

STOWARZYSZENIE POLSKICH CHEMIKÓW KOLORYSTÓW
FUNDACJA ROZWOJU POLSKIEJ KOLORYSTYKI

**XXVIII SEMINARIUM
POLSKICH KOLORYSTÓW**

Tendencje rozwojowe
technologii wykończalniczych
tekstyliów - rok po ITM - ie 2011

SZCZYRK

26.09. - 28.09.2012 r.

STOWARZYSZENIE POLSKICH CHEMIKÓW KOLORYSTÓW
FUNDACJA ROZWOJU POLSKIEJ KOLORYSTYKI

**XXVIII SEMINARIUM
POLSKICH KOLORYSTÓW**

Tendencje rozwojowe
technologii wykończalniczych
tekstyliów - rok po ITM - ie 2011

SZCZYRK

26.09. - 28.09.2012 r.

Za treść i formę publikowanych referatów oraz prezentacji odpowiedzialność ponoszą autorzy

Copyright© 2012 by Fundacja Rozwoju Polskiej Kolorystyki

Wszystkie prawa zastrzeżone

Wydawca: Fundacja Rozwoju Polskiej Kolorystyki
Plac Komuny Paryskiej 5a, 90-007 Łódź

Druk i oprawa:

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

ISBN 978-83-927176-4-5

Komitet organizacyjny XXVIII Seminarium

Teresa Basińska

Włodzimierz Dominikowski

Bogumił Gajdzicki

Alicja Kawiorska

Stanisław Prus

Rada Stowarzyszenia Polskich Chemików Kolorystów

Bogumił Gajdzicki - prezes Stowarzyszenia Polskich Chemików Kolorystów

Teresa Basińska - członek Rady SPChK

Wojciech Czajkowski - wiceprezes SPChK

Włodzimierz Dominikowski - członek Rady SPChK
prezes Fundacji Rozwoju Polskiej Kolorystyki

Alicja Kawiorska - sekretarz SPChK

Edyta Matyjas-Zgondek - członek Rady SPChK

Stanisław Pruś - wiceprezes SPChK

Jadwiga Sójka-Ledakowicz - wiceprezes SPChK

Jerzy Szczeciński - skarbnik SPChK

Joanna Szkiela - członek Rady SPChK

Lucjan Szuster - członek Rady SPChK

Komisja Rewizyjna SPChK

Włodzimierz Szczepaniak - przewodniczący Komisji

Joanna Lewartowska - członek Komisji

Zenon Grabarczyk - członek Komisji

Spis treści

1. System oczyszczania ścieków i zamykanie obiegu wody – linia odnowy wody w Zakładzie Włókienniczym „Biliński” Sp. j. <i>mgr inż. Lucyna Bilińska, mgr inż. Kamil Biliński</i>	7
2. Nanowłókna celulozowe o właściwościach hemostatycznych <i>dr inż. Anna Pinar, mgr inż. Romualda Koźmińska, mgr inż. Izabela Oleksiewicz</i>	15
3. Wpływ morfologii nanocząstek srebra na barwę włókien <i>mgr inż. Emilia Śmiechowicz, dr hab. inż. Piotr Kulpiński, dr inż. Jadwiga Bemska</i>	23
4. Modyfikacja właściwości sorpcyjnych materiałów o funkcjach ochronnych przed elektrycznością statyczną <i>dr inż. Anna Pinar, mgr inż. Izabela Oleksiewicz, mgr inż. Stanisława Wróbel</i>	35
5. Nowe rozwiązania technologiczne tekstyliów do zastosowania w przemyśle meblarskim <i>mgr inż. Agnieszka Walak, mgr inż. Romualda Koźmińska, mgr inż. Piotr Stankiewicz</i>	37
6. Pigmenty w barwieniu i druku materiałów włókienniczych <i>mgr inż. Tadeusz Laskowski</i>	49
7. Biodegradowalne materiały włókiennicze i polimery do zastosowań medycznych <i>dr hab. inż. Maciej Boguń, mgr inż. Paulina Król</i>	63
8. New trends in textile printing <i>Prof. Dr Ing. Miroslav Prasil</i>	67
9. Drukarki cyfrowe. Kolejna rewolucja w drukarstwie włókienniczym <i>mgr inż. Zenon Grabarczyk</i>	71
10. Drukarki dyszowe – nowoczesność i rozwój w Zakładzie Włókienniczym „Biliński” Sp.j. w dziedzinie druku wyrobów włókienniczych <i>mgr inż. Grzegorz Pogoda</i>	91
11. Wybrane barwniki pochodne 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazyny <i>dr inż. Kazimierz Blus</i>	103
12. Certyfikacja wyrobów – działalność Zakładu Certyfikacji Wyrobów Textil - Cert <i>mgr inż. Piotr Kantor, mgr inż. Jolanta Werner</i>	115
13. Wpływ monomerów hydrofilowych i hydrofobowych na właściwości polimerów czułych na temperaturę <i>mgr inż. Natalia Meissner, dr inż. Lucyna Herczyńska</i>	123
14. Metody analizy niektórych substancji zakazanych na wyrobach włókienniczych w krajach Unii Europejskiej w aktualnych dokumentach normalizacyjnych <i>dr inż. Bogumił Gajdzicki</i>	141
Postery:	
1. Optymalizacja odbarwiania ścieków przemysłowych i roztworów zawierających Ractive Black 5 odczynnikiem Fentona <i>mgr inż. Lucyna Bilińska, prof. dr hab. Stanisław Ledakowicz</i>	155
2. Analiza ścieków włókienniczych pod kątem wyboru najlepszej metody ich oczyszczania <i>mgr inż. Julita Wrębiak, mgr inż. Lucyna Bilińska, prof. dr hab. Stanisław Ledakowicz</i>	157
Informacja Fundacji Rozwoju Polskiej Kolorystyki o materiałach do badań i oceny odporności wybarwień	158

Lucyna Bilińska

Kamil Biliński

Zakład Włókienniczy „Biliński” Sp. j.

System oczyszczania ścieków i zamykania obiegu wody – linia odnowy wody w Zakładzie Włókienniczym „Biliński” Sp. j.

***Wastewater treatment plant, "water recovery system", in the „Biliński” Textile Company:
closed water circulation system***

Streszczenie

W pracy zaprezentowano stworzony przez Zakład kompleksowy system oczyszczania ścieków, tzw. „linię odnowy wody”. System ten oparty został na metodzie oczyszczania biologicznego osadem czynnym w warunkach mieszanych: anaerobowo – aerobowych, wspomaganych ultrafiltracją. Dodatkowo wyposażony on został w instalację ozonową firmy Thies – pierwszą tego typu na świecie. Dzięki temu rozwiązaniu udaje się zawrócić i utrzymywać w obiegu zamkniętym do 30% wody. Po procesie oczyszczania możliwe jest osiągnięcie ponad 95% redukcji ChZT i BZT₅ oraz ponad 90% redukcji azotu i fosforu ogólnego.

Abstract

In this paper a complete wastewater treatment plant, „water recovery system”, was shown. The treatment plant was created by the Bilinski Factory on its own. The wastewater cleaning method was based on the biologically activated sludge treatment under anaerobic - aerobic conditions, aided by ultrafiltration modules. Furthermore, the ozone plant by Thies Co. was used in this plant - the first of its kind in the world. Near 30% of water can be reused and kept in a closed circuit thanks to this solution. After the cleaning process over 95% COD and BOD₅ reduction and over 90% nitrogen total and phosphorus total reduction can be achieved.

Wstęp

Idea ochrony środowiska poprzez minimalizowanie emisji zanieczyszczeń od lat propagowana jest wśród krajów Unii Europejskiej. Oprócz nacisku na wzrost gospodarczy, co raz większą uwagę przywiązuje się do oddziaływania społecznego biznesu i ochrony środowiska. Jest to postępowanie oparte na tzw. idei „zrównoważonego rozwoju”, co spotyka się z rosnącym zainteresowaniem także przedsiębiorstw sektora włókienniczego. Jedną z firm inwestujących w rozwiązania proekologiczne, jest Zakład Włókienniczy „Biliński” Sp. j. w Konstantynowie Łódzkim. Wśród wielu realizowanych przez właścicieli ZW „Biliński” inwestycji należy wyróżnić te, które wpływają na poprawę stanu środowiska naturalnego. Już w latach 90. gdy problem ekologii nie był nagłaśniany Waldemar Biliński był propagatorem rozwiązań obecnie znanych pod pojęciem BAT. Powszechnie wiadomo, iż przemysł włókienniczy należy do jednych z najbardziej energo i wodochłonnych gałęzi przemysłu, a ponadto generuje znaczące ilości pyłów, ścieków i odpadów. Dlatego ustawodawstwo Unii Europejskiej podjęło próbę usystematyzowania działań na rzecz zmniejszenia emisji zanieczyszczeń generowanych przez ten przemysł określając ramy postępowania w materiałach referencyjnych: Reference Document on Best Available Techniques for the Textiles Industry – TXT, który został opracowany w latach 1998 – 2002 oraz Best Environmental Practice for Wet Processes in the Textile Processing Industry – BEP. Wymienione dokumenty są rozszerzeniem najważniejszego aktu prawnego w Unii Europejskiej dotyczącego ochrony środowiska – Dyrektywy 96/61/WE, tzw. Dyrektywy IPPC (ang. Integrated Pollution Prevention and Control).

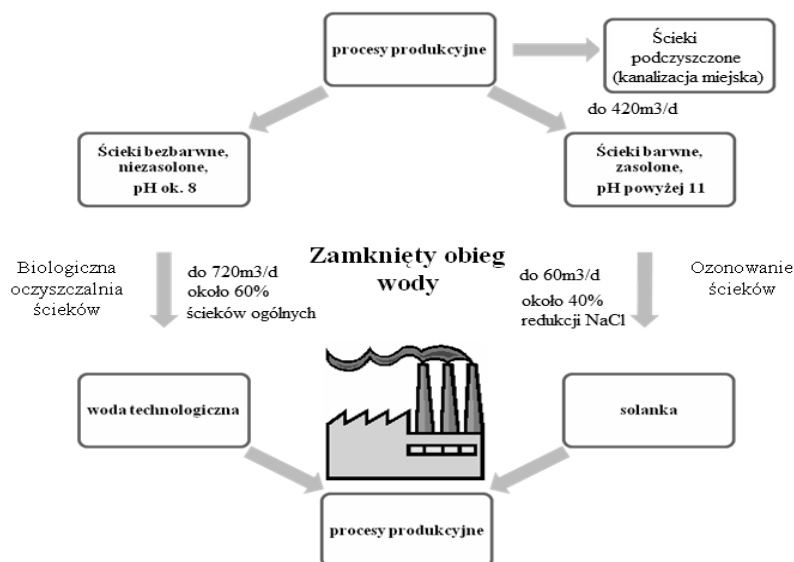
Można śmiało stwierdzić, iż już od lat wszystkie maszyny i urządzenia wykorzystywane w procesach produkcyjnych w Zakładzie Włókienniczym „Biliński”, a wcześniej „Farbolux - Biliński” spełniają wymagania zawarte w ww. dokumentach, a tym samym wpisują się w kanon BAT. Ponadto kierownictwo firmy podjęło szereg działań mających na celu zmniejszenie emisji zanieczyszczeń, bądź zużycia surowców i energii, wśród których należy wymienić:

- instalację odzysku ciepła ze ścieków z redukcją zanieczyszczeń wprowadzanych do miejskiej sieci kanalizacyjnej,
- ograniczenie poboru wody miejskiej poprzez wykorzystanie ujęć własnych,
- selektywną zbiórkę odpadów połączoną z recyklingiem,
- ograniczenie zużycia energii poprzez produkcję części pary technologicznej we własnym zakresie z biopaliw,
- ograniczenie zużycia wody w procesach technologicznych, poprzez jej oczyszczanie z wykorzystaniem metod biologicznych i fizykochemicznych i powtórne wykorzystanie – „linia odnowy wody”.

W niniejszej pracy przedstawiono system oczyszczania ścieków, dzięki któremu jest możliwe oczyszczenie i powtórne wykorzystanie wody do procesów technologicznych.

Charakterystyka ścieków

W pierwszej kolejności dokonano charakterystyki i podziału ścieków zakładowych na odpowiednie strumienie pod kątem ich podatności na biodegradację. Pozostałości detergentów, barwników, środków pomocniczych sprawiają, iż ścieki włókiennicze z farbiarni wyróżnia wysoka wartość pH, intensywne zabarwienie i zasolenie. Ponadto ścieki ogólne z farbiarni często charakteryzuje niekorzystny z punktu podatności na biodegradację stosunek BZT₅/ChZT. Dlatego też w ZW „Biliński” Sp. j. został wydzielony strumień ścieków kierowany do oczyszczania metodą biologiczną, w którego skład wchodzi głównie wody popłuczne, natomiast wykluczone zostały ścieki z operacji prania i barwienia. Podział strumieni ścieków w Zakładzie i gospodarkę nimi przedstawiono na rysunku 1.

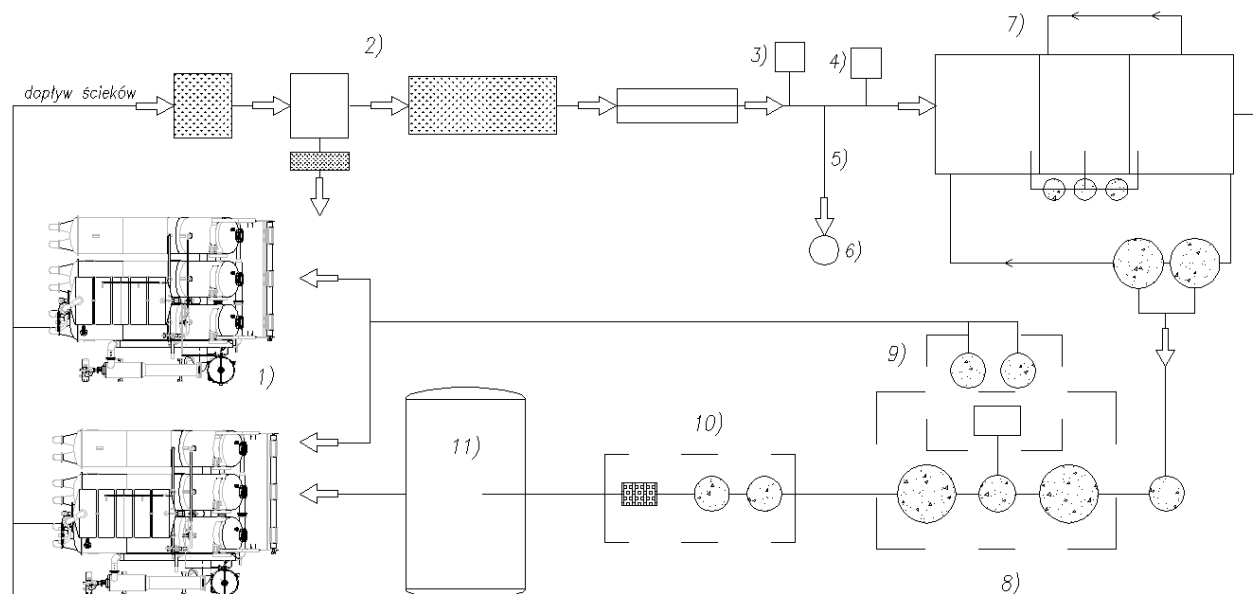


Rys. 1. Schemat rozdziału ścieków włókienniczych na strumienie w zależności od stopnia ich podatności na biodegradację z propozycją metody oczyszczania [Opracowanie własne].

Dodatkowo w zakładzie planowane jest wprowadzenie systemu oczyszczania i powtórnego wykorzystania solanki, którego działanie będzie oparte na wykorzystaniu ozonu.

System oczyszczania ścieków

System oczyszczania ścieków włókienniczych i zamykania obiegów wody opisany w niniejszej pracy przedstawiony został na rysunku 2.

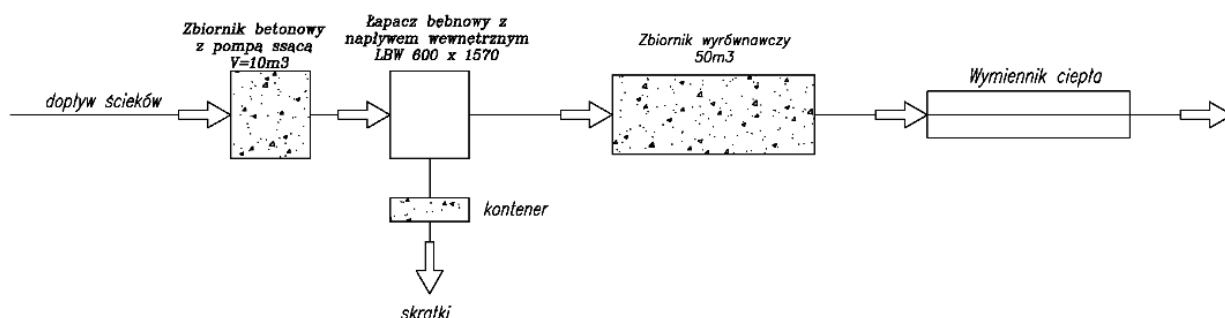


Rys. 2. Ogólny schemat ideowy instalacji biologiczno-chemicznego systemu oczyszczania ścieków Zakładu Włókienniczego „Biliński” Sp. j. – „Linia odnowy wody I” 1) aparaty barwiarskie firmy THIES, 2) filtracja i wymiana ciepła, 3) system dozowania kwasu z buforem 2m^3 , 4) system dozowania koagulantu z buforem 1m^3 , 5) awaryjny odpływ kanalizacyjny, 6) studzienka zbiorcza, 7) moduł biologicznego oczyszczania, 8) generator ozonu wyposażony w 1 kolumnę reakcyjną i 2 zbiorniki buforowe po 30m^3 , 9) generator ozonu wyposażony w 2 kolumny reakcyjne połączone bezpośrednio do aparatów barwiarskich, 10) filtry pospieszne z jonitem wysoko porowatym i systemem sterylizacji UV, 11) jeden z dwóch zbiorników buforowych wody ciepłej 50m^3 [opracowanie własne].

