuwa się już przed strzyżką runa przez mycie owiec; pozostałość przez pranie dawniej w urynie obecnie w wodzie, mydle, sodzie, benzynie, eterze, 4 chlorku węgla, etc. Ze względu na tłuszcze woda używana do mycia musi być

możliwie miękką t. j. niezawierającą soli wapnia i magnezu. Sodę, wolną od żrących alkaliów używa się tylko ze względu na jej taniość, gdyż jak wspominaliśmy działa ona zawsze ujemnie na wełnę; wyborowe gatunki pierze się tylko w czystym mydle. Dla zaoszczędzenia tego ostatniego korzysta się ze zmydlonych tłuszczów, znajdujących się w samej wełnie. Aparat do mycia (lewiatan) składa się z 4-5 żelaznych skrzyń napełnionych wodą o temperaturze 45 °C z mieszadłami i grabkami, posuwającymi naprzód wełnę z jednego oddziału co drugiego. Woda po wymyciu przeprowadza się z jednej skrzyni do drugiej, etc., w ten sposób, że najbrudniejszą wełnę myje się w najbrudniejszej wodzie, a następnie w coraz czystszej. Owe tłuszcze zawieszone w wodzie, oddzielają następnie za pomocą wirówki lub kwasu siarkowego i odpowiednio przerabiają na lanolinę etc. lub też wodę z mycia wyparowują i tłuszcze palą dla otrzymania potażu. W niektórych fabrykach używają odpadków tłuszczowych zamiast węgla do palenia w kotłach. W ostatnich czasach dość rozpowszechniło się oddzielanie tłuszczów za pomocą eteru, benzyny, czterochlorku węgla. Wszystkie te płyny są niebezpieczne, bo są bardzo zapalne lub działają usypiająco (CCl_4). Lepszym jest nasycenie wełny oleiną (podług patentu Coninga), która rozpuszcza tłuszcze i przy następnym zmydłaniu amoniakiem i praniu usuwa wszystkie zanieczyszczenia. Bielenie odbywa się tylko w celu otrzymania zupełnie białej wełny lub jasnych kolorów. Polega ono na zniszczeniu barwnika za pomocą SO_2 , tworzeniem leukozwiązków, łatwo jednak utleniających się na powietrzu, lub utlenieniu barwnika przez $\text{HMgSO}_4\cdot 2\text{O}_2$, Na_2O_2 . Do siarkowania używa się SO_2 w stanie gazowym lub płynnym. W komorze wieszka się wilgotną wełnę, u dołu umieszcza żelazny garnek z siarką (% wagi wełny) i zapala ją. Wełnę pozostawia w tej atmosferze przez 6-12 godzin, następnie wyjmuję się ją i pierze w wodzie. Można także luźną wełnę napoić kwaśnym siarczynem sodu i następnie poddać działaniu kwasu solnego; stosuje się ten sposób dość rzadko. Najlepszym środkiem bielącym wełnę jest H_2O_2 . Zanurza się wełnę

w 1 – 1½ % roztworze H₂O₂ z dodatkiem małej ilości amoniaku, pozostawia tak kilka godzin i następnie pierze. Zamiast kosztownej wody utlenionej stosują też Na₂O₂, dodając doń gorzkiej soli Na₂O₂ + MgSO₄ = Mg (OH)₂ + Na₂SO₄ + H₂O₂ dla uniknięcia szkodliwego działania ługu żrącego.

Bielenie jedwabiu składa się także z dwóch operacji: oddzielenia części kleistych (serycyny) i samego bielenia. Zależnie od tego czy owe części kleiste są całkowicie oddzielone czy też nie, odróżnia się w handlu 3 gatunki jedwabiu: cuite (gotowany), souple (miękki) i ecrue (surowy). Pierwszy z nich otrzymuje się przez działanie 30-35 % roztworem mydła w temperaturze 90-95 °C. Czynność ta zwana odgumowywaniem (degomage) odbywa się w drewnianych czworokątnych wannach, wyłożonych blachą miedzianą i zaopatrzonych w węzownicę parową do ogrzewania mydła. Motki jedwabiu zawieszane na drążkach drewnianych przesuwają się ręcznie w roztworze mydła; po dwudziestu minutach przenosi się je do drugiej wanny z mydłem, gdzie się znów myje i t. d. Cała opeiacja trwa 1½ godziny. Mydło nasycone klejem jedwabiu t. zw. zaprawa mydła (Bastseife) używa się następnie do farbowania jedwabiu. Wydzielić je można za pomocą wapna, rozłożyć kwasem solnym i stosować powtórnie do odgumowywania. Następnie pierze się jedwab przy 60° w wodzie z małą domieszką mydła i sody, płucze, nakłada do wózków i gotuje w 10-15 % mydła ½ - 3 godzin zależnie od gatunku jedwabiu. W ten sposób postępując, otrzymać można zupełnie czysty jedwab wolny od części kleistych; traci on przytem na wadze od 18-30 %. Jedwab miękki (Soie Souple) różni się od poprzedniego tem, że jest pozbawiony tylko niezbędnych części szkodliwych przy farbowaniu i traci na wadze 6-8 %. W tym celu mydli się go w 10% roztworze mydła w 25-35 °C 1 lub 2 godziny następnie traktuje w 90-100° 1½ godziny roztworem kamienia winnego (3-4 gr. w litrze) i płucze w wodzie. Surowy jedwab (ecrue) otrzymuje się przez słabe płukanie w wodzie z małym dodatkiem

mydła; traci on 1-6 % wagi. Samo bielenie jedwabiu odbywa się podobnie jak przy wełnie; poddaje się działaniu dwutlenku siarki lub też lepiej słabego roztworu H₂O₂. Podług patentu Spindlera dodatek acetonu lub alkoholu do H₂O₂ pozwolą przy 1 godzinnej ogrzewaniu do wrzenia bielić jedwab bez poprzedniego odgumowywania.