System oczyszczania ścieków w Zakładzie Włókienniczym „Biliński” oparty został na połączeniu metod biologicznych i fizykochemicznych. Działanie reaktorów biologicznych oczyszczalni ścieków oparte zostało głównie na klasycznym rozwiązaniu oczyszczania za pomocą osadu czynnego w układzie nityfikacja – denityfikacja wspomaganym systemem membran ultrafiltracyjnych. Natomiast przed oczyszczaniem biologicznym realizowane są etapy: filtracji, wymiany ciepła, adjustacji pH, koagulacji. Oczyszczalnia została wyposażona także w system tlenowej stabilizacji osadu nadmiernego.

Filtracja

Pierwszym etapem oczyszczania ścieków kierowanych na system linii odnowy wody jest ich częściowe uśrednienie, filtracja i obniżenie temperatury. Schemat realizacji tego etapu oczyszczania został pokazany na rysunku 3.



Rys. 3. Schemat modułu filtracji i wymiany cieplnej [opracowanie własne].

Ścieki farbiarskie mimo zastosowania indywidualnych filtrów na aparatach barwiarskich zawierają znaczną ilość frakcji włókien, które powodują często problemy z zapychaniem się układów kanalizacyjnych oraz wpływają niekorzystnie na pracę systemów przepompowni, z tego względu istnieje konieczność dodatkowego podczyszczania mechanicznego ścieków. Dlatego pierwszym etapem oczyszczania ścieków na „linii odnowy wody I” jest filtracja za pośrednictwem modułu mechanicznego. W pierwszej kolejności ścieki trafiają do zbiornika wyrównawczego o pojemności 10 m³, gdzie nieregularne zrzuty są zatrzymywane i uśredniane. Następnie pompą ścieki są dostarczane do samoczyszczącego filtra siatkowego, tzw. „łapacza bębnowego” firmy PFTechnology Sp. z o.o.. Urządzenie to gwarantuje oddzielenie cząstek stałych o wielkości do 0,2 mm, dzięki temu uzyskuje się ok. 75 % redukcję zanieczyszczeń stałych, ok. 10 % redukcję zanieczyszczenia organicznego w postaci zawiesiny oraz ok. 10% redukcję zanieczyszczenia w postaci BZT₅, usunięcie tłuszczu ewentualnie piasku oraz - co szczególnie jest ważne w przypadku barwiarni – włókien (Bilińska i in. 2012). Urządzenie pokazano na rysunku 4., natomiast na rysunku 5. pokazano skratki powstające w procesie filtracji .



Rys. 4. Samoczyszczący filtr siatkowy, tzw. „łapacz bębnowy” firmy PFTechnology Sp. z o.o. [Zdjęcie własne].



Rys. 5. Skratki powstające w procesie filtracji [Zdjęcie własne].

W module biologicznym nie został zastosowany osadnik wstępny. Zastosowano natomiast poziomy zbiornik o pojemności 60 m³ znajdujący się przed wymiennikiem ciepła, którego zadaniem jest uśrednienie parametrów jakościowych ścieków. Dodatkowo rolą tego zbiornika jest wyrównanie temperatury przed skierowaniem ścieków na wymiennik ciepła. W celu uzyskania najlepszego wymieszania i uśrednienia ścieków zbiornik pracuje w cyklu okresowego napełniania i opróżniania. Za zbiornikiem znajduje się studzienka z pompą zalewową, której zadaniem jest przepompowanie ścieków przez wymiennik ciepła rurociągiem bezpośrednio do modułów biologicznych.

Przeciwprądowy wymiennik ciepła przedstawiony na rysunku 6. pełni w układzie instalacji zakładowej dwie główne funkcje:

schłodzenie ścieków zebranych w zbiorniku buforowym do temperatury niższej niż 35°C;

- podgrzanie wody technologicznej do temperatury 40°C, która jest podstawową wodą do procesów farbiarskich.



Rys. 6. Wymiennik ciepła typu rura w rurze firmy Dofama Thies s. z o.o. [Zdjęcie własne].

Wymienniki tego typu są jednymi z najprostszych konstrukcji, dzięki temu są mało podatne na zapychanie, łatwe w konserwacji. Posiadają także optymalne parametry wymiany ciepłej na potrzeby przemysłu barwiarskiego. Wadą tego typu urządzeń w porównaniu z wymiennikami przepływowymi są jego gabaryty.

Korekta pH i koagulacja

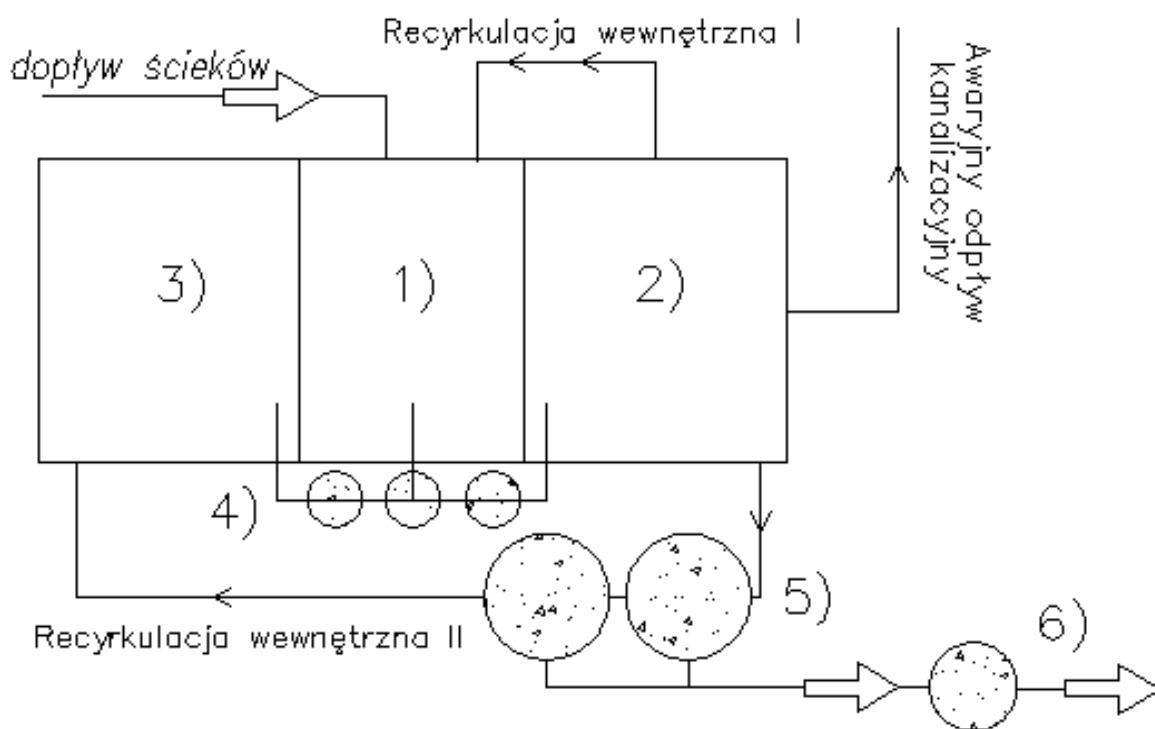
Przed skierowaniem ścieków do modułu biologicznego zostają one poddane neutralizacji, a następnie koagulacji. Neutralizacja ścieków jest operacją niezbędną w przypadku ścieków włókienniczych ze względu na duże wahanie wartości pH od 3 do nawet 12. Właściwa do zachodzenia procesów biologicznego oczyszczania wartość pH (od 6,8 do 8,6) jest osiągana przez progresywne dozowanie kwasu mrówkowego pompą Dosatronik TMS-PH Viton o wydajności 30,0 dm³/h (3 bar). Wartość pH jest kontrolowana automatycznie za pomocą elektrody Dosatronik PHGK 2.

W systemie oczyszczania ścieków „linia odnowy wody I” zastosowano nowatorską metodę koagulacji, dzięki temu proces ten można prowadzić równocześnie z oczyszczaniem biologicznym. W tym celu użyto specjalnego rodzaju koagulant, który uzyskuje się z kory akacji mearnsii – drzewa występującego popularnie w Brazylii. Produktu o nazwie Tanfloc SG firmy TANAC S.A. (EKOFLOR SG) zawiera do 33% taniny, która jest związkiem zaliczanym do garbników (Beltrán-Heredia J. i in., 2010). W wyniku użycia środka Tanfloc SG zaobserwowano 90% redukcję zabarwienia badanych prób ścieków. Stwierdzono także, iż tanina może stanowić dodatkowe źródło węgla w procesach biologicznych, ponieważ zauważono wzrost kłaczków osadu czynnego po jej zastosowaniu (Bilińska i in., 2012).

Moduł biologiczny

Ścieki po dodaniu koagulantu trafiają bezpośrednio do modułu biologicznego, który składa się z trzech reaktorów biologicznych. Moduł ten, poza komorami osadu czynnego, posiada część recyrkulacyjną między komorami, która umożliwia również redukcję osadu czynnego do trzech zbiorników stabilizacji tlenowej. Moduł biologiczny ponadto został wyposażony w system membran ultrafiltracyjnych, dzięki którym następuje oddzielenie osadu czynnego: oczyszczalnia pracuje zatem bez konieczności stosowania osadnika wtórnego.

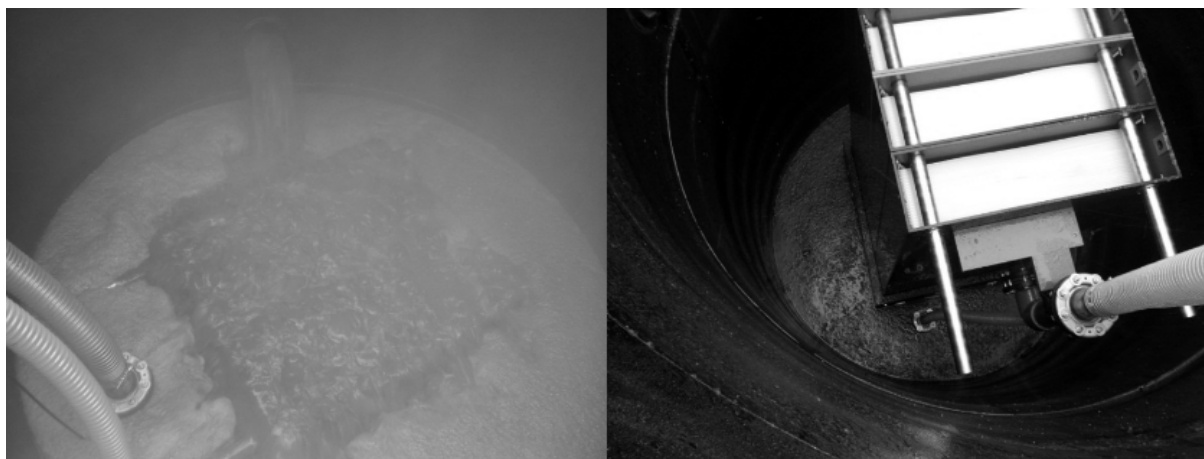
Proces oczyszczania biologicznego jest realizowany przez reaktor pracujący w systemie trójstopniowym. Składa się on z komory: anoksycznej (denitryfikacji), tlenowej I (nitryfikacji) i tlenowej II (nitryfikacji wtórnej). Poglądowy schemat modułu biologicznego przedstawiono na rysunku 7.



Rys. 7. Schemat modułu biologicznego oczyszczania. 1) komora tlenowa I (nitryfikacji), 2) komora tlenowa II (nitryfikacji wtórnej), 3) komora anoksyczna (denitryfikacji), 4) system stabilizacji tlenowej osadu nadmiernego, 5) 2 zbiorniki po 28m^3 z modułami ultrafiltracyjnymi o wydajności od 15 do $45\text{m}^3/\text{h}$ [Opracowanie własne].

Procesy oczyszczania biologicznego są realizowane kolejno w komorze tlenowej I, gdzie poziom natlenienia wyznaczono eksperymentalnie na $4\text{ mg O}_2/\text{dm}^3$, następnie w komorze tlenowej II ($1\text{ mg O}_2/\text{dm}^3$), skąd ścieki recyrkulowane zostają do komory anoksycznej ($0,2 - 0,3\text{ mgO}_2/\text{dm}^3$), gdzie zachodzą procesy denitryfikacji. W celu usunięcia azotu w większym stopniu oraz skrócenia czasu denitryfikacji zastosowano recyrkulację wewnętrzną z komory nitryfikacji wtórnej do komory denitryfikacji, która ma zapewnić denitryfikację azotanów (V) dopływających z podstawowej komory napowietrzania. Zadaniem ogólnym komory wtórnej nitryfikacji i denitryfikacji jest dodatkowa redukcja biogenów.

Oddzielenie osadu odbywa się za pomocą modułów filtracji membranowej. Na rysunku 8. pokazano moment instalacji kaset z membranami.



Rys. 8. Moduły membranowe serii BIO-CEL® BC100F i BC400 firmy MicroDyn Nadir [Zdjęcia własne].

Moduły membranowe serii BIO-CEL® BC100F i BC400 niemieckiej firmy MicroDyn Nadir są zbudowane z membran płytowych UP150 o wielkości por $0.05 \mu\text{m}$ (150 kDa) wykonanych z hydrofilowego sulfonu polietylenowego i zamkniętych w kasetach z PCV (Schwander Polska S.C, 2011). Kasety z membranami pracują zanurzone bezpośrednio w ściekach zawierających osad czynny, co zostało przedstawione na rysunku 8. Głównym zadaniem filtracji membranowej jest oddzielenie osadu czynnego oraz poprawa parametrów oczyszczanej wody. Po oddzieleniu osadu czynnego osiąga się 84,5% redukcji ChZT, 50% redukcji azotu i 89% redukcji OWO (Bilińska i in., 2012).

Ozonowanie

Zakład Włókienniczy Biliński jest w posiadaniu pierwszej na świecie, prototypowej instalacji ozonowania ścieków niemieckiego producenta – firmy Thies. Już rok przed prezentacją tego urządzenia na ubiegłorocznych targach ITMA w Barcelonie, zespół pracowników Z.W. Biliński rozpoczął pracę nad optymalizacją tego urządzenia wspólnie z inżynierami firmy Thies. Instalacja ozonowa ma możliwość pracy w dwóch trybach.

Pierwszy polega na automatycznym przesyłaniu kąpieli z maszyn barwiących i podczyszczaniu wody ozonem w trakcie trwania procesu barwienia. Taką podczyszczoną wodę można niezwłocznie wykorzystać do kolejnego etapu barwienia na danej maszynie barwiącej, co oznacza, iż zużywamy mniej wody w tym procesie.

Drugi tryb pracy instalacji ozonowej polega na sukcesywnym ozonowaniu wody zgromadzonej w zbiorniku buforowym po oczyszczaniu biologicznym. Po oczyszczeniu w kompleksie chemiczno-biologicznym – „linia odnowy I” - ścieki zostają kierowane do instalacji ozonowej, gdzie w wyniku utleniania następuje końcowe ich podczyszczenie i dezynfekcja.

Dzięki zastosowaniu ozonowania po oczyszczaniu biologicznym udaje się uzyskać ponad 95% redukcji ChZT i BZT₅ oraz ponad 90% redukcji azotu i fosforu ogólnego.

Natomiast dzięki zastosowaniu podczyszczania kąpieli podczas procesu barwienia jest możliwe ograniczenie ilości kąpieli (napełnień maszyny barwiącej) z 11 do 6 dla procesu barwienia reaktywnego oraz osiągnięcie oszczędności na poziomie ok. 0,40 PLN/kg przerobionego materiału.

Podsumowanie

W pracy przedstawiono innowacyjny system oczyszczania ścieków pracujący w Zakładzie Włókienniczym Biliński Sp. j. w Konstantynowie Łódzkim. Ciąg następujących po sobie etapów oczyszczania został dostosowany do ścieków włókienniczych, które charakteryzuje wysoka wartość pH, zasolenie i zabarwienie oraz niekorzystny stosunek ChZT do BZT₅ przez co

ścieki te są mało podatne na klasyczne procesy biologicznego oczyszczania. Po procesie oczyszczania uzyskano 95% redukcji ChZT, 96% redukcji BZT₅, 88% redukcji azotu ogólnego, 91% redukcji fosforu ogólnego i 90% redukcji ogólnego węgla organicznego. Uzyskany stopień oczyszczenia był wystarczający, aby zawrócić oczyszczoną wodę do procesów technologicznych. Uzyskano pełną powtarzalność kolorystyczną wsadów farbiarskich barwionych na „zawrócone” wodzie. W zakładzie jest możliwe utrzymywanie do 30% wody w obiegu zamkniętym. W przyszłości planowana jest rozbudowa systemu oczyszczania ścieków, aby możliwe było utrzymywanie w obiegu zamkniętym nawet 60% wody. Jednostkowy koszt oczyszczania oszacowano na 1,2 PLN/m³, natomiast cena wody i ścieków ustalona dla zakładu wynosi 10,5 PLN/m³ netto.

Prezentowana w niniejszej publikacji chemiczno-biologiczna oczyszczalnia ścieków włókienniczych pozwala skutecznie redukować zanieczyszczenia w miejscu ich powstawania oraz generuje znaczące oszczędności pod względem finansowym.

Literatura

1. Beltrán-Heredia J., Sánchez-Martín J., Gómez-Muñoz M.C., 2010. New coagulant agents from tannin extracts: Preliminary optimisation studies Chemical Engineering Journal, vol. 162, str. 1019–1025, doi:10.1016/j.cej.2010.07.011
2. Bilińska L., Bemska J., Biliński K., Ledakowicz S., „Zintegrowana chemiczno-biologiczna oczyszczalnia ścieków włókienniczych”, Inżynieria i Aparatura Chemiczna (Inż. Ap. Chem.), 2012 - przyjęte do druku
3. Materiały firmy Schwander Polska S.C, 2011 - oferta handlowa dla firmy Zakład Włókienniczy „Biliński” Sp. j.

Anna Pinar
Romualda Koźmińska
Izabela Oleksiewicz
Instytut Włókiennictwa

Nanowłókna celulozowe o właściwościach hemostatycznych *Cellulose nanofibers with hemostatic properties*

Streszczenie

W artykule przedstawiono wybrane wyniki badań warstw z nanowłókien celulozowych modyfikowanych galusanem bizmutu w kierunku zastosowania na materiały opatrunkowe. Nanowłókna wytworzono w procesie elektroprzędzenia metodą sucho – moką z użyciem do przygotowania roztworu przędzalniczego celulozy rozpuszczalnika N – tlenku – N – metylomorfoliny (NMMO). Dla przykładowych prób warstw z modyfikowanych nanowłókien celulozowych zaprezentowano wyniki badań działania hemolitycznego i badania in vitro właściwości sorpcyjnych. Działanie hemolityczne określono poprzez oznaczenie odsetka hemolizy oraz hemoglobiny osoczkowej. właściwości sorpcyjne wyrażono wskaźnikiem sorpcji oraz określono na podstawie obserwacji procesu wchłaniania krwi. Prezentowane wyniki badań dotyczą wybranych prób warstw z nanowłókien, do wytworzenia których zastosowano 7% i 30% modyfikatora hemostatycznego w stosunku do masy celulozy wykorzystanej do przygotowania roztworu przędzalniczego. Na podstawie wyników badań działania hemolitycznego stwierdzono, że oceniane warstwy z modyfikowanych nanowłókien celulozowych spełniają wymagania dla materiałów przeznaczonych do kontaktu z krwią oraz wykazują zwiększoną sorpcję, co może powodować szybką aktywację krzepnięcia krwi wewnątrz opatrunku w wyniku zatrzymania krwi w materiale. Badania właściwości hemostatycznych w zakresie aktywacji czynników krzepnięcia krwi w badaniach in vitro w obecności warstw z modyfikowanych nanowłókien celulozowych stanowią będą przedmiot kolejnych publikacji.

Abstract

The paper presents chosen tests results of layers of cellulose nanofibres modified by bismuth subgallate towards applying to dressing materials. Cellulose nanofibers were prepared by the dry-wet spinning method. To prepare the spinning solution cellulose solvent N-Methylmorpholine-N-oxide (NMMO) were used. For model samples of layers of modified cellulose nanofibres findings of the haemolytic action and testing the sorption properties by in vitro method were presented. The haemolytic action was determined by testing percentage of the haemolysis and plasmatic haemoglobin. The sorption properties were expressed by sorption indicator and were determined based on the observations of the blood absorbing process. Presented results concern chosen samples of nanofibres layers, for producing which 7% and the 30% of haematostatic modifier in relation to cellulose mass for preparing the spinning solution were applied. The hemolytic action test results show that assessed layers from modified cellulose nanofibres fulfill the requirements for the materials intended for the contact with blood as well as demonstrate the increased sorption what can cause faster activation of blood clotting inside the dressing materials in the result of stopping blood in the material. The test of hematostatic properties in the scope of bloods clotting agent activation in in vitro examinations in the presence of layers of modified cellulose nanofibres will constitute the object of next publications.

1. Wprowadzenie

Przedstawione w artykule wyniki prac doświadczalnych stanowią przedmiot działań Instytutu Włókiennictwa, zrealizowanych w ramach projektu badawczego nr NN 507 379 135 pn. „*Nanowłókna celulozowe przydatne do zastosowań medycznych*” [1]. Próby wytwarzania nanowłókien celulozowych zrealizowano w Katedrze Włókien Sztucznych Politechniki Łódzkiej. Proces elektroprzędzenia włókien przeprowadzono metodą sucho – moką z zastosowaniem do przygotowania roztworu przędzalniczego celulozy wodnego roztworu rozpuszczalnika organicznego NMMO. Sposób wytwarzania nanowłókien tą metodą został opracowany w Katedrze Włókien Sztucznych PŁ i stanowi przedmiot ochrony patentowej w krajowym i europejskim Urzędzie Patentowym [2-5]. Proces sterylizacji próbek oraz badania biologiczne przeprowadzono w Zakładzie Chirurgii Eksperymentalnej i Badania Biomateriałów Akademii Medycznej we Wrocławiu, zgodnie z wymaganiami norm dla wyrobów medycznych [6-9]. Hemostaza jest skomplikowanym zespołem mechanizmów utrzymujących w naczyniach płynną, nie krzepnącą krew i zatrzymujących krwawienie wywołane naruszeniem ciągłości naczyń. Utrzymanie krwi w naczyniach krwionośnych w stanie płynnym zapewnia hemostaza ciągła, natomiast hamowanie wypływu krwi z uszkodzonych naczyń hemostaza miejscowa, w której udział biorą ściany naczyń krwionośnych, płytki krwi oraz osoczowe czynniki krzepnięcia krwi. Pierwszą reakcją na krwawienie jest skurcz naczyń krwionośnych, który ogranicza dopływ krwi do uszkodzonego miejsca, uszczelnia śródbłonek i zmienia przepływ krwi sprzyjając aktywacji płytek i krzepnięciu krwi. Uszkodzenie tkanek powoduje powstanie czopa płytkowego na drodze adhezji i agregacji krwinek płytkowych. Krzepnięcie krwi jest procesem szybko zmieniającym niestabilny czop płytkowy w stabilny chemicznie skrzep fibrynowy. Istotą krzepnięcia krwi jest przekształcenie rozpuszczalnego białka (fibrynogenu) w nierozpuszczalną sieć fibryny pod wpływem białka o właściwościach enzymatycznych (trombiny) jako osoczowego czynnika krzepnięcia krwi [10]. Prawidłowa hemostaza jest wynikiem dynamicznej równowagi między czynnikami hamującymi i uczynniającymi przepływ krwi. Sprawnie działający układ hemostazy może być jednak nie wystarczający dla zatrzymania utraty krwi. W związku z tym do tamowania krwawienia medyczne zastosowanie znajdują środki o miejscowym działaniu hemostatycznym [9]. Zatrzymywanie krwawienia przez materiały hemostatyczne polega na mechanicznym ucisku powierzchni rany na których może dojść do tworzenia się i obkurczenia skrzepu. Szybkość procesu zatrzymywania krwawienia zależy od składu chemicznego materiału, struktury i właściwości powierzchni jak również składu krwi [11, 12]. Nowej generacji opatrunki medyczne wykazują funkcje aktywne, które przede wszystkim wspomagają i stymulują proces gojenia ran poprzez właściwości chłonne czy antybakteryjne [13, 14]. Materiały opatrunkowe o właściwościach hemostatycznych stanowią specjalną grupę wyrobów medycznych, znanych m.in. w zastosowaniu chirurgicznym i stomatologicznym [15, 16]. Przykładem materiałów o miejscowym działaniu hemostatycznym są m.in. opatrunki o nazwach handlowych *CeloxTM*, *Novacol[®]*, *Equispon[®]*, *SpongostanTM* oraz *Bloodcare Matrix* [17]. Działanie opatrunku *CeloxTM* polega na tworzeniu na powierzchni rany kleistej powłoki poprzez elektrostatyczne oddziaływanie różnoimiennych ładunków elektrycznych opatrunku i krwi. Wytwarzany jest on w formie granulek z chitozanu o znanych właściwościach antybakteryjnych, który nie jest środkiem koagulacyjnym. Opatrunek nie inicjuje więc w tym przypadku procesu krzepnięcia krwi, tylko blokuje proces krwawienia. *Novacole* należą do kolagenowych i bio - wchłanianych opatrunków medycznych o działaniu hemostatycznym, które polega na uwolnieniu czynników krzepnięcia krwi podczas kontaktu z kolagenem i w efekcie wytrąceniu z osocza krwi włókien fibryny. Czas resorpcji opatrunku wynosi ca 6 tygodni. *Equispon[®]* jest sorpcyjną, bio - wchłanianą gąbką hemostatyczną do zastosowania jako materiał opatrunkowy podczas zabiegów operacyjnych, którym towarzyszą krwawienia żyłne oraz w sytuacjach, gdy tradycyjne metody tamowania krwawienia są trudne lub niemożliwe do przeprowadzenia. Hemostaza przy zastosowaniu tego opatrunku osiągana jest w przeciągu kilku minut. Czas resorpcji opatrunku wynosi natomiast kilka dni. Postać gąbki o podobnych funkcjach i kie-

runku przeznaczenia hemostatycznego posiada również opatrunek *Spongostan*TM. Opatrunki hemostatyczne *Bloodcare Matrix* posiadają formę kompresu tkaninowego, a wytwarzane są utlenionej regenerowanej celulozy. Przeznaczone są przede wszystkim do aplikowania przy krwawieniach kapilarnych (z ran powierzchniowych) i z narządów mięsaszowych (np. wątroba) oraz w obszarach resekcji chirurgicznych.

Prezentowane w artykule materiały o założonym przeznaczeniu na opatrunki medyczne mają formę warstw, utworzonych z nanowłókien celulozowych, które poddano modyfikacji środkiem o działaniu hemostatycznym w fazie przygotowania roztworu przedzalniczego. W modyfikacji funkcji medycznych zastosowano galusan bizmutu, powszechnie znany jako dermatol stosowany w działaniu przeciwozrętkowym, przeciwzapalnym, osuszającym i lekko złuszcującym. Działanie hemostatyczne środka polega na denaturacji białek na powierzchni skóry czy błon śluzowych oraz utworzeniu tamującej krwawienie warstwy ochronnej [18].

2. Materiał badań

Materiał doświadczalny prezentowanej pracy dotyczy wybranych wariantów prób warstw z nanowłókien celulozowych, modyfikowanych galusanem bizmutu na etapie przygotowania roztworu przedzalniczego. Próby modyfikowanych biologicznie nanowłókien celulozowych wykonano według zoptymalizowanych parametrów składu roztworu przedzalniczego i warunków formowania włókien, które opracowano w wyniku zrealizowanych prac doświadczalnych projektu [1]. Roztwór przedzalniczy przygotowano w ewaporatorze próżniowym z zastosowaniem 2% celulozy bukowej o stopniu polimeryzacji 800 (DP), zawartości α — celulozy 94% i wilgotności 4,5%. W procesie rozpuszczania celulozy zastosowano 50% wodny roztwór N-tlenku-N-metylomorfoliny (NMMO) firmy Hustman Holland BV. W charakterze stabilizatora masy cząsteczkowej celulozy użyto ester propylowy kwasu gallusowego (*Tenox*) w ilości 0,1% w stosunku do α -celulozy. Prezentowane w artykule próby warstw nanowłókien wytworzono z zastosowaniem w roztworze przedzalniczym 7% i 30% galusanu bizmutu w stosunku do użytej masy celulozy. W procesie formowania nanowłókien zastosowano rozwiązanie, polegające na zapewnieniu ciągłego przepływu powierzchni kąpieli koagulacyjnej z możliwością regulacji prędkości odbioru nanowłókien i ograniczenia ich tendencji do sklejania. Proces oddzielenia nanowłókien od kąpieli koagulacyjnej według zastosowanego rozwiązania realizowany jest z fazy odbioru włókien na powierzchnię bębna urządzenia odbierającego [5]. Do wytworzenia warstw z modyfikowanych biologicznie nanowłókien celulozowych w fazie odbioru zastosowano nośniki tekstylne w postaci pianki poliuretanowej o masie powierzchniowej $56,5 \pm 0,2$ g/m² i grubości $2,22 \pm 0,13$ mm i dzianinę osnowową o masie powierzchniowej 106,1 g/m² i grubości 0,71 mm, do wytworzenia której zastosowano przędzę o masie liniowej 110 dtex f33 z teksturowanych włókien poliestrowych [19, 20]. Materiał dziewiarski stanowi objęte ochroną patentową rozwiązanie konstrukcyjne, które opracowano do zastosowania w fazie odbioru nanowłókien celulozowych wytwarzanych metodą suchą – mokrą w procesie elektroprzędzenia z roztworu celulozy w NMMO w celu zapewnienia równomiernego odbioru nanowłókien z kąpieli koagulacyjnej i otrzymania jednorodnej struktury tworzonej z nich warstwy po końcowej fazie koagulacji włókien i desorpcji wilgoci [21].

Próby formowania nanowłókien celulozowych przeprowadzono w temperaturze roztworu przedzalniczego 105°C, napięcia przyłożonego do głowicy przedniej 20 kV, odległości między elektrodami w strefie powietrznej 5 cm, temperatury kąpieli zestawiającej $20 \div 22^\circ\text{C}$ i czasu realizacji procesu elektroprzędzenia $7 \div 8$ godzin. W procesie elektroprzędzenia zastosowano 5. kanalikową dyszę przedzalniczą o średnicy kanalików 0,45 mm. Końcowy etap procesu wytwarzania warstw z nanowłókien obejmował kąpiel w alkoholu etylenowym w czasie 48 h. Rzeczywisty wygląd prób warstw z modyfikowanych galusanem bizmutu nanowłókien celulozowych, stanowiących przedmiot prezentowanej pracy, przedstawiono na zdjęciu 1. Nanowłókna odebrane na nośniku w formie pianki poliuretanowej wytworzono przy 30% udziale środka hemostatycznego, nato-

miast nanowłókna odebrane na nośniku w postaci dzianiny osnowowej przy 7% udziale modyfikatora. Objęte analizą próby warstw wykazują się grubością ca $0,07 \pm 0,01$ mm i masą powierzchniową ca $2,7 \pm 0,1$ g/m². Dla prób warstw wykonanych przy określonych parametrach procesu elektroprzędzenia, średnica nanowłókien celulozowych wynosi od 140 do 230 nm [19]. Na zdjęciu 2. przedstawiono przykładowo wygląd nanowłókien celulozowych wytworzonych określoną metodą elektroprzędzenia. Zdjęcia stanowią obrazy wykonane metodą elektronowej mikroskopii skaningowej przy powiększeniach 2000 x (zdjęcie 2a) i 6000 x (zdjęcie 2b). Obrazy wykonano w Laboratorium Mikroskopii IW z zastosowaniem mikroskopu JEOL JSM - 35C o rozdzielczości 6 nm.

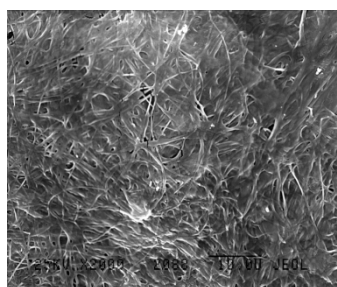


Zdjęcie 1a.

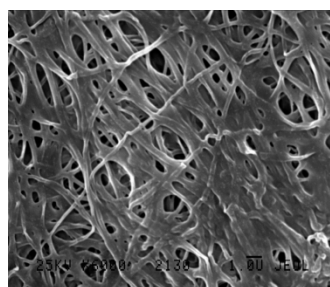


Zdjęcie 1b.

Zdjęcie 1. Rzeczywisty wygląd prób warstw z nanowłókien celulozowych, wykonanych na nośniku w postaci pianki poliuretanowej (1a) i na nośniku dzianinowym (1b).



Zdjęcie 2a.



Zdjęcie 2b.

Zdjęcie 2. Obrazy SEM prób warstw z nanowłókien celulozowych, wykonane przy powiększeniu 2000 x (2a) i 6000 x (2b).

3. Ocena prób warstw z modyfikowanych hemostatycznie nanowłókien celulozowych do zastosowania na opatrunki medyczne

Przed realizacją badań szczelnie zapakowane próbki poddano sterylizacji w autoklawie w temperaturze 210 °C, pod ciśnieniem 1 bar przez 15 min. Do badań zastosowano krew ludzką 0 Rh+, którą otrzymano do badań naukowych z Regionalnego Centrum Krwiodawstwa i Krwiolecznictwa we Wrocławiu i pobrano na płyn konserwujący CPD (skład: cytrynian sodowy, kwas cytrynowy, glukoza, dwuwodorofosforan sodowy).

3.1. Ocena działania hemolitycznego materiałów z użyciem krwinek czerwonych

W fazie przygotowawczej do badań świeżą krew ludzką grupy 0 Rh+ poddano wirowaniu z prędkością 2500 obr/min w czasie 10 min. Następnie odciągnięto osocze, leukocyty i krwinki płytkowe oraz górną warstwę krwinek czerwonych. Osad krwinek czerwonych przemyto trzykrotnie 150 mmol/l roztworem NaCl, za każdym razem delikatnie mieszając i odwirowując z prędkością 1800 obr./min przez 10 min odrzucając płyn znad osadu krwinek czerwonych. Do badań wykorzystano osad z zagęszczonych krwinek czerwonych.

Badania działania hemolitycznego przeprowadzono z wykorzystaniem trzech prób przygotowanych w pojemnikach polistyrenowych:

- ocenianej próbki warstwy z modyfikowanych nanowłókien celulozowych, którą poddano działaniu roztworu NaCl o stężeniu 150 mmol/l,
- próby kontrolnej, którą stanowił 0,9% roztwór NaCl w wodzie – roztwór fizjologiczny,
- próby o 100% hemolizie, którą stanowiła woda do iniekcji.

Próby inkubowano w temp. $37 \pm 1^\circ\text{C}$ przez 24 h. Następnie do wszystkich prób odmierzone po 0,02 ml zagęszczonych krwinek czerwonych i umieszczono w temp. $37 \pm 1^\circ\text{C}$ na czas 6 h. Po upływie tego czasu odciągnięto do probówek polistyrenowych płyn z nad ocenianej próbki oraz z próbki kontrolnej i próby o 100% hemolizie. Płyn wirowano z prędkością 1500 obr./min przez 10 min. Dla odwirowanego płynu zmierzono absorbancję przy długości fali 540 nm. Odsetek hemolizy (%H) obliczono według wzoru:

$$\%H = \frac{AB - AK}{A_{100} - AK} \times 100, \quad \% \quad (1)$$

gdzie:

AB - absorbancja próby badanej,

AK - absorbancja próby kontrolnej,

A_{100} - absorbancja próby ze 100 % hemolizą.

Dla próby warstwy z nanowłókien celulozowych, wytworzonych z użyciem 7% modyfikatora o działaniu hemostatycznym w stosunku do masy celulozy, otrzymano wartość wskaźnika hemolizy $1,66 \pm 0,32\%$, natomiast dla próby, którą wykonano z użyciem 30% modyfikatora wartość $1,94 \pm 0,25\%$ [9].