JAK NIEPOZORNY KRYSTAŁ AŁUNU WPŁYWAŁ NA GOSPODARKĘ EUROPY

Zenon Grabarczyk



Już trzeci już rok żyjemy, delikatnie mówiąc, w nienormalnych czasach. Najpierw pandemia, spowodowana wirusem Covid-19, a teraz wojna na Ukrainie, wprowadziły zaburzenia w gospodarce światowej. Ceny produktów poszybowały w górę i nie widać końca podwyżek (surowców, produktów, transportu). Ponieważ podaż towarów znacznie spadła, to według praw ekonomicznych równowagę pomiędzy popytem a podażą można osiągnąć tylko podnosząc ceny. W gospodarce światowej nie jest to pierwszy przypadek. Takie zjawiska zdarzały się już w Europie Średniowiecznej i tak jak wtedy, tak i teraz, światowa gospodarka powoli zacznie się dźwigać z zapaści.

W czasach antycznych, a także Średniowieczu wymiana handlowa koncentrowała się w obszarze Morza Śródziemnego, Lewantu, a w późniejszym okresie średniowiecza dołączyły do niej miasta nad Atlantykiem, Morzem Północnym i Bałtykiem (Hanza). Wśród wielu produktów, którymi handlowano, jeden powinien wzbudzić nasze zainteresowanie. Tym produktem był ałun, substancja bez której nie można było osiągnąć większości kolorów w antycznych i średniowiecznych farbiarniach. Ałun to kryształ, który powstał z soli występujących w różnych miejscach na Ziemi. Pierwsze wzmianki o stosowaniu tego kryształu jako w pełni naturalnej ochrony przed poceniem

się można odszukać w starożytnych Chinach i Egipcie. Stosowali go również Grecy i Rzymianie. Ci drudzy rozpowszechnili ałun nie tylko jako dezodorant, ale też jako kryształ leczniczy. O stosowaniu ałunu jako dezodorant świadczą wzmianki o kamieniach na brzydkie zapach, a o jego cechach - nazwa. Ałun bowiem oznacza po grecku cierpki smak. Wynika to z kwaśnego odczynu kryształu, który nadaje mu właściwości antyseptyczne i ściągające.

Ałun jest łatwy do oczyszczenia przez powtarzanie procesów krystalizacji. Starożytni Egipcjanie musieli odkryć tę metodę, bo najwcześniejsze i najważniejsze zastosowanie ałunu (jako zaprawa farbiarska) wymagało stosunkowo wysokiego stopnia czystości. Ałun był jedyną czystą substancją chemiczną, której produkcję opanowali starożytni Egipcjanie, a handel nim można zaliczyć jako początek sprzedaży produktów chemicznych.

Starożytne cywilizacje Mezopotamii używały ałunu do utrwalania czerwonego barwnika roślinnego (marzanny) na tkaninach. Sprowadzali ałun, znany jako „allaharum”, w dużych ilościach z Egiptu. Istnieją dowody na używanie w procesie barwienia ałunu i handel nim sięgający przed 2000 rokiem p.n.e.

Egipcjanie wydobywali ałun jako minerał naturalny występujący w okolicach oaz Dakhla i Kharga, na pustyni Libijskiej. Starożytne kopalnie do dzisiaj są widoczne w krajobrazie wokół tych oaz. Sami Egipcjanie zaczęli używać ałun w okresie panowania XVIII i XXI dynastii (ok. 1500 p.n.e. do 1000 p.n.e.). Używali go do utrwalania barwnika na tkaninie, w produkcji szkła, glazurowaniu ceramiki, a z biegiem czasu znaleziono inne przemysłowe zastosowania ałunu: odkryto, że skóry stawały się trwalsze i bardziej elastyczne po impregnacji ałunem; później zastosowano go w produkcji pergaminu i papieru (nadal



Znaleziono dowody, że alun był wykorzystywany w balsamowaniu zwłok, a także jako odtrutka i środek tamujący krwawiące rany. Odbiorcą alunu była także starożytna Grecja, a później Rzym. Kiedy świątynia w Delfach została zniszczona w 545 p.n.e., duże ilości alunu zostały wysłane do Delf, aby pomóc w naprawie tego ważnego sanktuarium.

Archeologia dostarcza nam mnóstwo dowodów, że barwienie tkanin i odzieży było rozpowszechnione nie tylko w Egipcie, ale także na Bliskim i Dalekim Wschodzie, a później w krajach basenu Morza Śródziemnego. Najstarsze dowody w postaci resztek barwionych tkanin Inianych zostały odnalezione w grobowcach faraonów, a w niektórych odczytanych, papirusach są zawarte informacje jakich roślin używano do przygotowania kąpieli barwiących. Uważa się, że wysoki poziom farbiarstwa egipskiego przez długie wieki nie został osiągnięty zarówno w Starożytnej Grecji jak i w Rzymie. Wyjątkiem jest barwienie Purpurą Tyryjską – techniką, którą przejęli Grecy od Fenicjan.

Rzymianie stosowali alun zarówno jako zaprawę – do utrwalaania barwnika na tkaninach – jak i do konserwacji skóry. Kolory użyte w odzieży odzwierciedlały status właścicieli, a głębia koloru i trwałość koloru były ważne. Przez cały ten czas farbowanie było tajemnicą, a metody często przekazywane z ojca na syna.

Rzymianie mieli specyficzne słowo – aluta – na skóry konserwowane alunem i alutarii dla osób, które je produkowały. Ponieważ taka skóra nie była wodoodporna, była zwykle używana tylko do celów dekoracyjnych, gdyż biała dobrze oddawała kolory.

W tamtym czasie alun odgrywał również kluczową rolę w medycynie. Dioscorides, chirurg armii rzymskiej, opisał o zastosowaniach alunu i innych leków w swojej książce „De Materia Medica”, napisanej około 70AD. Ten traktat szczegółowo opisał zastosowanie ponad 600 ziół i pozostał w użyciu przez następne 1600 lat.

W V wieku wędrówki ludów barbarzyńskich i nieustające z nimi wojny doprowadziły do upadku Cesarstwa Rzymskiego. Wraz z Cesarstwem znaczna część starożytnych warsztatów włókienniczych uległa zniszczeniu i niemal całe doświadczenie farbiarskie Rzymskiej Europy przepadło. W Średniowiecznej Europie w nowych państwach powstałych na gruzach Imperium Romanum, rzemiosło, w tym także sztuka farbiarska, odradzało się powoli. Stopniowy powrót sztuki farbiarskiej był wynikiem kontaktów handlowych z Bizancjum i Bliskim Wschodem oraz muzułmańskim półwyspem Iberyjskim, gdzie zachowała się wiedza farbiarska wcześniejszych epok.