3.2. Ocena in vitro materiałów po czasowym kontakcie z krwią na podstawie badań stężenia hemoglobiny w osoczu

W badaniach zastosowano oceniane próby warstw z modyfikowanych nanowłókien celulozowych, które poddano działaniu krwi CPD. Równolegle do badań przygotowano próbę kontrolną, którą stanowiła sama krew. Próby w pojemnikach polistyrenowych poddano inkubacji w temperaturze $37 \pm 1^\circ\text{C}$ przez 120 min. Następnie krew w badanych próbach i próbie kontrolnej delikatnie wymieszano i pobrano do oznaczenia stężenia osoczowej hemoglobiny [9, 22-24]. Następnie, pełną krew (CPD) po czasowym (1h, 2h i 24h) kontakcie z badanymi próbkami oraz krew kontrolną poddano wirowaniu przez 10 min z prędkością 3000 obr./min. Po odwirowaniu oddzielono osocze od elementów morfotycznych krwi w celu otrzymania średnio bogato płytkowego osocza do oznaczenia stężenia hemoglobiny pozakrwinkowej. Osocze z badanych prób i próby kontrolnej rozcieńczono 5. krotnie i dodano do probówki zawierającej odczynnik Drabkina. Po 20 min oznaczono absorbancję prób i wzorca cyjanomethemoglobinowego przy długości fali 540 nm oraz przy 680 nm. Jako odnośnika (ślepa próbę) użyto odczynnika Drabkina. Stężenie hemoglobiny w osoczu (H_{bo}) obliczono według wzoru:

$$H_{bo} = \frac{AB \times W}{AW} \times 5, \quad \text{mg / dl} \quad (2)$$

gdzie:

AB – absorbancja próby badanej (absorbancja przy długości fali 540nm - absorbancja przy długości fali 680 nm),

AW – absorbancja wzorca (absorbancja przy długości fali 540 nm - absorbancja przy długości fali 680 nm),

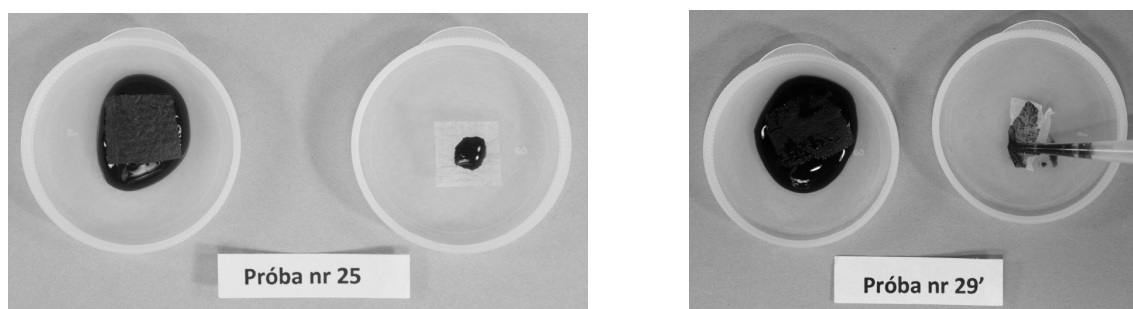
W – stężenie wzorca w mg/dl (60,02 mg/dl).

Stężenie hemoglobiny w osoczu krwi oznaczono po kontakcie z nanowłókniną celulozową oraz nośnikiem. Wartości porównano ze stężeniem hemoglobiny w osoczu krwi kontrolnej. Dla próby warstwy z nanowłókien celulozowych, wykonanej z użyciem 7% modyfikatora hemostatycznego otrzymano wartość $36,77 \pm 2,05$ mg/dl stężenia hemoglobiny w osoczu, a dla poliestrowego nośnika dzianinowego, który zastosowano do wytworzenia tej próby warstwy wartość $37,37 \pm 1,03$ mg/dl. Dla próby, którą wykonano z użyciem 30% galusanu bizmutu w stosunku do masy celulozy, stężenie hemoglobiny w osoczu wyniosło $37,38 \pm 1,05$ mg/dl, natomiast dla pianki poliuretanowej, stanowiącej w procesie ich wytwarzania nośnik dla nanowłókien, $37,03 \pm 1,42$ mg/dl [9].

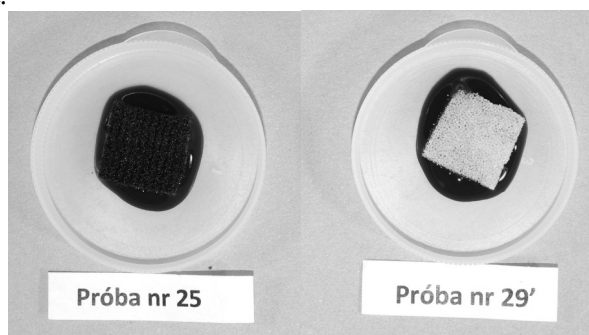
3.3. Ocena *in vitro* właściwości sorpcyjnych materiałów

Przygotowanie próbek do badań obejmowało umieszczenie ocenianych próbek na krwi cytrynianowej i/lub umieszczeniu krwi na badanych próbkach, co zobrazowano dla samych warstw z nanowłókien na zdjęciu 3, a dla warstw z nośnikami na zdjęciu 4. Stan próbek w badaniach po 10 min. zobrazowano dla samych próbek nanowłókien na zdjęciu 5, a dla próbek z nośnikami tekstylnymi na zdjęciu 6. Próba z nanowłókien, którą wykonano z użyciem 7% modyfikatora hemostatycznego i nośnika tekstylnego w postaci dzianiny ośnówowej na zdjęciu oznaczona została jako „Próba 25”, natomiast próba wykonana z użyciem 30% modyfikatora i nośnika w postaci pianki poliuretanowej jako „Próba 29”.

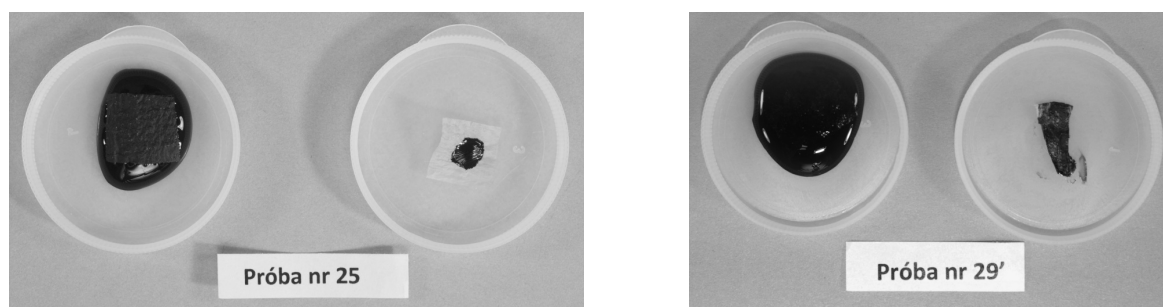
Makroskopowo obserwowano proces sedymentacji we krwi i zachowania się na powierzchni materiałów kropli krwi cytrynianowej.



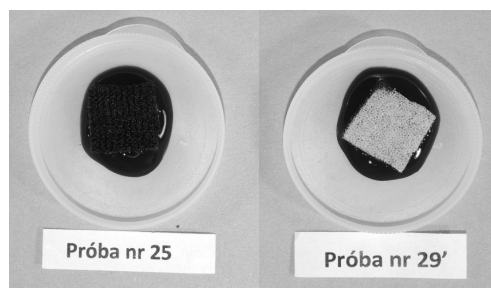
Zdjęcie 3. Warstwy z modyfikowanych hemostatycznie nanowłókien celulozowych w badaniach *in vitro* właściwości sorpcyjnych – początek badań.



Zdjęcie 4. Warstwy z modyfikowanych hemostatycznie nanowłókien celulozowych z nośnikami tekstylnymi w badaniach *in vitro* właściwości sorpcyjnych – początek badań.



Zdjęcie 5. Warstwy z modyfikowanych hemostatycznie nanowłókien celulozowych w badaniach *in vitro* właściwości sorpcyjnych – po 10 min kontaktu próbek z krwią.



Zdjęcie 6. Warstwy z modyfikowanych hemostatycznie nanowłókien celulozowych z nośnikami tekstylnymi w badaniach in vitro właściwości sorpcyjnych – po 10 min kontaktu próbek z krwią.

Analiza makroskopowa procesu sedymentacji we krwi i zachowania się kropli krwi cytrynianowej na powierzchni ocenianych próbek, zawierających nośnik oraz warstwę nanowłókien celulozowych, bezpośrednio po położeniu na powierzchni krwi cytrynianowej oraz po 5 min i 10 min kontaktu, wykazała pozytywną ocenę zastosowanych nośników.

Właściwości sorpcyjne ocenianych materiałów wykonano dla warstw z nanowłókien wraz z zastosowanymi do ich wytworzenia nośnikami tekstylnymi. Zmierzono czas do momentu wysycenia płynem oraz po 10 minutach kontaktu. Po upływie określonego czasu próbki usuwano i ważono. Zdolność sorpcyjną materiału oznaczono metodą analizy wagowej według wzoru:

$$W = \frac{M_w - M_a}{M_a} \times 100\%, \quad \% \quad (3)$$

gdzie:

W - wskaźnik sorpcji, %

M_w - masa materiału z płynem, g

M_a - masa wyjściowa materiału, g

Wartość wskaźnika sorpcji (W) obliczony dla próby warstwy z nanowłókien celulozowych wykonanej z użyciem 7% modyfikatora hemostatycznego i nośnika w postaci dzianiny osnowowej wynosi $887 \pm 46,11$ %. Natomiast dla próby, którą wykonano z użyciem 30% galusanu bizmutu w stosunku do masy celulozy i nośnika w postaci pianki poliuretanowej, wartość wskaźnika sorpcji wynosi $760 \pm 70,00$ % [9].

4. Podsumowanie

Zgodnie z wymaganiami norm dla wyrobów medycznych [7], wartość hemolizy dla materiałów przeznaczonych do kontaktu z krwią nie może przekroczyć 3%. Wyniki uzyskanych badań działania hemolitycznego wykazały, że oceniane w pracy próby warstw z modyfikowanych nanowłókien celulozowych spełniają w tym zakresie wymagania dla wyrobów medycznych.

Wartości hemoglobiny w osoczu, które otrzymane w badanych próbach warstw nanowłókien celulozowych dla nośników tekstylnych znalazły się w zakresie wartości stwierdzonych w grupie kontrolnej. Stężenie hemoglobiny pozakrwinkowej w osoczu dla wyrobów medycznych powinno kształtować się w zakresie $5 \div 40$ mg/dl [9, 25, 26]. Otrzymane wartości dla ocenianych prób nanowłókien i zastosowanych do ich uformowania nośników tekstylnych nie przekroczyły wartości 40 mg/dl, co wskazuje, że oceniane materiały spełniają przedstawione wymagania dla wyrobów medycznych.

Obliczone wartości hemolizy i hemoglobiny w osoczu nie przekraczają zakresu wartości referencyjnych dla tych wskaźników wskazując, że oceniane próby nie wywołują działania hemolitycznego. Próby materiałów zawierające warstwy z modyfikowanych hemostatycznie nanowłókien celulozowych o grubości $ca\ 0,07 \pm 0,01$ mm, charakteryzują się zwiększoną sorpcją, wchłaniają ponad 7 ÷ 8 krotność swojej masy co powinno spowodować szybszą aktywację procesu krzepnięcia wewnątrz materiału. Na podstawie przeprowadzonych badań i uzyskanych wyników można stwierdzić, że oceniane próby będą przyspieszać proces krzepnięcia krwi.

Potwierdzeniem będą badania właściwości hemostatycznych w zakresie aktywacji czynników krzepnięcia krwi w badaniach *in vitro* w obecności warstw z modyfikowanych nanowłókien celulozowych, które stanowią przedmiot kolejnych publikacji.

Literatura:

1. Projekt badawczy Nr NN 507 379 135 pn. *Nanowłókna celulozowe przydatne do zastosowań medycznych*". Instytut Włókiennictwa, 2008 – 2011.
2. P. Kulpiński: *Process for the production of nanofibres*. EP 1591569 B1. 16.09.2009r. Katedra Włókien Sztucznych PŁ.
3. B. Łaszkiewicz i inni: *Sposób wytwarzania nanowłókien*. P – 362 101. 11.09.2003r. Katedra Włókien Sztucznych PŁ.
4. P. Kulpiński i inni: *Sposób wytwarzania nanowłókien*. P – 367 600. 30.04.20034. Katedra Włókien Sztucznych PŁ.
5. B. Łaszkiewicz i inni. Sprawozdanie dla Instytutu Włókiennictwa z realizacji zadania nr 1 projektu badawczego Nr NN 507 379 135 pn. *Nanowłókna celulozowe przydatne do zastosowań medycznych*". Katedra Włókien Sztucznych PŁ. 2009.
6. PN-EN ISO 10993-12:2005: *Biologiczna ocena wyrobów medycznych. Część 12 : Przygotowanie próbek i materiałów odniesienia*.
7. PN-EN ISO 10993-1:2004: *Biologiczna ocena wyrobów medycznych. Ocena i badania*.
8. PN-EN ISO 30993-4:2006: *Biologiczna ocena wyrobów medycznych . Część 4. Wybór badań interakcji z krwią*.
9. M. Szymonowicz, E. Braniewicz, K. Fabiś: *Badania właściwości hemostatycznych nanowłókien celulozowych do zastosowań medycznych*. Sprawozdanie z badań dla Instytutu Włókiennictwa, czerwiec 2011. Zakład Chirurgii Eksperymentalnej i Badania Biomateriałów Akademii Medycznej we Wrocławiu.
10. J. Czapla, J. H. Skalski: *Zaburzenia hemostazy w kardiologii*. Kardiologia dziecięca pod red. J. Skalskiego i Z. Religi, Wydawnictwo Śląsk, 2003, tom 1, Rozdział 18, s. 296 – 309.
11. Szymonowicz M., Kratochwil J, Rutowski R., Staniszevska-Kuś J., Paluch D.: *Evaluation of the influence of topical haemostatics materials on coagulation and Fibrinolysis parameters*. Engineering of Biomaterials 1999, 7,8, 45-52.
12. Szymonowicz M, Paluch D., Solski L., Pielka S., Błańska A., Krucińska J.: *Evaluation of the influence of dibutylchitin materials for activation of blood coagulation system*. Engineering of Biomaterials 2004, 7, 38, 123-126.
13. Sopata M.: *Postępy w leczeniu odleżyn i ran przewlekłych*, Onkol. Pol. 2008, 11, 4: str. 153-156.
14. Silver S.: *Bacterial silver resistance: molecular biology and uses and misuses of silver compounds*. FEMS Microbiol. Rev., 2000, 2-3, 341-353.
15. Mrozowski T.: *Opatrunki nowej generacji*, Technika i technologia OPM 8/2008.
16. Walewska E. Okres okołoperacyjny. W: Walewska E. Podstawy pielęgniarstwa chirurgicznego. Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 2007;106-130.
17. Materiały informacyjne firm SAM Medical Products (USA) - *CeloxTM*, Kyron (Holandia) - *Novacol®*, Equimedical B.V. (Holandia) - *Equispon®*, Ferrosan Medical Device (Dania) i Anser Medical Ltd (UK) - *SpongostanTM*, Ethicon, Inc. (USA) i Anser Medical Ltd (UK) - *Bloodcare Matrix*.
18. Materiały informacyjne firmy Pharma-Cosmetic K. M. Adamowicz sp. z o.o. Karta charakterystyki: Bizmutawy galusan zasadowy.
19. A. Pinar, R. Koźmińska: *Nośnik tekstylny do zastosowania w procesie elektroprzedenia nanowłókien celulozowych*. Materiały konferencyjne. X Międzynarodowe Sympozjum Naukowo – Techniczne. Kroczyce, 24.-25.05.2012r.
20. A. Pinar, R. Koźmińska, I. Oleksiewicz: *Nanowłókna celulozowe o właściwościach antybakteryjnych*. Materiały konferencyjne. XXVII Seminarium Polskich Kolorystów. Ustroń, 12.-14.10.2011 r.
21. A. Pinar (IW), R. Koźmińska (IW), B. Świdorski (IW), B. Łaszkiewicz (PŁ) i P. Kulpiński: *Nośnik tekstylny dla nanowłókien celulozowych zwłaszcza na opatrunki*. Zgłoszenie patentowe Nr P. 396 907 z dnia 07.11.2011r. Instytut Włókiennictwa.
22. Szymonowicz M., Łowkis B: *In vitro testing method of polymers candidate destined for contact with blood*. Polimers in Medicine 1990, 20, s. 1-4, s.43- 54.
23. Raszeja – Specht A., Kabata J.: *Praktyczne aspekty koagulologii. Metody i interpretacja badań laboratoryjnych*. Bio-Ksel, Grudziądz 2001, s. 1-64.
24. Raszeja-Specht A.: *Badania hemostazy w praktyce laboratoryjnej*. Bio-Ksel, Grudziądz 2008, s. 1-87.
25. Janicki K.: *Hematologia*. Wyd. Lek. PZWL: Warszawa, 2001:394.
26. Szymonowicz M., Kratochwil J, Rutowski R., Staniszevska-Kuś J., Paluch D.: *Evaluation of the influence of topical haemostatics materials on coagulation and Fibrinolysis parameters*. Engineering of Biomaterials. 1999, 7,8, s. 45-52.