Wielką rolę w handlu śródziemnomorskim, a pośrednio w dziejach włókiennictwa i farbiarstwa, odegrały republiki morskie średniowiecznej Italii. Reprezentantami ich były miasta Genua i Wenecja, utrzymujące ścisłe

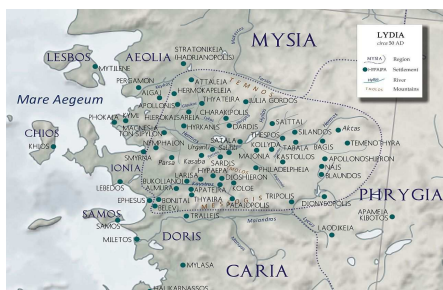
stosunki handlowe z miastami Lewantu i Bizancjum.

Od około X wieku głównym źródłem alunu był alunit, minerał dość obficie występujący w Azji Mniejszej. Popyt na alun był tak wielki, że stale, często z powodzeniem, poszukiwano nowych źródeł alunitu.

Znane wówczas złoża alunu o najwyższej jakości były skoncentrowane w niewielu miejscach. Sytuacja ta prowadziła do naturalnego quasi-monopolu. Skalę alunową o najwyższej jakości wydobywano w pobliżu miasta Karahissar w Azji Mniejszej, niedaleko Trebizundu, lecz wydobycie było stosunkowo niewielkie.



Zdecydowanie największe pokłady alunu znajdowały się w Fokai na wybrzeżu Azji Mniejszej w bezpośrednim sąsiedztwie Smyrny. Ten alun był nieco gorszej jakości niż uzyskiwany z Karahissaru.



Kopalnie w Fokai w latach 1275-1455 pozostawały pod kontrolą Genuńczyków. Jak długo Genuńczycy kontrolowali kopalnie w Fokai, wiedzieli, jak utrzymać cenę alunu przez regulowanie podaży.

Sytuacja komplikowała się jednak, gdyż Turcy rośli w siłę i narzucali na Genuńczyków coraz wyższe obciążenia finansowe. Po upadku Konstantynopola kopalnie zostały przejęte przez Turków. Zachód nie mógł obyć się bez alunu; żeby jednak go uzyskać, musiał kupować go od Turków i w ten sposób pośrednio finansował tureckie kampanie wojenne. W krajach chrześcijańskich istniały niewielkie złoża na Wyspach Liparyjskich oraz na Ischii (wyspy na morzu Tyrreńskim w pobliżu Sycylii i Neapolu). Wydobywany w nich surowiec był jednak uważany za niskiej jakości. Jego zastosowanie było zakazane przez niektóre regulacje cechowe, na przykład w Brugii i w Paryżu.

Największym i najważniejszym na owe czasy portem Morza Śródziemnego była Wenecja. Sprowadzała surowce i wyroby ze Wschodu, ale też rozwijała swój przemysł włókienniczy. Farbiarstwo rozwinęło się także w Genui, Pizie, Florencji i później w Mediolanie. Nie jest dziwne, że to w Wenecji roku 1429 ukazało się pierwsze dzieło farbiarskie „Mariegola dell'arte dei Tintori”. Był to zbiór przepisów cechowych z licznymi receptami farbiarskimi.

Pierwszy właściwy podręcznik farbiarstwa (napisany po łacinie jak wszystkie wtedy dzieła) też został wydany w Wenecji przez Giovani Ventura Rosetti pt. „Plictho dell'arte dei Tintori” w 1548 roku. Dzieło to było tłumaczone na różne języki budząc wielkie zainteresowanie i stając się szkołą farbiarstwa dla Francuzów, Niemców i Anglików. Tytuł angielski był następujący; „The Plictho of Gioanventura Rosetti: Instructions in the Art of the Dyers Which Teaches the Dyeing of Woolen Cloths, Linens, Cottons, and Silk by the Great Art as well as by the Common”. Dzięki swym licznym receptom książka ta przedstawiała dokładny stan ówczesnej techniki farbiarskiej.

Interesujące było napisane przez Georgiusa Agricoli w 1556 roku dzieło „De re metallica” – O naturze metali (minerały). W tej książce bardzo szczegółowo opisał metodę wydobywania i przetwarzania wielu metali i minerałów, w tym alunu. Jego praca

pozostawała głównym tekstem na ten temat przez następne 180 lat.

w 1453 roku Konstantynopola przez Turków, spowodowało nie tylko upadek Cesarstwa Bizantyjskiego, ale też zmieniło stosunki gospodarcze w Europie. Brak alunu na rynku, jego pozyskiwanie i przygotowanie, stało się sprawą polityczną. Wiadomość o odkryciu w 1458 r. skał zawierających alun wokół Voltery we Włoszech spotkała się z wielką radością. Poszukiwano fachowej wiedzy i środków finansowych z pobliskiej Florencji i Sieny, a następnie utworzono partnerstwo w celu wykorzystania tego źródła. Szybko rozwinęły się tarcia pomiędzy partnerami, które doprowadziły do wojny między miastami-państwami. Ostatecznie Volterra została zaanektowana przez Florencję.

Trzy lata później, w 1461 roku, Giovanni di Castro, syn prawnika z Padwy, odkrył znacznie większe złożę skał zawierających alun w Tolfie, miejscowości leżącej na terenie Państwa Papieskiego. Di Castro pracował jako agent tekstylny w Konstantynopolu przed upadkiem Bizancjum. Oprócz handlu tkaninami z Azji, zajmował się barwieniem „usługowym” bowiem drobni włoscy kupcy uznali, że bardziej opłaca się im wysłać płótno do Konstantynopola do farbowania niż barwić na miejscu (podobna sytuacja ma miejsce dzisiaj, gdy barwienie dużych partii materiałów jest tańsze w odległych miejscach niż w okolicy producenta). Taka działalność pozwoliła mu poznać znaczenie alunu w procesie barwienia. Znaczenie odkrycia było oczywiste. Di Castro uznał, że alun ma potencjał strategiczny, jednocześnie osłabiając Turków i wzmacniając pozycję oraz finanse papieża.

Bardzo ciekawa jest biografia odkrywcy alunu w Tolfie dlatego zacytuję jego biografię opublikowaną w Dizionario Biografico degli Italiani - Volume 22 (1979) napisaną przez Mario Caravale.

Giovanni di Castro

Urodził się w Padwie na początku wieku XV, jako drugi syn znanego prawnika Paola i Piery de 'Cervini di Corneto. W przeciwieństwie do swojego starszego brata, Angelo,

nie uczęszczał na kursy prawa, ale poświęcił się naukom humanistycznym i filozoficznym. Wydaje się, że nie uzyskał doktoratu, ponieważ nie jest wymieniony w dokumentach o tym tytule. Z drugiej strony trudno zaplanować nad doniesieniami zawartymi w Komentarzach Piusa II, według których uczył gramatyki. Wkrótce jednak musiał porzucić studia, aby poświęcić się handlowi: nadal według Komentarzy Piusa II działał w Bazylei. Później wrócił do Włoch i oddał się na służbę Eugeniusza IV, który mianował go generalnym depozytariuszem. Następnie udał się do Konstantynopola, gdzie rozpoczął kwitnący handel suknem: sprowadzał surowe tkaniny z Zachodu i obrabiał je przy użyciu alunu do farbowania, który znajdował tanio na Wschodzie.

Wiadomo, że alun był szczególnie poszukiwany w średniowieczu ze względu na swoje właściwości jako zaprawa barwników do tkanin. Kopalnie alunu, nieliczne w Europie, były bogate w Cesarstwie Wschodnim i produkowały minerał doskonałej jakości. W przeważającej części produkcja włoska i ogólnie europejska zależała od alunu wschodniego.

Wraz z tureckim podbojem Konstantynopola działalność handlowa di Castro uległa załamaniu. W końcu porzucił miasto, a kiedy Pius II wstąpił na tron papieski, wrócił do Rzymu. Nowy papież był w przyjaznych stosunkach z jego ojcem i miał okazję osobiście poznać di Castro. Dlatego powitał go w Kurii, umieszczając go ponownie w papieskiej organizacji finansowej, gdzie już dał dowód swoich umiejętności pod rządami Eugeniusza IV. di Castro został mianowany komisarzem generalnym ds. dochodów Rzymu i dziedzictwa, z zadaniem nadzorowania urzędników zajmujących się poborem podatków należnych Izbie Apostolskiej w mieście i prowincji. Podczas jednego ze swoich pobytów w dziedzictwie miał szczególnie zlokalizować bogate złożę alunu w pobliżu Tolfy.

Mówi się, że podczas pobytu w Corneto (obecnie Tarquinia) di Castro. otrzymał od astrologa Domenico Padovano informację, że w górach Tolfa ukryto znaczną ilość cennego minerału. W rzeczywistości di Ca-

stro zauważył w okolicy roślinność i przyrodę bardzo podobną do alumitowych wzgórz Wschodu. Po tym, jak jego pomocnik pobrał próbki minerałów z Tolfy, di Castro był w stanie upewnić się, że informacje astrologa są prawidłowe i natychmiast przekazał odkrycie papieżowi. Pius II na początku nie podzielał entuzjazmu di Castro, przekonał się o znaczeniu złoża dopiero po zbadaniu minerału, przez jednego ze swoich ekspertów genueńskich.

W rzeczywistości kopalnie Tolfy wkrótce okazały się bardzo bogate, a wydobywany z nich minerał okazał się doskonałej jakości, wyraźnie lepszej od innych włoskich i europejskich złóż i dorównującej tym ze Wschodu. Odkrycie miało istotny wpływ na uwolnienie włoskiej i europejskiej produkcji tekstylnej od importu tureckiego alunu. Tak więc, chociaż uderzył w eksport osmański, mógł usunąć jedną z głównych przeszkód ekonomicznych, które powstrzymywały państwa chrześcijańskie przed zorganizowaniem krucjaty.

30 kwietnia 1461 roku di Castro uzyskał od gminy Corneto prawo do eksploatacji kopalń Tolfy przez okres dwudziestu pięciu lat; w zamian przekazał część zysków koncesjonodawcy i zaakceptował, że ten ostatni nałoży cło na sprzedany minerał. W sierpniu tego samego roku, po tym jak Izba Apostolska zatwierdziła wspomnianą konwencję w lipcu, Pius II uznał jego prawo do eksploatacji pola bullą i w zamian nałożył na niego zapłatę dwóch dukatów za każde wyprodukowane cantaro alunu (miara objętości – dzban).

W 1462 roku di Castro założył z dwoma kuriałami, genueńską Bartolomeo da Fremura i Pisan Carlo Gaetani, firmę zajmującą się wydobywaniem i handlem alunem Tolfa: w listopadzie zawarli umowę z Izbą, na mocy której otrzymali 3/4 dukata za każdy wyprodukowany cantaro (miara objętości – dzban) alunu i 5 baiocchia (moneta watykańska) za transport do Civitavecchia, gdzie przechowywano minerał.

Dochody, które dotarły do Izby, papież przeznaczył - za sugestią samego di Castro - na fundusz na sfinansowanie krucjaty przeciw Turkom, tzw. skrzynię krucja-

tową. W tym samym czasie Pius II pracował nad otwarciem ogromnego rynku na produkcję z Tolfy: w rzeczywistości próbował narzucić zakup papieskiego minerału wszystkim państwom chrześcijańskim. W 1463 roku zakazał kupcom chrześcijańskim kupowania tureckiego alunu za pomocą bulli, narzucając im produkt z Tolfy. Był to początek polityki papieskiej, kontynuowanej przez kolejnych papieży, zmierzającej do promowania i rozwijania produkcji i handlu alunem zarówno na potrzeby walki antytureckiej, jak i uzyskiwania coraz większych dochodów dla Izby Apostolskiej.