Emilia Śmiechowicz,

Piotr Kulpiński

Jadwiga Bemska

Politechnika Łódzka, Katedra Włókien Sztucznych

Wpływ morfologii nanocząstek srebra na barwę włókien

Streszczenie

Włókna celulozowe modyfikowane nanocząstkami srebra otrzymane zostały metodą wykorzystującą N-tlenek N-metylomorfoliny (NMMO) jako bezpośredni rozpuszczalnik celulozy. Otrzymano włókna o różnej barwie, co jak stwierdzono świadczy o różnej morfologii otrzymanych nanocząstek. W pracy określono wpływ wybranych warunków generowania nanocząstek srebra na ich kształt, wielkość oraz rozmieszczenie w matrycy celulozowej włókien oraz stwierdzono jaki wpływ mają powyższe parametry na kolor otrzymanych włókien. Nanocząstki srebra generowano bezpośrednio w 50% wodnym roztworze NMMO stosując różne czasy reakcji. Do analizy wymienionych parametrów nanocząstek srebra zastosowano metodę Dynamicznego Rozpraszania Światła (DLS) oraz metodę Transmisyjnej Mikroskopii Elektronowej (TEM). Barwa włókien została oszacowana na podstawie badań kolorymetrycznych wykonanych na Spektroflektrometrze.

Abstract

One obtained the cellulose fibers modified with silver nanoparticles using N-methylmorpholine N-oxide (NMMO) as a direct solvent of cellulose. The fibers have a various colors, which results from the differences in the morphology of the obtained silver nanoparticles. In this publication, the influence of chosen conditions of the silver nanoparticles generation on their shape, size and distribution in the cellulose matrix of the fibers was estimated. Moreover, one checked how these parameters influence the colour of the obtained fibers. Silver nanoparticles were generated directly in NMMO in various reaction's time. For the analysis of previously mentioned parameters of silver nanoparticles, Dynamic Light Scattering method (DLS) and Transmission Electrom Microscopy method were used. On the basis of colorimetric researches which were carried out with the Spectrophotometr, the colour of the fibers was estimated.

Wprowadzenie

Nawet dzisiaj, w dobie otaczającej nas ze wszystkich stron techniki, ciągle jeszcze zachwycamy się niezwykle efektami barwnymi wyrobów wykonanych przez starożytnych i średniowiecznych mistrzów. Oprócz witraży, dobrym przykładem wspaniałych umiejętności mistrzów sprzed stuleci może służyć pochodzący jeszcze z czasów rzymskich tzw. puchar Likurga. Opalizujące szkło, dające niezwykle efekty wizualne było obiektem zachwytu przez stulecia, jednak dopiero postęp w nauce umożliwił wyjaśnienie przyczyn tych zaskakujących zjawisk. Trwające wiele lat (od 1950 do 1980 roku) wnikliwe analizy składu szkła pucharu Likurga ujawniły obecność zawartych w nim nanocząstek złota i srebra. Badania wykonane metodą Transmisyjnej Mikroskopii Elektronowej (TME) wykazały obecność nanocząstek metalu o średnicach rzędu 50-100 nm. Prace eksperymentalne udowodniły również obecność w szkłe około 10 % miedzi oraz duży udział cząstek chlorku sodu o średnicach na poziomie 15-100 nm, który to związek prawdopodobnie pochodzi od soli mineralnych wprowadzonych do szkła podczas jego produkcji. Badania potwierdziły również, że na uzyskany efekt kolorystyczny pucharu miały także wpływ inne czynniki takie jak: precyzyjnie dobrane stężenie koloidu, średnica znajdują-

cych się w nim nanocząstek, proporcje występujących w nim pierwiastków, ich stopień utlenienia, a także czas, temperatura oraz warunki procesu ogrzewania [1].

Oprócz czysto naukowych i poznawczych walorów przeprowadzonych badań naukowych, wyniki te skłaniają nas do refleksji, iż już w czasach starożytnych manipulowano materią na poziomie, który dziś nazywamy nanotechnologią. Oczywiście, w tamtych czasach, wiedza na temat materii była bardzo fragmentaryczna, oparta w większości na wierzeniach, przesadach i magii, a próby uzyskania nowych materiałów przeprowadzano zazwyczaj opierając się na intuicji, co powodowało, że podejmowane próby kończyły się zazwyczaj bardzo przypadkowym i nie dającym się powtórzyć wynikiem. Wraz ze zmianą spojrzenia na budowę materii wiele z początku tajemniczych czy wręcz wyglądających na magię lub cuda zjawisk, zaczęto analizować, próbując wyjaśniać je na gruncie czysto naukowym. Oprócz dogłębnej analizy i szczegółowego wyjaśniania zjawisk, bardzo ważną z praktycznego punktu widzenia jest sprawa świadomego planowania i kontrolowania wszelkich procesów, co pozwolić na uzyskanie z góry oczekiwanego efektu i jego powtarzalność.

W roku 1908 próbę wyjaśnienia zjawisk zachodzących podczas oddziaływania nanocząstek z promieniowaniem elektromagnetycznym podjął niemiecki fizyk Gustaw Mie, który opracował teorię rozpraszania światła na sferycznej cząstce i jako pierwszy przedstawił racjonalne wyjaśnienie intensywnego koloru koloidalnych nanocząstek złota [2]. Teoria MIE jest opisem w języku elektrodynamiki klasycznej elastycznego (bez zmiany częstości) oddziaływania fali elektromagnetycznej z obiektem kulistym o dowolnym rozmiarze i dowolnych własnościach materiałowych określanych współczynnikiem załamania [2,3]. Zaletą klasycznej teorii MIE jest przede wszystkim jej względna prostota. W założeniach tej teorii przyjmuje się, że nanocząstki i otaczające je medium mogą być jednorodne.

W teorii możliwe jest opisanie wielu właściwości optycznych nanocząstek srebra mających złożone kształty i otoczonych przez dielektryczne środowisko o stosunkowo skomplikowanej strukturze. Przeprowadzone eksperymenty udowodniły, że klasyczna teoria elektromagnetyczna dobrze opisuje rzeczywistość pod warunkiem, że wymiary strukturalne nanocząstek charakteryzują się odpowiednio małymi wymiarami oraz, że złożone środowisko dielektryczne jest właściwie scharakteryzowane poprzez dobrze dobrany model [4,5].

Cechą metalicznych nanocząstek jest to, że pełnią one rolę podłoża zlokalizowanych plazmonów powierzchniowych, czyli oscylacji elektronów przewodzenia przy powierzchni (LSP, *localized surface plasmons*), które są przyczyną niezwykłych właściwości optycznych, a których nie obserwuje się w innych klasach materiałów. Wzbudzenie oscylacji gazu swobodnych elektronów w nanocząstce metalicznej oddziałującej z kompleksem fotosyntetycznym nazywane jest wzbudzeniem plazmonowym. W miejscu wzbudzenia plazmonowego dochodzi do lokalnego wzmocnienia pola elektromagnetycznego w otoczeniu nanocząstki metalicznej. Podstawą tego efektu jest zjawisko rezonansu plazmowego elektronów nanocząstek. Objętościowe materiały metaliczne wykazują stałą wartość rezonansu plazmonu, jednak w przypadku nanomateriałów jego wartość jest ściśle uzależniona od wielu parametrów, tj. rozmiaru, kształtu nanocząstek, rodzaju medium, w jakim są osadzone oraz wzajemnych oddziaływań. Stwierdzono, że długość fali powierzchniowego rezonansu plazmowego jak i jego kształt uzależnione są od miejscowego współczynnika załamania [6-10]. Również różnica we współczynnikach refrakcji pomiędzy pigmentem a medium jest jednym z powodów, dla których dwutlenek tytanu, a także i wiele innych nieorganicznych pigmentów, mających współczynniki refrakcji większe od 2.0, posiadają dobre właściwości rozpraszające światło [11].

Zmieniając na przykład rodzaj materiału otaczającego nanocząstki wpływa się na zmianę "lokalnego środowiska dielektrycznego", na którym ma miejsce powierzchniowy rezonans plazmowy, uzależniony m.in. od wielkości współczynnika refrakcji [12]. W przypadku, gdy nanocząstki o średnicach 80 nm znajdują się w wodzie (współczynnik refrakcji $n = 1,33$) wówczas punkt rezonansu plazmowego zgodnie z teorią MIE jest równy około 445. Natomiast jeśli nanocząstki o średnicach 65 nm są zawieszone w powietrzu (gdzie $n = 1,00$), długość fali rezonansu

plazmowego jest równa około 380 [6,7]. Na podstawie przytoczonych powyżej przykładów można stwierdzić, iż na zabarwienie układów, w których znajdują się nanocząstki zasadniczy wpływ ma ich wielkość oraz właściwości otoczenia.

Stwierdzono również, że oprócz powyżej wymienionych parametrów, na własności optyczne nanocząstek w znacznym stopniu wpływa ich wrażliwość na obecność innych materiałów plazmonicznych. Okazuje się, że plazmoniczne nanocząstki mogą również oddziaływać na siebie, gdy znajdują się wystarczająco blisko siebie. W takim przypadku, powierzchniowe plazmony ulegają sprzężeniu, a układ taki przyjmuje niższy stan energetyczny, co powoduje przesunięcie długości piku rezonansu plazmowego obu cząstek ku czerwieni, czyli przesunięcie ku dłuższym długościom fal. W bardzo podobny sposób zachowują się elektrony tworzące orbitale cząsteczkowe. Rezonans orbitali w plazmonie jest odpowiedzialny za zmiany w widocznym kolorze roztworu plazmonicznych nanoczątek. W przypadku, gdy powierzchniowy rezonans plazmowy znajduje się w stanie wzbudzonym, intensywność absorpcji i emisji promieniowania oraz rozpraszania promieniowania może być do 40 razy większa od wartości w układach, w których nanocząstki nie są plazmoniczne [6,7].

Pokazano także, że plazmoniczne nanocząstki złota lub srebra mające średnice na poziomie od około 10 do 150 nm silnie rozpraszają i absorbują światło. Na kolor dyspersji takich nanocząstek ma wpływ rodzaj otaczającego je medium, ich rozmiar i kształt co decyduje o pochłanianiu i rozpraszaniu światła widzialnego oraz ultrafioletowego. Przykładem mogą być dyspersje sferycznych nanocząstek złota, które z powodu silnego rozpraszania i absorpcji w zielonym obszarze widma mają kolor rubinowo-czerwony. Natomiast, zawiesiny nanocząstek srebra są żółte z powodu rezonansu plazmowego w niebieskim zakresie widma [6,7].

Specyficzna budowa chemiczna nanocząstek sprawia, że zachodzą na nich takie zjawiska jak absorpcja, emisja lub rozpraszanie światła. Czasami ich specyficzna budowa pozwala na zachodzenie wszystkich tych procesów jednocześnie. W praktyce syntezę nanocząstek metalicznych prowadzi się w taki sposób, aby uzyskać efekt absorpcji, emisji, czy rozpraszania światła o określonej długości fali, czego wynikiem w zależności od otaczającego je materiału będzie odpowiednio zaprogramowany kolor. Żywe kolory powstają w wyniku zjawiska wywoływanego przez oscylujące elektrony na powierzchni każdej cząstki, które są pobudzone przez światło o określonej długości fali. Wpływając na częstotliwość oscylacji elektronów poprzez zmianę wymienionych powyżej parametrów mamy możliwość programowania i uzyskiwania praktycznie dowolnego koloru [6,7].

W praktyce, plazmoniczne nanocząstki metali są wykorzystywane do zmiany koloru syntezowanych dyspersji oraz wielu rodzajów materiałów. Zmieniając rozmiar nanocząstek, ich kształt, odległość pomiędzy nimi, jak i rodzaj otaczającego je materiału, można kontrolować oddziaływanie światła z ośrodkiem i ostatecznie uzyskać szerokie spektrum kolorów [13,14]. Obecnie nanocząstki metali wykorzystuje się nie tylko do barwienia szkła, ale również do barwienia materiałów polimerowych. W przypadku wprowadzania nanocząstek srebra uzyskuje się nie tylko ciekawą barwę, ale również efekt bakteriobójczy. Dużą zaletą materiałów polimerowych jest to, iż możliwe jest ich formowanie w wyroby o przeróżnych kształtach i zastosowaniach. Z wielu polimerów, zarówno syntetycznych jak i naturalnych, możliwe jest formowanie włókien, co otwiera kolejne, niesłyszane szerokie możliwości ich zastosowań. Okazuje się, iż w przypadku włókien możliwa jest modyfikacja ich właściwości nanocząstkami metalicznymi.

W niniejszej publikacji skupiono się na modyfikacji nanocząstkami srebra włókien celulozowych, otrzymywanych metodą wykorzystującą wykorzystującą N-tlenek N-metylmorfoliny (NMMO) jako bezpośredni rozpuszczalnik. Celem niniejszej pracy jest pokazanie w jaki sposób warunki reakcji (w tym przypadku czas) mają wpływ na parametry nanocząstek i jak one wpływają na zmianę barwy otrzymanych włókien. Zastosowane metody badawcze pozwalają na oszacowanie ilościowe parametrów i ustalenie, który z wymienionych parametrów ma istotny wpływ na barwę włókien.

Metodyka badań

Surowcami i materiałami służącymi do przygotowania roztworów przedziałniczych z udziałem nanocząstek srebra były: masa celulozowa świerkowa (DP=1236) rozpuszczalnik – 50 % wodny roztwór N-tlenku-N-metylomorfoliny (NMMO), stabilizator termiczny – ester propylowy kwasu gallusowego (Tenox PG) oraz prekursor nanocząstek srebra – azotan srebra AgNO_3 . W celu otrzymania włókien celulozowych zawierających nanocząstki srebra zastosowano następującą procedurę:

do 50 % wodnego roztworu NMMO wprowadzano 0,01M AgNO_3 w roztworze wodnym, aby odpowiadało to teoretycznie obliczonej zawartości nanocząstek srebra we włóknie równej 0,05 % (500 ppm). Uzyskany poprzez zmieszanie dwóch wyżej wymienionych roztworów układ przechowywano w ciemni w temperaturze 20°C, stosując dla każdej próby różny czas inkubacji nanocząstek odpowiednio 12, 24, 48 oraz 72 godzinny. Po tym czasie, sporządzano roztwór przedziałniczy, wykorzystując również uzyskane dyspepsy, a następnie formowano włókna metodą opisaną w publikacjach dotyczących tej problematyki [15, 16].

Oznaczenie podstawowych parametrów nanocząstek srebra metodami dynamicznego rozpraszania światła (DLS) oraz metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM)

Oznaczenie wielkości cząstek oraz ich rozkładu wielkości średnicy i objętości wykonano metodą dynamicznego rozpraszania światła wykorzystując do tego celu aparat PSS NIKOMP 380 (Santa Barbara, Kalifornia). Ponieważ metoda DLS pozwala na oznaczanie średnic cząstek jedynie w ciekłych próbkach, w przypadku włókien konieczne jest ich rozpuszczenie w celu „uwolnienia” znajdujących się w matrycy polimerowej cząstek. Warunkiem uzyskania wiarygodnych wyników pomiaru ciekłej próbki jest dobór odpowiedniej lepkości badanego roztworu. Omawiane w tej publikacji układy, uzyskiwane są poprzez rozpuszczenie włókien, co sprawia, że jednym ze składników roztworu, który ma zasadniczy wpływ na lepkość badanego roztworu jest celuloza. Z tego względu, niezwykle ważną sprawą staje się dobór odpowiedniego stężenia oraz średniego stopnia polimeryzacji celulozy. Uzyskanie właściwych parametrów jest możliwe poprzez kontrolowane obniżenie średniego stopnia polimeryzacji celulozy otrzymanych włókien. Dlatego też przed procesem rozpuszczania włókien poddaje się naświetlaniu promieniowaniem UV o dawce 50 J/cm², wykorzystując do tego celu stanowisko laboratoryjne wyposażone w lampę UV [17]. Zdegradowane włókna rozpuszczane są w kompleksowym winianie sodowo-żelazowym, a następnie wytrząsane w ciągu 1 godziny na wytrząsarce laboratoryjnej celem całkowitego rozpuszczenia obecnych w układzie mikrożeli. Analiza metodą DLS obejmowała wyznaczenie rozmiaru nanocząstek, ich rozkładu wielkości średnicy i objętości, ich udziału liczbowego i objętościowego oraz intensywności rozpraszanego na badanych cząstkach światła.

Celem potwierdzenia wyników uzyskanych metodą DLS do analizy wykorzystano metodę TEM. Na metodę tą zdecydowano się z uwagi na to, iż pomiar tą metodą opiera się na całkowicie odmiennych zasadach od metody DLS, co pozwala na porównanie wyników uzyskanych dwoma całkowicie różniącymi się metodami. Dodatkowym walorem metody TEM jest możliwość bezpośredniej obserwacji obiektów i możliwość oszacowania kształtu oraz rozmieszczenia nanocząstek srebra w matrycy polimerowej włókna. Do badań wykorzystano Transmisyjny Mikroskop Elektronowy TECNAI G2 (200kV). Mikrostrukturę włókien modyfikowanych nanocząstkami srebra obserwowano w jasnym polu wg dyrektywy P/19/IB-05 wyd. 03 z dnia 25.07.2003. Analizę otrzymanych zdjęć TEM przeprowadzono za pomocą programu NIS-Elements.

Badania kolorymetryczne włókien przy użyciu spektrofotometru

Barwę otrzymanych włókien oceniono przy użyciu spektrofotometru Mackbeth Color EYE 2000. W celu wykonania pomiaru, próbki włókien ułożono równolegle na przygotowane do tego celu sztywne podkładki. Próbkę oraz pomiar wykonano zgodnie z normą PN EN ISO

105-JO1: 2002. Zmierzono wartości emisji światła od powierzchni włókien, które pokazano na krzywych widmowych (Rys. 2), różnice barwy dla poszczególnych włókien względem barwy włókna bez modyfikatora (Rys. 3). Wyznaczono współrzędne trójkromatyczne barwy x,y [18], które przedstawiono na wykresie chromatyczności barwy (Rys.4).

Barwa może być opisana jako punkt w trójwymiarowej przestrzeni. Składowe trójkromatyczne obliczane są ze wzorów:

$$X = \int_{\lambda} R(\lambda) E(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda$$

$$Y = \int_{\lambda} R(\lambda) E(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda$$

$$Z = \int_{\lambda} R(\lambda) E(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda$$

Zaś wartości współrzędnych barwy oblicza się ze wzorów:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad y = \frac{Y}{X + Y + Z}$$

gdzie:

R- wartość emisji światła w funkcji długości fali, E- znormalizowane i zatwierdzone przez CIE charakterystyki widmowe iluminantów (czyli źródeł światła) rzeczywistych jak również nierzeczywistych, $\bar{x}(\lambda)$; $\bar{y}(\lambda)$; $\bar{z}(\lambda)$ - znormalizowane i zatwierdzone przez CIE charakterystyki względnych współrzędnych trójkromatycznych [18].