Di Castro brał udział, aż do śmierci, w działalności założonej w 1462 roku firmy, ciesząc się w niej szczególnymi przywilejami. W 1465 roku kontrakt pomiędzy kompanią a Izbą Apostolską przedłużono na kolejne dziewięć lat. W następnym roku Bartolomeo da Fremura sprzedał swój udział domowi Medici, który był szczególnie zainteresowany produkcją tego minerału ze względu na kwitnącą florencką produkcję tekstylną. Di Castro nie był zaangażowany w spór Sykstusa IV z Medyceuszami, spowodowany konfliktami o florencką produkcję alunu. Pozostał partnerem firmy, w przeciwieństwie do Gaetani, który był zaangażowany w wykluczeniu Medici. Zmarł przed w 1470 roku.



Kopalnie alunu potasowego w Tolfa (1630 r. Pietro de Cortona)

W czasie, kiedy wschodni alunit przestał być dostępny, papież był w stanie ustanowić monopol na handel tym produk-

tem. Historia tego monopolu i zmagania niezbędne do jego utrzymania jest znakomitą lekturą, która nie ma nic wspólnego z historią chemii. Jest to historia gospodarcza pomieszana z historią polityczną i historią wojskowości, a także z historią kościoła. Do połowy XV wieku, włoscy kupcy wydali dużo pieniędzy w Konstantynopolu i na Bliskim Wschodzie za barwienia ich tekstyliów. Od teraz, gdy Papież posiadał monopol, był w stanie sprawić, że producenci tekstyliów zaczęli tańczyć do jego melodii. W tym sensie można twierdzić, że Papież (Pius II i jego bezpośredni następcy) byli pierwszymi przemysłowcami chemicznymi na dużą skalę. Zamiast płacić Turkom za alun, papież odłożył ogromne zyski z handlu alunem na krucjatę przeciwko Turkom. Wiosną 1463 r. produkcja alunu w Tolfa rozwinęła się na skalę przemysłową, cztery kopalnie i 8000 robotników. Cała aktywność była pod papieską flagą, strona techniczna pozostawała w gestii di Castro. Założył on spółkę z dwoma kurialami, Genovese Bartolomeo da Fremura i Pisano Carlo Gaetani, o nazwie „Aluminium Societas” w 1462. W 1464 Pius II zmarł i został zastąpiony przez Pawła II. W 1465 Societas podpisało nowy kontrakt z Izbą Apostolską. Zastrzegł on, że Societas powinno wzniesić niezbędne budynki, zapewnić maszyny, zapłacić robotnikom i powinno mieć wszelkie prawa do złóż alunu, drewna i wody w okolicy. Societas miała dostarczać rocznie 1500 ton alunu do Komora, która powinna zapłacić 2 dukaty za każde cantaro alunu. Societas może nie sprzedawać alunu lokalnie za inną cenę niż ta pobierana przez Izbę, ale może ustalić własną cenę za sprzedaż zagraniczną. Partnerzy i własność Societas były chronione we wszystkich częściach papieskiego terytorium i były wolne od wszelkich podatków, i ceł. W 1466 roku genueński członek Societas został zastąpiony przez członka rzymskiego oddziału Medyceuszy, którzy znów doszli do władzy jako papiescy agenci finansowi. Prawdziwe problemy zaczęły się jednak wraz ze wzrostem cen alunu. Energiczna i mocno ekspansywna polityka papieża Juliusza II stawiała papieństwo przed wieloma problemami natury finansowej.

Jednym z rozwiązań była jednoczesna podwyżka cen alunu z coraz mocniejszą kontrolą nad jego importem. Takie działania uderzały w Niderlandy, utrudniając im handel i możliwości rozwoju. Ważne z punktu widzenia gospodarczego ośrodki, takie jak Brugia czy Antwerpia, stały u progu nierenowności, co rodziło niezadowolenie i zamieszki.

Rozwiązaniem problemu było otwarcie się na ośrodki wydobywające alun poza Rzymem. Katolicycy władcy nie mogli jednakże otwarcie wystąpić przeciw dyktowom papieskim. Patową sytuację doskonale wykorzystał Henryk VII. W porozumieniu z kupcami i przedstawicielami państw potrzebujących alunu, dokonano szeroko zakrojonej akcji nielegalnego importu. Anglia, jako kraj tranzytowy, przyjmowała pochodzące z krajów islamskich dostawy, po czym fałszowała za pomocą zaprzyjaźnionych banków włoskich pochodzenie towaru. Za pośrednictwem rodziny Frescobaldich i ich banku alun w formie przyjętej przez Rzym trafiał do odbiorców. Wynikające z tej operacji profity w znacznej części trafiały bezpośrednio do skarbcza Henryka VII. Monarcha posiadając tak istotne wpływy mógł dokonywać licznych darowizn na rzecz papieństwa blokując ich ewentualną reakcję. Zdarzały się rzecz jasna wpadki i Juliusz II otrzymał informacje o prowadzonym procederze, jego możliwości przeciwdziałania były jednak niewielkie. W odniesieniu do potężnego międzynarodowego handlu kolejne dekrety i próby powstrzymywania nie odnosiły sukcesu. Tak papieństwo przegrało z nielegalnym handlem alunem, a groźby i ostrzeżenia przegrały z ekonomią. Podjęto wysiłki w wielu krajach, aby znaleźć rudy alunu i chociaż te rudy były generalnie biedniejsze niż te z Tolfa, każdy naród wolał eksploatować własne minerały niż poddać się warunkom kartelu papieskiego. Ten wyścig o alun w XVI wieku, kiedy wszystkie kraje, zwłaszcza protestanckie, próbowały uwolnić się od papieskiego monopolu, kończy się z szarpaniną na gumę lub benzynę w naszych czasach.

Thomas Chaloner – właściciel Gisborough Estates – odwiedził region Tolfa we

Włoszech około 1600 roku. Zwiedzając pa-pieskie kamieniołomy alunu uważa się, że rozpoznał skały jako podobne do tych w jego posiadłościach w Yorkshire. Z tej obserwacji Chaloner zdał sobie sprawę, że może być w stanie wytworzyć alun, minerał od dawna poszukiwany przez monarchów, właśnie tutaj w Anglii. Legenda głosi, że Chaloner „namówił” wtedy kilku pracowników alunu do ucieczki z nim. Jest to jednym najwcześniejszych przykładów szpiegostwa przemysłowego, podobno ukrył pracowników w beczkach, załadował je na swoją łódź i popłynął do domu z tajemnicą wytwarzania alunu. Kiedy papież dowiedział się o oszustwie angielskiego dżentelmena, przeklął Chalонера, jego rodzinę, jej przyszłe przedsięwzięcia i jego potomków na wieki.

Po powrocie do Anglii, po wielu próbach i błędach adaptacji do lokalnych warunków, rozpoczęto pierwsze prace w Wielkiej Brytanii. Uważa się, że produkcja odbywała się w Spring Bank, Slapewath, na terenie nadzorowanym przez Johna Ather-ona, właściciela Skelton Estates.

W następstwie tego sukcesu, w Newgate Bank (w pobliżu Slapewath) powstało więcej zakładów, zanim przemysł rozprzestrzenił się wzdłuż wybrzeża i wzgó-rza North Yorkshire. Thomas Chaloner zo-stał uznany za pierwszą osobę, która wy-produkowała alun w Wielkiej Brytanii i w uznaniu jego osiągnięć przyznano mu rentę koronną.

Okolo pięćdziesiąt lat trwały ekspe-rymenty aby opracować opłacalny proces produkcji alunu z warstwy skalnej, która była szczególnie bogata w północno-wschodnim Yorkshire.

Te wczesne prace konsekwentnie walczyły o wytworzenie alunu. Nie było wiedzy chemicznej, do której można by się zwrócić. Wszystko odbywało się metodą prób i błędów - z przewagą błędów! W koń-cu była to era alchemii, a nie chemii. Ogromne sumy pieniędzy, zarówno z pry-watnych fortun, jak i z kasy Skarbu Państwa, zostały wydane na doskonalenie tego pro-cesu. W latach 1550-1630 wydano około 150 000 funtów lub więcej. Co najmniej pół tuzina osób zbankrutowało; a te funty były

funtami elżbietańskimi i Stuartowymi. Prze-li-czając je na dzisiejsze wartości, mówimy o kilkudziesięciu milionach funtów.

Krótką odpowiedź na to pytanie jak odbywał się proces uzyskania alunu brzmi: powoli. Nieco dłuższa odpowiedź brzmi: bardzo powoli! Od pierwszego wydobywania łupku alunu do wysyłki pierwszego ładunku krysz-tału alunu mogło upłynąć dwanaście miesię-cy lub dłużej. Pierwsza część procesu pro-ducyjnego miała miejsce na zewnątrz w kamieniołomie. Tutaj ludzie używali kilo-fów do wydobywania skały z powierzchni kamieniołomu, a następnie używali młotów do rozbijania kawałków do bardziej użytecz-nego rozmiaru. Łopaty służyły do ładowania połamanego kamienia do drewnianych ta-czek, którymi po drewnianych deskach, później żelaznych płytach, przewożono go na miejsce spalania. Tutaj skała byłaby kal-cynowana w stosach zwanych zaciskami.



Prace przy wydobywaniu alunu w Robin Hood's Bay obraz HB Cartera (1843)

Zaciski były tworzone przez położenie podstawy z chrustu o średnicy 15-20 stóp i wysokości 3-4 stóp. Wokół i na górze dodawano skałę, aż stos miał 6-8 stóp wy-sokości. W tym momencie chrust był podpa-lany i rozpoczynało się palenie. Do hałdy i wokół jej boków dodawano więcej skał, aż do momentu, gdy zacisk miał około 200 stóp średnicy i 60-90 stóp wysokości. Zacisk był pozostawiany do spalania w kontrolowany sposób. Wypalona „skała”, była usuwana i umieszczana w pustym dole do moczenia. Woda źródłana i zebrana woda deszczowa

były wykorzystywane do wypłukiwania rozpuszczalnych soli z kopalni, w wyniku czego powstał roztwór zwany ługiem. Proces rozmiękania był skomplikowaną sprawą, polegającą na przepompowywaniu płynu z jednego dołu do drugiego w ściśle określonej kolejności. W końcu roztwór osiągnął pożądaną moc. Następnie zostawał przepompowany do cysterny, gdzie czekał na wysłanie do „domu alunu”. Kiedy był wymagany w „domu alunu”, był tam transportowany drewnianymi korytami lub kamiennymi przewodami.

Po przybyciu do domu alunów roztwór wlewano do cystern i pozostawiono na noc. Pozwoliło to na opadanie gruzu i śmieci na dno lub unoszenie się na powierzchni. Tak czy inaczej, klarowany roztwór mógł być teraz używany w „domu alunu”. Najpierw wpuszczano go do dużych parownic ustawionych nad otwartymi piecami opalanymi węglem. Patelnie były wykonane z ołowiu i miały około 11-12 stóp długości, 5-6 stóp szerokości i 2-3 stopy głębokości. Osadzono je na żelaznych płytach, które z kolei na żelaznych prętach, a pod nimi rozpalono węgiel. Roztwór doprowadzano do wrzenia i trzymany tam, aż uzyskano pożądaną moc.



„Strój Yorkshire” obraz namalowany przez George’a Walkera (1814)

Gdy osiągnął odpowiednią moc, płyn spływał do osadników, gdzie dodawano zasadę. Działanie zasady było dwójakie. Po pierwsze, wywołał reakcje, w których wytrącały się niepożądane chemikalia. Po drugie, obniżył kwasowość do punktu, w którym mogły powstać kryształy alunu. Gdy produk-

ty odpadowe wytrąciły się, płyn spływał do chłodnic; duże drewniane beczki z licznymi drewnianymi ramkami zawieszonymi w nich. Tutaj alun miał warunki do krystalizacji, duże powierzchnie pozwalały na formowanie i wzrost kryształów. Kryształy były następnie zdejmowane z ram i boków lodówek i myte świeżą źródłaną wodą, aby usunąć wszelkie zanieczyszczenia powierzchni. Następnie były przenoszone na patelnie, mniejsze niż patelnie do parowania, ale tak samo wykonane z ołowiu. Surowe kryształy alunu zostały ponownie rozpuszczane w bardzo gorącej wodzie i roztwór przenoszono do dużych beczek do krystalizacji (o wysokości 2 m) i pozostawiono do ochłodzenia i krystalizacji. Beczki te zbudowane były z drewnianych klepek układanych ołowiem, które mogły być montowane lub demontowane w zależności od potrzeb.