W zależności od barwy badanej powierzchni opisywanej w funkcji $\lambda_{\max}$ barwa pochłanianego światła zmienia się w szerokim zakresie barw:

Tabela 1. Barwa powierzchni w funkcji $\lambda_{\max}$ [18].

Barwa pochłanianego światła	$\lambda_{\max}$. [nm]	Barwa powierzchni
fioletowa	400-435	żółtozielona
fioletowoniebieska	435-460	żółta
niebieska	460-480	pomarańczowa
zielononiebieska	480-495	czerwona
zielona	510-560	purpurowa
zielonożółta	560-575	fioletowa
żółta	575-590	fioletowoniebieska
pomarańczowa	590-600	niebieska
czerwona	600-700	zielononiebieska

Wyniki i dyskusja

Badania podstawowych parametrów nanocząstek srebra (rozmiar średnic ziaren, ich kształt, ich rozmieszczenie w matrycy włókien, a także ich udziały objętościowe i liczbowe oraz obecność wytworzonych przez nie aglomeratów) przeprowadzono dwiema metodami: DLS i TEM zgodnie z opisem zamieszczonym powyżej.

Tabela 2. Wyniki analizy roztworu uzyskanego z rozpuszczonych włókien celulozowych nie zawierających modyfikatora (S) oraz roztworów uzyskanych z rozpuszczonych włókien celulozowych zawierających nanocząstki srebra inkubowane w czasie 12, 24, 28 i 72 h.

Nr włókna	Czas inkubacji	Nr frakcji	Udział objętościowy		Udział liczbowy		Intensywność dynamicznego rozpraszania światła	
			Średnica (nm)	Udział procentowy (%)	Średnica (nm)	Udział procentowy (%)	Średnica (nm)	Udział procentowy (%)
S	0	1	3,8	100	3,8	100	3,8	100
W-12	12 h	1	20,3	89,2	19,8	98,7	22,4	4,0
		2	99,0	5,2	94,1	1,2	108,3	27,1
		3	799,8	5,5	742,7	0,1	742,7	68,9
W-24	24 h	1	22,6	61,1	21,5	99,0	24,3	1,4
		2	209,5	1,2	202,6	0,2	230,7	12,6
		3	1627,5	37,7	1576,5	0,8	1576,2	86,0
W-48	48 h	1	----	----	----	----	----	----
		2	118,3	10,7	112,0	71,6	128,7	19,2
		3	2422,8	89,3	2422,8	28,4	2422,8	80,8
W-72	72 h	1	----	----	----	----	----	----
		2	200,3	2,9	193,6	40,6	211,3	24,2
		3	4453,4	97,1	4299,4	59,4	4299,7	75,8

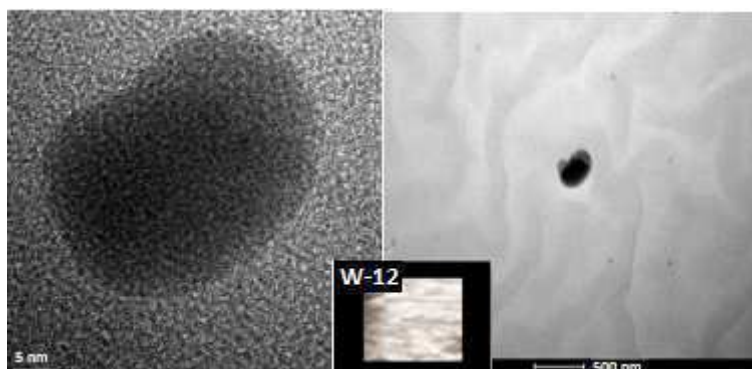
Gdzie:

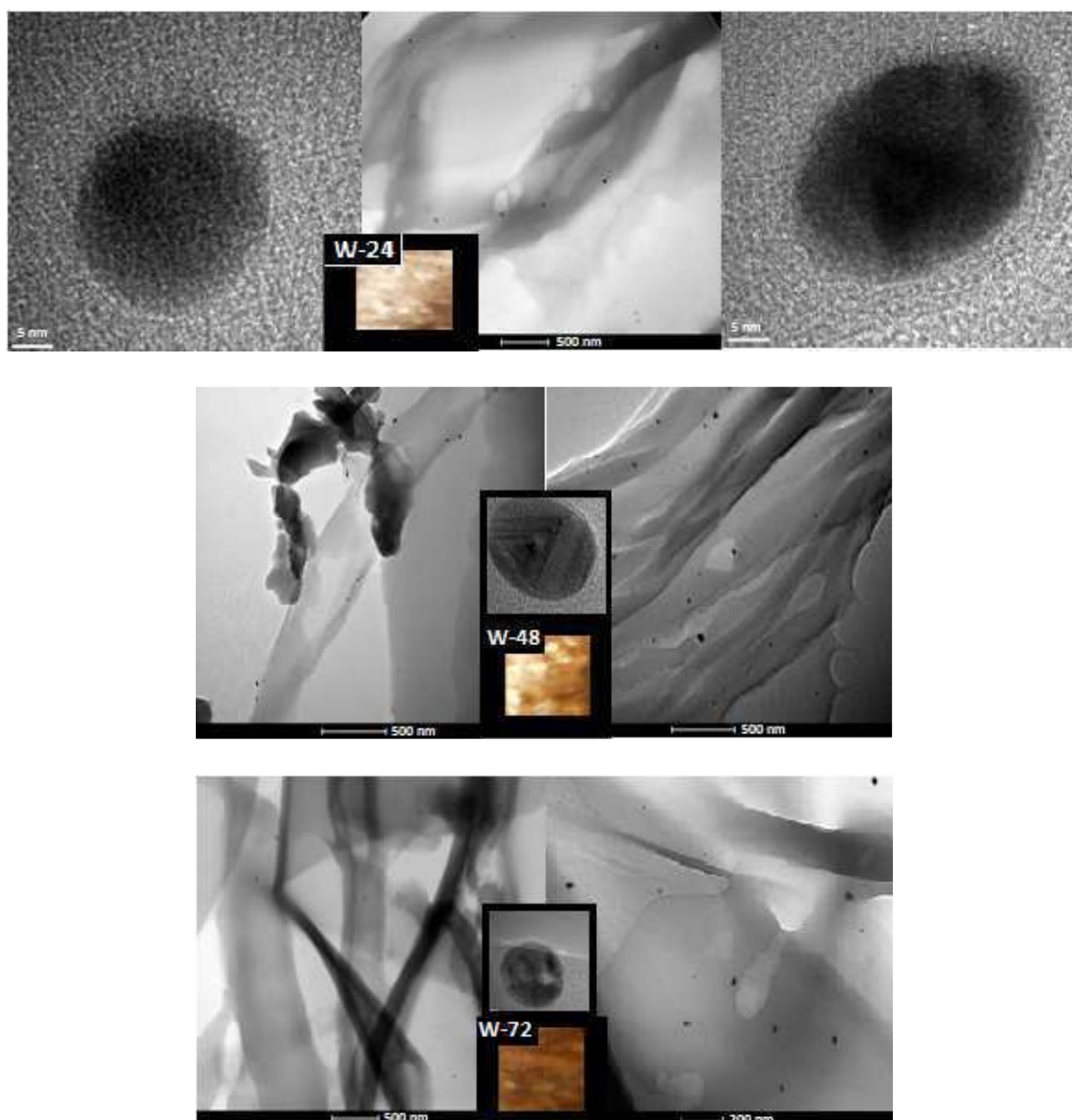
S- włókno standardowe bez modyfikatora

W-12, W-24, W-48, W-72 - włókna zawierające nanocząstki srebra generowane w NMMO w T=20°C w czasie odpowiednio 12 h, 24 h, 48 h i 72 h

Fracja 1 - frakcja nanocząstek srebra

Fracja 2 i 3 – frakcje aglomeratów nanocząstek srebra





Rys. 1. Zdjęcia TEM nanocząstek srebra we włóknach „W-12”, „W-24”, „W-48” i „W-72”.

Zamieszczone w Tabeli 2. wielkości średnic nanocząstek uzyskano metodą dynamicznego rozpraszania światła (DLS). Należy podkreślić, iż podane wartości nie oznaczają, iż w badanym układzie znajdują się jedynie cząstki o podanych średnicach. To, iż w badanych włóknach występują również cząstki o innych wymiarach niż podano w Tabeli 2, potwierdzają wyniki uzyskane metodą TEM. W metodzie DLS pomiar rozmiarów nanocząstek srebra możliwy jest jedynie w roztworze, co powoduje, że badane są nanocząstki „uwolnione” z matrycy polimerowej. Poruszające się swobodnie w roztworze nanocząstki mogą mieć tendencję do aglomeracji, co powoduje, że rejestrowane są sygnały pochodzące wyłącznie od aglomeratów nanocząstek, na których ma miejsce silne rozpraszanie światła. Jak wynika z wcześniejszych doświadczeń, obecność nawet stosunkowo niewielkiej ilości aglomeratów może zakłócać rozpraszanie światła na nanocząstkach o małych średnicach. W przypadku badań TEM obserwacja nanocząstek zachodzi na włóknie w stanie „zamrożonym”, co oznacza, że obserwowany jest rzeczywisty obraz włókna. Na podstawie otrzymanych wyników należy stwierdzić, iż celowe jest stosowanie metody DLS i TEM jednocześnie, gdyż obie metody w pewien sposób uzupełniają się, co pozwala to na potwierdzenie otrzymanych wyników. Badania metodą DLS pozwalają stwierdzić, że rozpraszanie światła zachodzi wyłącznie na nanocząstkach srebra, ponieważ w każdym z badanych układów otrzymanych przez rozpuszczenie włókien nie zaobserwowano frakcji charakterystycznej dla kłębków celulozy.

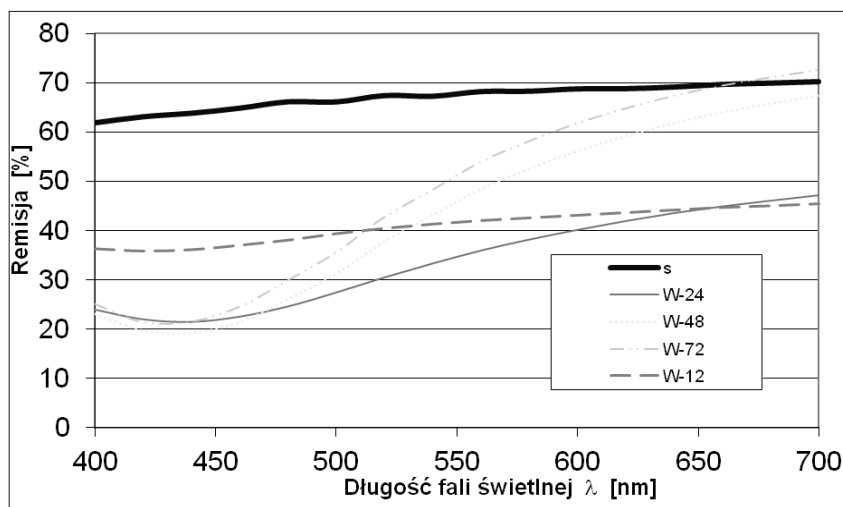
Analiza wyników uzyskanych metodami DLS i TEM pozwala stwierdzić, iż wraz z wydłużeniem czasu inkubacji roztworu otrzymanego przez zmieszanie roztworów NMMO i AgNO_3 wzrasta odpowiednio udział i wielkość aglomeratów nanocząstek srebra (Tabela 2, Rys. 1.- włókno W-48 i W-72). W przypadku stosowania stosunkowo krótkich czasów inkubacji (12 h), w otrzymanych włókien (W-12) stwierdzono obecność małych aglomeratów o średnicach około 750 nm oraz o małym ich udziale liczbowym rzędu 0,1 %. Krótki czas inkubacji pozwala również na otrzymanie we włóknach nanocząstek o średnicach w zakresach 20-22,5 nm oraz 94-109 nm przy jednoczesnym ich dużym udziale wynoszącym około 99 %. Na zdjęciach wykonanych techniką TEM widać, że ze względu na obecność dużych nanocząstek oraz ich aglomeratów w matrycy włókna występują stosunkowo duże odległości pomiędzy nanocząstkami srebra (Rys. 1.- włókno „W-12”), co świadczy o niskim zagęszczeniu nanocząstek we wnętrzu włókna. Widoczne na zdjęciach wysokiej rozdzielczości HREM nanocząstki srebra mają kształt eliptyczny. Wyniki DLS uzyskane dla włókna W-24 pokazują, że udział aglomeratów nanocząstek o średnicach w przybliżeniu dwukrotnie większych w porównaniu do aglomeratów występujących we włóknach W-12 tj. rzędu około 1600 nm (Tabela 2). W tym przypadku jednak zdjęcia TEM wskazują na obecność w analizowanym włóknie również dużego udziału mniejszych nanocząstek srebra. Obserwowane na zdjęciach HREM nanocząstki mają zarówno kształt sferyczny jak i eliptyczny.

Analiza metodą DLS przeprowadzona dla włókna W-48, wskazuje na znaczący udział w otrzymanych włóknach nanocząstek srebra na poziomie około 112 nm oraz aglomeratów o średnicach około 2500 nm. Mimo, iż metoda DLS nie wykazuje obecności cząstek o bardzo małych średnicach, to na podstawie zdjęć wykonanych techniką TEM można stwierdzić, iż w badanych włóknach są obecne nanocząstki o średnicach rzędu 2-6 nm, a ich udział wynosi około 70 %. Zdjęcia TEM pokazują również, iż nanocząstki srebra są równomierne rozmieszczone w matrycy polimerowej. Kształt nanocząstek srebra znajdujących się we włóknie W-48 jest w większości sferyczny.

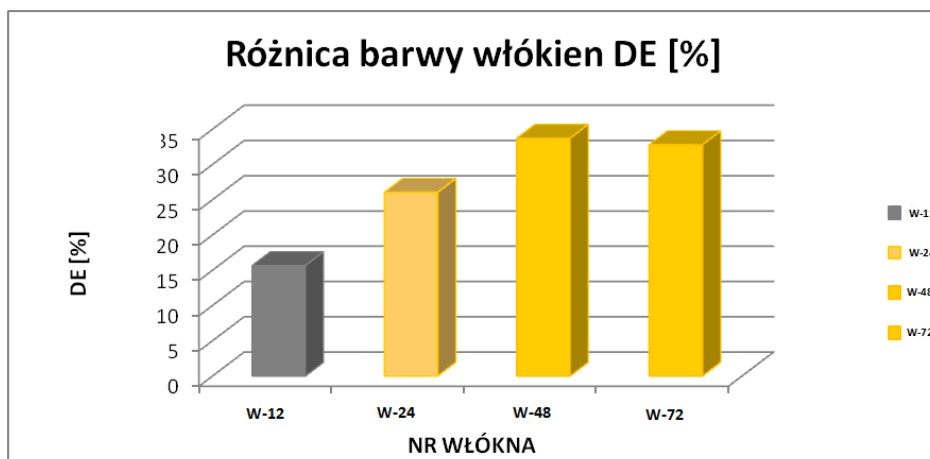
Analiza wielkości nanocząstek obecnych we włóknie oznaczonym jako W-72 pozwala stwierdzić, iż wydłużenie czasu inkubacji nanocząstek srebra do 72 h sprzyja wytworzeniu w matrycy włókna bardzo dużych aglomeratów do rzędu 4500 nm. Na podstawie zdjęć TEM można stwierdzić, iż we włóknie obecne są również małe nanocząstki, których średnice są na poziomie 2-9, 13-18 i 20-37 nm, a ich kształt jest w większości sferyczny.

Oznaczenie barwy włókien

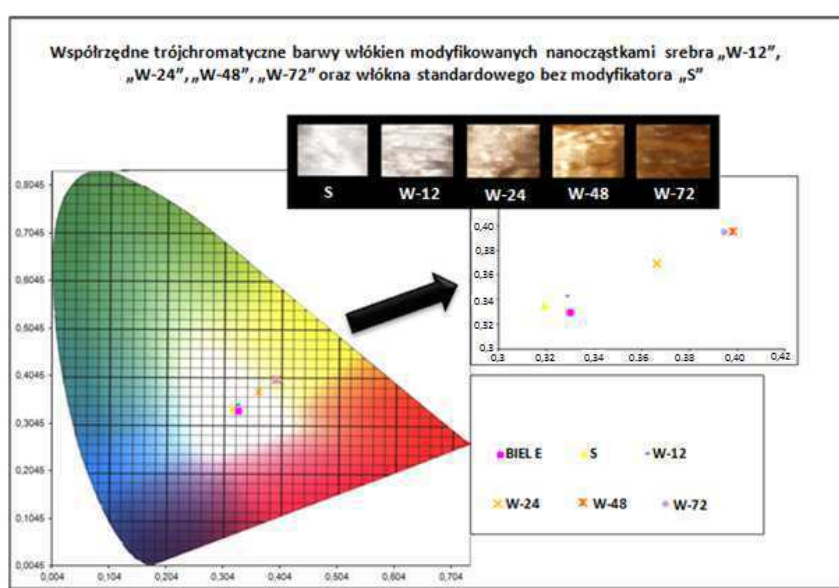
Badania barwy włókien wykonano na spektroflektrometrze zgodnie z opisem zamieszczonym powyżej.



Rys. 2. Widmowe charakterystyki remisji dla włókna „S” otrzymanego bez modyfikatora oraz włókien zawierających nanocząstki srebra „W-12”, „W-24”, „W-48” i „W-72” generowane bezpośrednio w NMMO.



Rys. 3. Różnice barwy włókien zawierających nanocząstki srebra „W-12”, „W-24”, „W-48” i „W-72” względem barwy włókna bez modyfikatora „S”.



Rys. 4. Wykres chromatyczności przedstawiający współrzędne trójkromatyczne barwy włókna standardowego bez modyfikatora „S” oraz włókien modyfikowanych nanocząstkami srebra „W-12”, „W-24”, „W-48” i „W-72”.

Badania kolorymetryczne włókien wykonane na spektroflektrometrze pokazują liniową tendencję zmiany barwy włókien (Rys. 4.). Wraz z wydłużeniem czasu inkubacji roztworu NMMO i AgNO_3 barwa otrzymanych włókien zmienia się z srebrzystoszarej na żółtistożółtą. Zmiany te są ściśle zależne od stosowanych warunków syntezy. W przypadku najkrótszego czasu inkubacji otrzymuje się włókna o srebrzystoszarej barwie, która jest charakterystyczna dla procesu nukleacji i zarodkowania nanocząstek srebra przebiegającego w obecności celulozy [14]. Na podstawie wykonanych badań można stwierdzić, iż trwająca 12 godzin synteza nanocząstek w temperaturze 20°C w ciemni jest zbyt krótka, aby całkowicie zredukować znajdujące w tym układzie jony srebra. Oznacza to, że proces tworzenia cząstek w znaczącym stopniu zachodzi w trakcie otrzymywania roztworu przedzalniczego w gniotowniku, tj. w trakcie bezpośredniego kontaktu z pulpą celulozową. Potwierdzeniem tej tezy mogą być wyniki pomiarów średnic nanocząstek włókien, dla których zastosowano proces generowania nanocząstek bezpośrednio w trakcie otrzymywania roztworu przedzalniczego tj. bez okresu inkubacji. Stwierdzono, że obecne we włóknach nanocząstki srebra mają średnice na poziomie około 20 nm, co odpowiada wielkością nanocząstek generowanym w obecności celulozy [15]. Zauważono, że wydłużenie czasu inkubacji o 12 h, jest nie wystarczające, ale powoduje zmianę barwy otrzymanych włókien, co sugeruje

ruje, iż w otrzymanych włóknach zmienia się stosunek ilościowy nanocząstek otrzymanych różnymi metodami. Analiza barwy otrzymanych włókien wskazuje, że wraz z wydłużeniem czasu inkubacji zwiększa się intensywność żółtożółtej barwy włókna, typowej dla włókien modyfikowanych nanocząstkami, których synteza przebiegała bezpośrednio w NMMO.

Na podstawie przeprowadzonych badań można jednoznacznie stwierdzić, że czas inkubacji ma znaczący wpływ na wielkość wygenerowanych nanocząstek srebra, a co za tym idzie ma wpływ na uzyskaną barwę otrzymanych włókien.

Widmowe charakterystyki remisji włókien pokazują, że włókna standardowe bez udziału nanocząstek srebra mają bardzo małe zróżnicowanie wartości remisji w wąskim zakresie światła widzialnego i w subiektywnej ocenie postrzegane są jako białe. Włókno W-12 o barwie srebrzystoszarej różni się w stosunkowo niewielkim stopniu wartością remisji od włókna odniesienia (bez modyfikatora). Włókna mające barwę zbliżoną do żółtożółtej (włókno W-24), bądź typowo żółtożółtą (włókna W-48 i W-72) wykazują najniższe wartości remisji dla zakresu długości fali światła na poziomie około 420-440 nm, przy czym jej minimum odpowiada długości około 435 nm. Oznacza to, iż przy tej długości fali następuje silna absorpcja promieniowania światła związana z pochłanianiem światła przez nanocząstki o małych średnicach. Absorpcja światła o długości fali w zakresie około 435 nm, powoduje, iż otrzymane włókna mają barwę żółtą (Tab. 1.). Otrzymane wyniki potwierdzają ścisłą zależność wartości rezonansu plazmonu od rozmiaru i kształtu nanocząstek srebra, rodzaju otaczającego je ośrodka (celuloza) oraz od wzajemnych oddziaływań nanocząstek pomiędzy sobą, a także otaczającą je matrycą. Na podstawie wyników pokazanych na Rys. 4 można stwierdzić, że współrzędne barwy włókna W-12 są w obszarze bieli i tym samym włókno postrzegane jest jako włókno o barwie achromatycznej. Współrzędne barwy włókien W-48 i W-72 znajdują się w obszarze barwy żółtej, natomiast barwy włókna W-24 znajdują się pośrodku obszaru białego i żółtego, co sugeruje, że barwa ta jest połączeniem barwy szarosrebrzystoszarej i żółtożółcistej.

Na podstawie analizy wyników pomiaru barwy włókien można stwierdzić, że największą różnicę barwy względem włókna standardowego charakteryzują się włókna mające barwę żółtożółtą W-48 i W-72. Najmniejszą różnicę wykazuje włókno W-12 o barwie szarosrebrzystej, którego punkt opisany przez współrzędne barwy na wykresie chromatyczności jest najbliższym punktu włókna odniesienia bez modyfikatora.

Podsumowanie

Otrzymano włókna celulozowe modyfikowane nanocząstkami srebra. Nanocząstki srebra użyte do modyfikacji włókien, generowane były w roztworze NMMO bez dostępu światła w temperaturze 20°C. Stwierdzono, że na barwę otrzymywanych włókien znacząco wpływają zastosowane warunki syntezy nanocząstek srebra.

Na podstawie przeprowadzonych badań zauważono, iż barwa włókna jest jedną z podstawowych cech charakterystycznych dla modyfikowanego nanocząstkami srebra włókna. Określając barwę włókna zawierającego nanocząstki srebra można stwierdzić w obecności jakiego czynnika redukującego (NMMO czy celulozy) przebiegała reakcja syntezy nanocząstek srebra.

Na podstawie analizy otrzymanych włókien, stwierdzono, że jeżeli proces tworzenia nanocząstek srebra ma miejsce w obecności celulozy wówczas włókna w zależności od zastosowanych warunków reakcji mają barwę srebrzystoszarą o różnej intensywności. Jeśli natomiast proces syntezy zachodzi w NMMO włókna mają barwę żółtożółtą o różnej intensywności. Stwierdzono również, iż podczas syntezy nanocząstek srebra w NMMO w $T=20^{\circ}\text{C}$ bez dostępu światła, jedynie czas jest decydującym czynnikiem mającym wpływ na stopień przereagowania prekursora. Otrzymane wyniki pokazują, iż 12 h inkubacja roztworu jest zbyt krótka do zapoczątkowania procesów tworzenia nanocząstek w NMMO. W tym przypadku włókno ma srebrzystoszarą barwę charakterystyczną dla włókna, gdzie proces syntezy nanocząstek srebra zachodzi

w kontakcie z celulozą. Na podstawie analizy zdjęć wykonanych techniką TEM, badań metodą DLS oraz pomiarów barwy włókien, dla których zastosowano 24 godzinny czas inkubacji za-uważono, iż w tym przypadku nanocząstki generowane są dwiema różnymi metodami tj. zarówno w NMMO, jak i w gniotowniku w bezpośrednim kontakcie ze znajdującą się w nim pulpą celulozową. Takie warunki syntezy są wynikiem tworzenia nanosrebra z udziałem dwóch różnych czynników redukujących, jakimi są NMMO i celuloza, czego efektem końcowym jest złocistosrebrzysty kolor włókien charakterystyczny dla obu tych metod.

Przeprowadzone badania potwierdziły również, iż dłuższy czas reakcji umożliwia doprowadzenie procesu syntezy nanocząstek srebra w NMMO praktycznie do końca, co pozwala na wyeliminowanie wpływu innych czynników redukujących (tj. celulozy i temperatury), obecnych podczas procesu tworzenia się roztworu przedzalniczego. Analiza zdjęć TEM udowodniła, że synteza nanocząstek srebra w NMMO w dłuższych czasach (48 i 72 godzin) pozwala na wygenerowanie nanocząstek srebra o małych średnicach. Dłuższe czasy inkubacji roztworu sprzyjają tendencji do tworzenia się nanocząstek o kształcie sferycznym.

Na podstawie analizy zdjęć wykonanych techniką TEM dla włókien W-48 można stwierdzić stosunkowo dużą ilość nanocząstek srebra o małych średnicach rzędu 2-6 nm. Obecność takich nanocząstek powoduje, iż włókna te charakteryzują się największym udziałem pochłanianego światła (najmniejsza wartość remisji) w zakresie długości fali światła równej 435 nm, czego wynikiem jest typowo żółta barwa włókna.

Uzyskane dotychczas wyniki wskazują, iż włókna celulozowe zawierające stosunkowo dużo sferycznych nanocząstek srebra o małych średnicach rzędu 2-13 nm posiadają żółtozłocistą barwę o różnej intensywności. Duży wpływ na remisję światła w zakresie długości fali odpowiadającej barwie fioletowoniebieskiej pochłanianego światła ma również możliwe równomierne rozmieszczenie nanocząstek w tworzywie włókna oraz stosunkowo małe odległości pomiędzy nimi. Takie parametry nanocząstek srebra zapewnia sposób generowania wykorzystujący NMMO jako środek redukujący nanocząstki srebra. Z punktu widzenia technologicznego, pewną niedogodnością jest to, iż proces syntezy nanosrebra w NMMO wymaga jednak zastosowania dość długiego czasu inkubacji wynoszącego minimum 48 h. Dopiero tak długie czasy umożliwiają wygenerowanie nanocząstek wyłącznie w NMMO, co z kolei pozwala uniknąć wpływu innych czynników mogących mieć dodatkowy i nieprzewidywalny wpływ na proces generowania nanosrebra.

Na barwę włókien również wyraźny wpływ ma średnica i kształt otrzymanych nanocząstek srebra, z którymi związana jest intensywność zachodzenia zjawiska plazmonicznego, jak również rozmieszczenie tych cząstek w matrycy włókna oraz ich wzajemne oddziaływanie pomiędzy sobą jak i otaczającą je matrycą.

Literatura

- [1] I. Freestone, N. Meeks, M. Sax, C. Higgitt, *The Lycurgus Cup-A Roman Nanotechnology*, Gold Bulletin, 40/4, pp. 27-277 (2007).
- [2] G. Mie, "Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen," Ann. Phys. 25, 377-445 (1908).
- [3] K. Kolwas, *Badania aerozolu miejskiego*, WUW 2007, Manuskrypt, Rozdział 3, Rozpraszanie światła na pojedynczej cząstce. Praca zbiorowa pod redakcją Macieja Kolwasa, Tadeusza Stacewicza i Anny Zwoździak.
- [4] U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical properties of metal clusters*, Springer Series in Materials Science, Vol. 25, Springer, Berlin 1995, XVII, 532 pp., Hardcover, DM 98.00, ISBN 3-540-57836 (1995).
- [5] K. Lance Kelly, Eduardo Coronado, Lin Lin Zhao, and George C. Schatz, *The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment*, The Journal of Physical Chemistry B, 107, 668 (2003).
- [6] <http://nanocomposix.com/kb/general/color-engineering> oraz <http://www.nanocomposix.com/kb/general/plasmonics>
- [7] http://jcp.aip.org/resource/1/jcpsa6/v116/i15/p6755_s1?isAuthorized=no
- [8] S. Mackowski, S. Wörmke, A.J. Maier, T.H.P. Brotsudarmo, H. Harutyunyan, A. Hartschuh, A.O. Govorov, H. Scheer, C. Bräuchle, "Metal - Enhanced Fluorescence of Chlorophylls in Single Light - Harvesting Complexes", Nano Letters 8, 558-564 (2008).

- [9] J. B. Nieder, R. Bittl and M. Brecht, Fluorescence Studies into the Effect of Plasmonic Interactions on Protein Function *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49: 10217–10220 (2010).
- [10] S. Maćkowski, Ł. Bujak, N. Czechowski, M.K. Schmidt, R. Litvin, D. Piątkowski, P. Nyga, T.H.P. Brotsu-darmo, *Spektroskopia Optyczna Nanostruktur Hybrydowych Nauka i Przemysł*; 513 – 519 (2011).
- [11] Roderic McDonald „Colour physics for industry” Society of Dyers and Colourist on behalf of the Dyers’ Com-pany Publications Trust (1987).
- [12] http://nanoyou.eu/attachments/501_EXPERIMENT%20C1_Teacher%20document%202011-13.pdf
- [13] J. P. Kottmann., O. J. F. Martin "Plasmon resonances of silver nanowires with a nonregular cross section", *Phys. Rev. B*, 64, 235402 (2001).
- [14] L. M. Liz-Marzan (2004) "Nanometals: formation and color", *Materials Today* 7 (2), 26 (2004).
- [15] E. Śmiechowicz, P. Kulpiński, B. Niekraszewicz, A. Bacciarelli, Cellulose fibers modified with silver nanoparti-cles, *Cellulose*, Vol. 18, n°4, pp.975-985 (2011).
- [16] E. Śmiechowicz, P. Kulpiński, Publikacja seminaryjna pt. Włókna celulozowe typu Lyocell zawierające nanocząstki srebra, *Chemiczna Obróbka Włókien-Teraźniejszość i Przyszłość (XXVI Seminarium Polskich Kolorystów w Suche-dniowie 22-24.09.2010)*.
- [17] Z. Stempień, M. Tokarska, K. Gniatek, Laboratory Stand for the Optimisation of the UV Curing of Fluids Disposed on Textiles, *Fibres & Textiles in Eastern Europe* Vol. 18, No. 2 (79), pp. 65-69 (2010).
- [18] B. Gajdzicki, K. Gniatek, Pomiar barwy powierzchni płaskich wyrobów włókienniczych, *Pomiary Automatyka Kon-trola*, Vol. 53, Nr 9 Bis, s. 572-575 (2007).

Modyfikacja właściwości sorpcyjnych materiałów o funkcjach ochronnych przed elektrycznością statyczną

Modification of sorption properties of materials with protective properties against static electricity

Streszczenie

Celem prac badawczych była ocena wpływu właściwości sorpcyjnych na wskaźniki elektrostatyczne poliestrowych materiałów dziewiarskich zawierających przędzę z włóknem węglowym. W realizacji założeń pracy badawczej zastosowano kolumienkowe materiały dziewiarskie o sprawdzonych rozwiązaniach konstrukcyjnych z udziałem przędzy z włóknem węglowym, co zapewnia funkcje ochronne przed elektrycznością statyczną.

Proces modyfikacji funkcji sorpcyjnych materiałów przeprowadzono metodą biochemiczną stosując niejonowy środek enzymatyczny firmy Inotex o nazwie handlowej Texazym PES przeznaczony dla tekstyliów z włókien poliestrowych.

Ocenę wpływu funkcji sorpcyjnych dzianin na wskaźniki elektrostatyczne przeprowadzono na podstawie badań zrealizowanych w różnych warunkach klimatycznych pomiaru, przy 25% i 65% wilgotności względnej powietrza RH. Właściwości elektrostatyczne dzianin oznaczono w zakresie wskaźników oporności elektrycznej, połowicznego czasu zaniku ładunku oraz współczynnika ekranowania. Właściwości sorpcyjne dzianin wyrażono wskaźnikami higroskopijności, włoskowatości i chłonności powierzchniowej w teście „Tegewa Drop”.

Wyniki badań właściwości elektrostatycznych dzianin poddano analizie z wykazaniem wpływu rozwiązań strukturalnych dzianin, udziału przędzy z włóknem węglowym oraz sposobu wykończenia. Prace zrealizowanostosując jako porównawczy materiał badań wytypowane warianty dzianin po konwencjonalnym procesie wykończenia. Wyniki przeprowadzonych badań wykazały zmianę charakteru powierzchni włókien poliestrowych po zastosowanej modyfikacji enzymatycznej dzianin oraz znaczną poprawę właściwości sorpcyjnych dzianin. Na podstawie przeprowadzonej analizy wyników badań wykazano korzystny wpływ zastosowanego w pracy procesu wykończenia enzymatycznego na wartości wskaźników elektrostatycznych w aspekcie funkcji ochronnych przed elektrycznością statyczną. Badania nie wykazały zależności właściwości elektrostatycznych od wskaźnika higroskopijności dla zastosowanych w pracy konstrukcji materiałów dziewiarskich z przędzą antyelektrostatyczną.

Abstract

The aim of research works was the assessment of the impact of the sorption properties on the electrostatic parameters of polyester knitting fabrics containing yarn with carbon fibre. In the realization of research work assumptions the warp knitting materials were applied. The knitted fabrics contain yarn with carbon fibre which ensures protective properties against static electricity. The modification process of sorption properties were carried out by biochemical method using non-ionic enzymatic agent Texazym PES (Inotex Company). To determine the effect of knitted fabric hygroscopic properties on the electrostatic parameters tests were carried out under various conditions of air humidity (25% and 65%). The electrostatic properties of knitted fabrics were tested in the field of electric resistance, charge half-decay time and screening factor. The

sorption properties of knitted fabrics were expressed by hygroscopicity index, capillarity and the water drop absorption time according to Tegawa Drop Test. The assessment of electrostatic properties of knitted fabrics was made to determine the influence of knitted fabric structural solution, share of yarn with carbon fibre and the method of finishing process. The works were carried out with using comparative material of examinations knitted fabrics variants, but after the conventional finishing process. The test results showed the change of character of the surface of polyester fibres after the enzymatic modification and significant improvement in the sorption properties of knitting fabrics. Based on the results of testing electrostatic parameters a beneficial effect of the enzymatic process was shown on its value in the aspect of protective functions against static electricity. The work results did not show any dependences of electrostatic properties on the hygroscopicity parameters for knitted fabrics structures with antistatic yarn used in the work.

Agnieszka Walak*
Romualda Koźmińska*
Piotr Stankiewicz**

* Instytut Włókiennictwa

** Zakład Włókienniczy „Biliński” Sp. j.

Nowe rozwiązania technologiczne tekstyliów do zastosowania w przemyśle meblarskim

New technological solutions of textiles for applying in the furniture industry

Streszczenie

W opracowaniu przedstawiono prace projektowe ażurowego materiału wytwarzanego techniką dziania kolumnienkowego przeznaczonego do stosowania jako jednowarstwowe wypełnienie siedziska i/lub oparcia, mocowanego na specjalnych, ergonomicznych konstrukcjach stelażowych krzeseł czy foteli np. biurowych. Wykonana w Instytucie Włókiennictwa praca w zakresie opracowania założeń techniczno-technologicznych oraz wytwarzania dzianin o strukturze siatki miała na uwadze osiągnięcie właściwości użytkowych i specjalnych, spełniających wymagania normatywne i prawne. Badania przeprowadzono w akredytowanych laboratoriach Instytutu Włókiennictwa. Rozwiązanie konstrukcyjne ażurowej dzianiny stanowi przedmiot zgłoszenia patentowego.