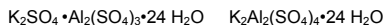


Alun krystalizuje, pozostawiając wszelkie pozostałe zanieczyszczenia w roztworze. Beczki i ich zawartość były pozostawiane na osiem dni, po czym klepki usuwano, odsłaniając krystaliczną masę. Po kolejnych ośmiu dniach w tej krystalicznej masie wywiercano otwór, aby umożliwić usunięcie pozostałego płynu. (zawracanego do procesu). Po kolejnych ośmiu dniach kryształy, teraz w stanie wysoce oczyszczonym (około 2-3 ton na beczkę) pakowano w gotowe do worków i wysyłano na sprzedaż.

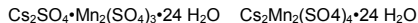
Ten żmudny proces funkcjonował do połowy XIX wieku, kiedy to proces przemysłowy wytwarzania alunu został opatentowany przez Petera Spence'a. Jego prace w Pendleton, Lancashire i Goole, Yorkshire były w stanie wyprodukować więcej alunu w ciągu jednego miesiąca niż cała produkcja łupków alunu z Yorkshire kiedykolwiek wyprodukowana w ciągu roku. Do 1871 roku dwa ostatnie zakłady alunu w północno-wschodnim Yorkshire przestały działać, wyparte z działalności przez wydajniejsze procesy produkcyjne i pojawienie się na rynku barwników syntetycznych, które nie wymagały zaprawy, w procesie barwienia.

Teraz do bohatera artykułu czyli do alunu. Alun a właściwie cała grupa alunów są to uwodnione podwójne siarczany(VI) metali jednowartościowych M^{+1} i trójwartościowych M^{+3} , o wzorze ogólnym $M_2SO_4 \cdot M_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$, gdzie M^{+1} — sód, potas, rubid, cez, tal, także grupa amonowa; M^{+3} — gł. glin, chrom, żelazo, kobalt, gal, ind, tytan, wanad, mangan. Krystalizują w układzie regularnym, są izomorficzne, rozpuszczalne w wodzie, mogą tworzyć roztwory stałe. Alun glinowo-potasowy $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$, zw. alunem, był znany już w starożytnym Egipcie; występuje w przyrodzie — alun rodzimy; stosowany m.in. jako zaprawa w biarwieniu włókien, do garbowania skór, do tamowania krwawień, jako odtrutka w zatruciach związkami ołowiu oraz garbnik emulsji fotograficznych.

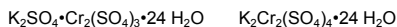
Nazwy systematyczne i zwyczajowe



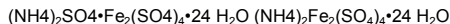
siarczan(VI) glinu i potasu – woda 1/24 (alun glinowo-potasowy)



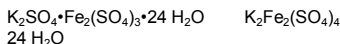
siarczan(VI) manganu(III) i cezu – woda 1/24 (alun cezowo manganowy)



siarczan(VI) chromu(III) i potasu – woda - 1/24 (alun chromowo-potasowy)



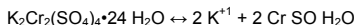
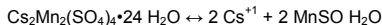
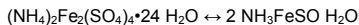
siarczan(VI) żelaza(III) i amonu – woda 1/24 (alun żelazowo-amonowy)



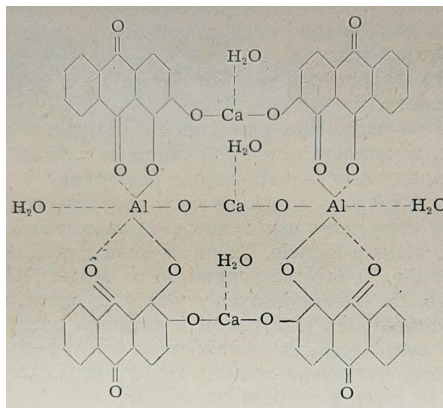
siarczan(VI) żelaza(III) i potasu – woda 1/24 (alun żelazowo-potasowy)

Dysocjacja elektrolityczna alunów

W roztworach wodnych aluny ulegają dysocjacji jonowej z uwolnieniem jonów soli pojedynczych:



W podręczniku „Technologia farbiarstwa” napisanym przez Edmunda Trepkę i Jana Łukosia a wydanym przez PWN. W 1974 roku w paragrafie 6.7 *Barwienie bawełny barwnikami zaprawowymi* (str. 176) opisany jest sposób barwienia Alizaryną przy użyciu podwójnej zaprawy glinowo-wapniowej.



Utworzony kompleks jest odpowiedzialny za doskonałą odporność na pranie i środki chemiczne.

Przy użyciu tej zaprawy, która jest alunem, uzyskuje się kolor czerwony tzw. Czerwień Turecką (Turkey Red - zwana także „Adrianopolis”). W przeszłości Turcja

przez ponad 250 lat utrzymywała w tajemnicy sposób barwienia marzanną (roślina zawierająca alizarynę) pozwalający na uzyskanie tej soczystej barwy czerpiąc przez to wysokie dochody. Nic dziwnego, że wielu europejskich szpiegów straciło życie usiłując wykraść tę tajemnicę. W skomplikowanym procesie barwienia uzyskuje się na bawełnie lak.

Barwniki syntetyczne skutecznie wyparły z procesów barwienia barwniki roślinne, które wymagały w procesie stosowanie zapraw (czyli różnych alunów) już w końcu XIX wieku. Upadło też znaczenie alunów. Dzisiaj są stosowane głównie w kosmetyce podobnie jak w Starożytnym Egipcie jako dezodoranty.

Czy z historii handlu alunem, szczególnie w Średniowieczu, można wyciągnąć jakieś wnioski dla dzisiejszej sytuacji na rynku środków chemicznych dla włókiennictwa - na pewno tak. Monopol i bezsensowne podnoszenie cen ma swój kres. Zawsze znajdzie się sposób na ominięcie monopolu i sposób na produkcję tańszych i może lepszych produktów. To jest tylko kwestia czasu. Stosując skomplikowane modele matematyczne gospodarki, ekonomiści Robert Solowow i Paul Romer udowodnili, że za rozwój gospodarczy odpowiedzialne są inwestycje w naukę.



Wydobywanie i obróbka alunu

LITERATURA

- [1]. Rafał Wojciechowski - Próba monopolizacji handlu alunem w latach 1460-1478
- [2]. Spike Bucklow - The alchemy of paint art, science, and secrets from the Middle Ages
- [3]. Charles Singer - The Earliest Chemical Industry. An Essay in the Historical Relations of Economics & Technology Illustrated from the Alum Trade
- [4]. Jan Dumolyn - A Chemical Compound in a Capitalist Commodity Chain: The Production, Distribution and Industrial Use of Alum in the Mediterranean and the Textile Centers of the Low Countries (Thirteenth-Sixteenth Centuries)
- [5]. Kyra Zapf - Some Papal Bull: 16th Century Alum trade and English Royal Autonomy
- [6]. Peter Appleton - The Alum Industry of North-East Yorkshire
- [7]. E. Trepka, J. Łukoś - Technologia Farbiarstwa, PWN 1974

Złote Dyplomy - 2022 r. Wydział Włókienniczy Politechniki Łódzkiej

Dla wielu absolwentów Wydziału Włókienniczego z lat 1970-1971, 14 czerwca 2022 r. stał się dniem szczególnym. To właśnie w tym dniu po 50 latach od ukończenia studiów z niewielkim opóźnieniem z powodu pandemii Covid-19 mogliśmy się spotkać aby odebrać upragniony, zaszczytny Złoty Dyplom ukończenia uczelni. Dzień ten był także okazją spotkania w jej murach z kolegami i koleżankami, z którymi wspólnie studiowało się, mieszkano w akademikach, odbywało praktyki studenckie, czy było na obozach szkolenia wojskowego. Niełatwo było zebrać informacje kontaktowe i powiadomić o ustalonym terminie, mimo że proces ten trwał ponad pół roku. Ostatecznie w spotkaniu uczestniczyło 82 absolwentów z lat 1967 - 1972 spośród 93 powiadomionych. Stan zdrowia, kuracje bądź inne powody nie pozwoliły im na przybycie. Wzajemne poznanie się ułatwiły znacznie przygotowane na tę okoliczność identyfikatory z nazwiskiem (dla koleżanek z nazwiskiem widniejącym na dyplomie), rokiem ukończenia i specjalizacji. Patronem całego przedsięwzięcia były władze wydziału, obecnie mającego nazwę: Wydział Technologii Materiałowych i Wzornictwa Tekstyliów. Dokładnie o godz. 12.00 tego dnia zasiedliśmy w ławach Audytorium W-34. Spotkanie uroczyście otworzył Prodziekan Wydziału prof. Zbigniew Mikołajczyk i poprowadził przy współudziale Prodziekan ds. nauczania dr Barbary Niekraszewicz oraz prof. Jacka Szera Prezesa Stowarzyszenia Wychowanków Politechniki Łódzkiej witając przybyłych zaproszonych gości i nas absolwentów. Symboliczną minutą ciszy uczczono pamięć nauczycieli akademickich i absolwentów, których już nie ma wśród nas. Na spotkanie zaprosiliśmy naszych nauczycieli akademickich, profesorów, a byli to: Barbara Lipp-Symonowicz, Stefan Połowiński, Bogumił Łaskiewicz, Kazimierz Kopjas, Tadeusz Jackowski i Roman Jantas. Dotarł jedynie prof. Bogumił Łaskiewicz - nieobecność pozostałych została przyjęta z dużym zro-

zumieniem. Po ciepłych słowach w wystąpieniach profesorów Zbigniewa Mikołajczyka i Jacka Szera nastąpił ten najważniejszy punkt spotkania tj. wręczenie Złotych Dyplomów. Odbyło się ono bardzo uroczystie z zachowaniem kolejności roku ukończenia i według listy alfabetycznej. Absolwentom oprócz dyplomu i gratulacji z rąk prof. Z. Mikołajczyka i prof. J. Szera wykonano pamiątkowe zdjęcie przez delegowaną w tym celu osobę z Wydziału. Zadbano o to, jak również o krótką rejestrację z tego spotkania wykonaną przez TV Toya, kierowniczką Dziekanatu Wydziału Pani Monikę Iwanicką, której przy tej okazji serdecznie dziękują inicjatorzy spotkania za bezpośredni udział i zaangażowanie w organizację. Po części oficjalnego wręczania dyplomów prof. Zbigniew Mikołajczyk przedstawił bardzo interesującą prezentację o naszej Alma Mater, historii Wydziału, tradycji wręczania złotych, a także diamentowych dyplomów. Tak wielkie nazwiska jak: Alicja Dorabalska, Bohdan Stefanowski, Janusz Szosland, Paweł Prindisz, Marian Chwalibóg, Mieczysław Klimek, Władysław Bratkowski i wiele innych wywoływało wśród nas ogromne poczucie ważności, że było dane nam studiować na Uczelni i Wydziale w czasie, kiedy wykładowcami byli tak szanowani nauczyciele. Tę ważność podkreśliło jeszcze wystąpienie prof. Łaskiewicza, który z wielką swadą, opowiedział o swoim długoletnim uczestnictwie w życiu tej Uczelni i Naszego Wydziału, zwracając uwagę na problemy włókiennictwa w wielkim świecie polityki i gospodarki kolejnych administracji państwowych.

Po części oficjalnej, podczas cateringu, przy kawie, herbach i przekąskach mogliśmy porozmawiać o kolejach naszych losów po ukończeniu uczelni, o pracy, rodzinie i wnukach, a także o naszych sukcesach i problemach zdrowotnych. Niektórzy zmienili się bardziej niż inni, niektórzy prawie wcale, a jeśli jednak dostrzegało się już znaczną różnicę – to przecież im dojrzalsze wino tym

lepiej! Spotkania w grupkach, wymiana adresów, telefonów i e-maili wieńczyły zwykłe pożegnania się po tak pięknym i uroczystym spotkaniu. Jak zawsze na koniec powstaje pytanie czy jeszcze będzie nam dane spotkać się i porozmawiać? Trzeba zawsze mieć taką nadzieję. Załączone zdjęcia niech świadczą o ważności tego spotkania w naszym życiu, ale niech będą też dobrą nowiną dla kolejnych pokoleń absolwentów, którym życzymy podobnych przeżyć.

Stanisław Prus, Bogumił Gajdzicki