Wykonane badania mają na celu stworzenie możliwości wdrożenia nowego asortymentu dzianych materiałów obiciowych dla mebli tapicerowanych. Prace w tym zakresie kontynuowane były przy współpracy z Zakładem Włókienniczym „Biliński” Sp. j. i obejmowały dobór odpowiednich środków chemicznych i sposobu obróbki wykończalniczej, stanowiące nowe badawcze zagadnienia dla tego typu zastosowań. Analiza poprawności przyjętych założeń procesu wykończenia, zastosowanych środków chemicznych oraz parametrów procesu wykończenia będzie przedmiotem kolejnej publikacji.

Abstract

In the study a process of designing of openwork materials produced by wale knitted technique was presented. This kind of materials has application as a single-layer, non-composite, filling of seat and back fixed on special, ergonomic construction of rack chairs or armchairs e.g. in office. The work in the field of technical and technological assumptions and producing of knitting fabrics with the net structure took into consideration achieving functional and special properties meeting standard and legal requirements were performed in Textile Research Institute. The tests were conducted in accredited laboratories of Textile Research Institute. The structural solution of the openwork knitting fabrics constitutes the subject of the patent application. Performed examinations are aimed at creating the possibility of implementing the new assortment of knitted upholstery materials for upholstered furniture. The works continued in the cooperation with “Biliński – Factory of Colour” and included chemical agents selection and way of finishing processes constituted a new research issues for applications of this type. Analysis of the correctness of the finishing process as well as chemical agents application and parameters of finishing process will be an object of the next publication.

1. Wprowadzenie

Wśród szerokiego asortymentu oferowanych na rynku materiałów tapicerskich wyróżnia się materiały stosowane na obicia mebli do wnętrz domowych, użyteczności publicznej czy w środkach komunikacji oraz te stosowane w produkcji mebli turystycznych czy ogrodowych. W zależności od przeznaczenia materiały te wyróżniają się odmiennymi walorami wzorniczymi, odnoszącymi się do aktualnych trendów mody oraz specjalnymi właściwościami wynikającymi ze specyfiki ich użytkowania. Modyfikacje cech uzyskuje się, tak jak dla pozostałych tekstyliów technicznych, poprzez zastosowanie odpowiednich rozwiązań surowcowo-strukturalnych i/lub obróbkę wykończalniczą.

Do tradycyjnych i szeroko stosowanych materiałów obiciowych mebli tapicerowanych zalicza się tkaniny czy dzianiny o strukturze gładkiej, wzorzystej i/lub fakturalnej (np. plusze, zakardy, z efektem wątków fantazyjnych itp.). Do produkcji stosuje się zazwyczaj surowce poliestrowe, poliakrylonitrylowe, poliamidowe, a także bawełnę, wełnę oraz len [1,2]. Dodatkowo na zastosowane przędze lub wykonane z nich materiały tapicerskie nanoszone są różnego typu preparacje, które nadają własności estetyczne i użytkowe i/lub zwiększają odporność na palenie się i żarzenie oraz stanowią ochronę przed elektrycznością statyczną. Rodzaj środków chemicznych stosowanych w procesie modyfikacji właściwości materiałów tekstylnych zależy od charakterystyki surowcowej danego materiału.

W produkcji materiałów przeznaczonych dla przemysłu meblowego odrębne zagadnienie stanowi stosowanie przędz specjalnych modyfikowanych w kierunku uzyskania wysokiej wytrzymałości mechanicznej, odporności termicznej i chemicznej oraz kształtowania właściwości elektrostatycznych materiałów tekstylnych [3,4,5,6,7].

Ciekawe rozwiązania wzornicze otrzymuje się poprzez zastosowanie powlekania powierzchni gładkich tekstyliów polichlorkiem winylu lub poliuretanem np. ekoskóry czy otrzymywane podczas wykończenia, druki holograficzne oraz efekty powierzchniowe np. flokowanie czy wytłaczanie [8].

Włókiennicze materiały obiciowe są proponowane także w postaci tekstyliów wielowarstwowych tj. pikowane lub laminowane kompozyty z pianką poliuretanową oraz jako dzianiny dystansowe o strukturze gładkiej lub ażurowej. Dzianiny przestrzenne wykonane z przędz poliestrowych lub poliamidowych znajdują np. zastosowanie jako tapicerka mebli biurowych czy jako elementy tapicerki do samochodów osobowych, autobusów, pociągów, kin, teatrów i innych obiektów użyteczności publicznej.

Znane są też tekstylia tapicerskie, stosowane na siedziska i oparcia jako jednowarstwowe, przewiewne materiały. Na stelażu np. drewnianym lub metalowym wypełnienie stanowią kilkucentymetrowe taśmy przeplatające się splotem płóciennym czy tkaniny lub plecionki. Jednowarstwowe materiały tapicerskie są wytwarzane z surowców naturalnych (np.: bawełny, lnu) jak i wysokowytrzymałych tworzyw syntetycznych charakteryzujących się dobrą odpornością na promieniowanie UV [9,10].

Osiągnięciem technologicznym było pojawienie się na rynku innowacyjnych materiałów tkanych wykonanych z przędzy poliestrowej z zastosowaniem technologii powlekania modyfikowanym PCV. Materiały te, ze względu na szczególne właściwości oraz łatwość w konserwacji, znalazły zastosowanie przede wszystkim w produkcji mebli ogrodowych i turystycznych [9,11]. Rynek meblowy, zarówno w Polsce jak i na świecie, w ostatnim czasie staje się coraz bardziej wymagający. Sytuacja ta determinuje konieczność wprowadzania coraz bardziej innowacyjnych rozwiązań technologicznych w zakresie surowców włókienniczych, struktury materiału oraz technik wykończalniczych w produktach tekstylnych przeznaczonych do produkcji mebli tapicerowanych.

W światowych trendach mody we wzornictwie wnętrz obserwuje się także rosnącą tendencję do poprawiania komfortu użytkowania poprzez zmianę konstrukcji siedzisk i oparć na lekką, funkcjonalną i ergonomiczną. Dlatego też jednowarstwowe materiały tekstylne, dzięki

dobrym walorom użytkowym tj. lekkość, przewiewność czy też przepuszczalność wilgoci przy zachowaniu jednocześnie bardzo dobrych właściwości mechanicznych oraz nadanych właściwościach specjalnych, dedykowane są również do zastosowań na meble do wnętrz budynków użyteczności publicznej np. biur. Przeprowadzone testy użytkowe wyprofilowanych stelaży oparc krzeseł z naciągniętą siatką wykazały, iż taka konstrukcja pozwala na przyjęcie wygodnej pozycji podczas pracy i wypoczynku [12].

W związku z coraz większym zainteresowaniem jednowarstwowymi włókienniczymi materiałami ażurowymi, przeznaczonymi na pokrycia oparc i/lub siedzisk krzeseł czy foteli, w Instytucie Włókiennictwa podjęto prace badawcze w kierunku opracowania innowacyjnego, ażurowego materiału tapicerskiego wytworzonego techniką dziania kolumnienkowego zapewniającego wysoki komfort użytkowania oraz bezpieczeństwo w aspekcie ochrony zdrowia i życia człowieka według określonych wymagań rozporządzeń prawnych [13,14,15]. Zastosowany proces wykończenia pozwolił na uzyskanie cech wymaganej sztywności, stabilności wymiarowej oraz trudnopalności i antyelektrostatyczności. W akredytowanych laboratoriach Instytutu Włókiennictwa przeprowadzono badania opracowanej dzianiny ażurowej poddanej procesowi obróbki uszlachetniającej. Osiągnięte parametry właściwości specjalnych przedstawiono jako wyniki prac doświadczalnych i są podstawą do analizy poprawności przyjętych założeń.

Zadowolające rezultaty były podstawą podjęcia współpracy z przedstawicielami Zakładu Włókienniczego „Biliński” Sp. j. w Konstantynowie Łódzkim w celu kontynuacji badań, zmierzających do opracowania alternatywnych obróbek wykończalniczych, pozwalających na nadanie dzianinom wymaganych cech specjalnych dla materiału tapicerskiego.

2. Prace projektowe

Materiał badań stanowi dzianina ażurowa opracowana w ramach prac własnych Instytutu Włókiennictwa, przeznaczona na materiał tapicerski siedziska i/lub oparcia w drewnianych, metalowych czy plastikowych konstrukcjach stelażowych lekkich krzeseł czy foteli.

W pracach badawczych przyjęto założenie, że opracowywana dzianina stanowić będzie jedną warstwę tapicerską o cechach podwyższających bezpieczeństwo i komfort użytkowania w obiektach mieszkalnych, a także w obiektach użyteczności publicznej.

Prace projektowe obejmowały konstrukcję dzianiny wytwarzanej techniką dziania kolumnienkowego i ukierunkowane były na uzyskanie ażurowego regularnym geometrycznym kształcie otworów kwadratowych albo prostokątnych, pożądanymi właściwościami dzianiny w zakresie wysokiej stabilności wymiarowej i dużej wytrzymałości właściwej. Założenia technologiczne w tym zakresie obejmowały:

- zaprojektowanie struktury (rodzaj surowca, splot),
- dobór parametrów technologicznych procesu dziania,
- ustalenie warunków procesu wykończenia (rodzaj środków chemicznych oraz parametrów procesu wykończenia).

Proces dziania, według przyjętych założeń, prowadzono na osnowarce płaskiej jednołożyskowej, wieloigielnicowej stosując przędze z wysokowytrzymałych włókien syntetycznych ciągłych o masach liniowych 110 dtex f 24 i 270 dtex f 64. Działinę wykonano przy zastosowaniu splotów kolumnienkowych złożonych, których składowe stanowiły sploty podstawowe zawierające kombinację oczek o zróżnicowanej długości łączników i względem siebie przeciwnych.

Dzianina wykonana według przyjętych założeń charakteryzowała się regularnym geometrycznym kształtem otworów, które równomiernie rozłożone w pionie i poziomie tworzą ażury w postaci siatki o otworach o wymiarach wewnętrznych $3 \times 3 \pm 0,5$ mm.

2.1. Proces wykończenia

Dzianina azurowa została poddana procesowi wykończenia w warunkach laboratoryjnych, według schematu przedstawionego w tabeli 1.

W celu nadania dzianinie azurowej cech użytkowych i specjalnych, to jest odpowiedniej sztywności oraz właściwości ochronnych przed elektrycznością statyczną i przed czynnikami będącymi źródłem zapłonu, podczas obróbki wykończalniczej stosowano środki chemiczne na bazie:

- octanu winylu,
- skoncentrowanych kwasów tłuszczowych,
- związków fosforoorganicznych.

Nanoszenie apretur uszlachetniających przeprowadzono metodą napawania.

Proces wykończenia dzianiny prowadzono tak, aby uzyskać dobrą stabilność wymiarową siatki zarówno w pionie jak i poziomie mając szczególnie na uwadze zachowanie kształtu oczek oraz gładkiej i estetycznej powierzchni.

Tabela nr 1. Schemat procesu wykończenia dzianiny o strukturze siatki.

Etapy obróbki	Warunki		
	Maszyna, urządzenie	Użyte środki	Parametry
Wstępna stabilizacja	cztero-polowy stabilizator	-	temp. 195°C, prędkość przebiegu 12 m/min
Pranie	barwiarka pasmowa	niejonowy środek piorący	temp. 60°C, czas 30 min krotność kąpieli od 1:10
Barwienie		barwnik zawieszony	temp. 130°C, czas 45 min krotność kąpieli 1:10 pH 4,5
Pranie redukcyjne		hydrosulfit + NaOH	temp. 80°C czas 20 min krotność kąpieli 1:10
Wirowanie	wirówka	-	do momentu pozbycia się nadmiaru wody
Suszenie i stabilizacja oraz nanoszenie apretur	cztero-polowy stabilizator + fulard	apretura usztywniająca + trudnopalna + anty-statyczna	temp. 160°C prędkość przebiegu 10 m/min
Odbiór dzianin			na tuleje tekturowe

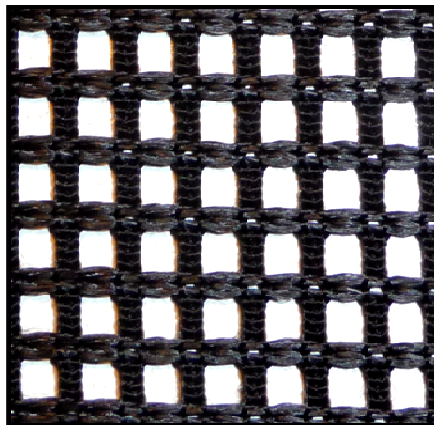
Wstępny proces termicznej obróbki dzianiny azurowej prowadzono w celu uzyskania założonych parametrów dzianiny takich jak szerokość i gramatura oraz uzyskania dobrych kurczliwości na poziomie 2% i stabilności założonego kwadratowego kształtu otworów siatki. Ocena organoleptyczna dzianiny po procesie wykończenia wykazała okresowe występowanie na dzianinie skosów i łuków, które wymagały skorygowania w ponownie przeprowadzonych etapach stabilizacji.

Z tego względu niezbędne będzie wprowadzenie w procesie obróbki wykończalniczej dzianiny, większej kontroli powstających naprężeń dzianiny podczas kolejnych etapów procesu wykończenia, a zwłaszcza podczas przeprowadzania wstępnej i końcowej stabilizacji dzianiny

(dostosowanie odpowiednich parametrów technologicznych maszyny oraz zwrócenie uwagi na ustawienie wzoru dzianiny na łożu igłowym stabilizatora).

Uzyskany poziom parametrów technologicznych dzianiny wykończonej był zadowalający, co potwierdziły badania metrologiczne próby dzianiny wykończonej.

Na zdjęciu 1. przedstawiono dzianinę po procesie wykończenia.



Zdjęcie 1. Struktura dzianiny wykończonej.

3. Metodyka badawcza i wyniki badań

Opracowane założenia technologiczne dziania i wykończenia oceniono na podstawie charakterystyki właściwości fizycznych i użytkowych oraz ochronnych przed elektrycznością statyczną i przed czynnikami będącymi jej źródłem.

Zgodnie z założeniami przyjętymi w pracach badawczych odnośnie stosowania opracowanej dzianiny ażurowej jako materiał tapicerski, badania instrumentalne realizowano według norm dotyczących tekstyliów przeznaczonych na tego typu wyroby.

Wymagania użytkowe dla materiałów obiciowych zawarte są w normie PN – EN 14465: 2005 [16]. Obejmują wykaz koniecznych do wyznaczenia parametrów określających właściwości stabilności wymiarowej, cech wytrzymałościowych materiałów oraz odporności wybarwień z uwzględnieniem warunków użytkowania i konserwacji wyrobu. W zależności od wartości badanych parametrów określono grupy jakości wyrobu: A, B, C, D i E, gdzie grupa A posiada najwyższe wartości badanych parametrów.

Stosownie do wymagań przedmiotowej normy wykończoną próbę dzianiny poddano badaniom właściwości fizycznych i użytkowych wyznaczając następujące wskaźniki:

- wytrzymałość na rozciąganie [17], w zakresie:
siły zrywającej [N],
wydłużenia przy zerwaniu [%].
- ogólna sztywność zginania [18], w zakresie:
długość gięcia [cm],
sztywność zginania [mN],
moduł zginania [Kpa].
- odporność wybarwień na tarcie suche [19].
- odporność wybarwień na pranie [20],
- stabilność wymiarowa [21].

Aspekty bezpieczeństwa przeciwpożarowego determinują zapewnienie obiciowym wyrobom tekstylnym odporności na zapalenie, w związku z czym poddawane są ocenie zgodnie

z następującymi normami: PN-EN 1021-1:2007 oraz PN-EN 1021-2:2007 [22,23]. Właściwości ochronne przed elektrycznością statyczną przeprowadzono zgodnie z normą PN-E-05203:1992 [24] i wymaganiami normy PN-E-05200:1992 [25].

Badania dzianiny ażurowej przeprowadzono w akredytowanych laboratoriach Instytutu. Wyniki przeprowadzonych badań zostały zamieszczone w tabelach 2-6.

Tabela 2. Parametry techniczno-strukturalne dzianiny ażurowej.

Parametry	Wartości dla dzianiny surowej	Wartości dla dzianiny wykończonej
Masa powierzchniowa. [g/m ²]	255	279
Szerokość [cm]	169	174
Ścisłość: - liczba oczek na 1 cm - pion - liczba oczek na 1 cm - poziom	11 ± 0,5 4,5 ± 0,5	11,5 ± 0,5 5 ± 0,5

Tabela 3. Wyniki badań właściwości użytkowych dzianin ażurowej.

Wskaźnik		Dzianina tapicerska	Metoda badania
Średnia siła maksymalna, [N]	k. wzdłużny	530	PN-EN ISO 13934-1 Warunki pomiarów: maszyna ZWICK 1120, odległość między zaciskami 200 mm, prędkość badania 100 mm/min.
	k. poprzeczny	1000	
Wydłużenie przy maksymalnej sile, [%]	k. wzdłużny	32,5	
	k. poprzeczny	27,5	
Długość gięcia, [cm]	k. wzdłużny	2,39	PN-73/P-04631
	k. poprzeczny	4,39	
Sztwywność zginania, [mN]	k. wzdłużny	0,0340	
	k. poprzeczny	0,2108	
Moduł zginania, [Kpa]	k. wzdłużny	416,3	
	k. poprzeczny	2581,2	
Ogólna sztywność zginania [mN·m]		0,085	
Odporność wybarwień na tarcie suche		5	EN ISO 105-X12
Odporność wybarwień na pranie mechaniczne 40°C		Zabrudzenie bieli 4-5	EN ISO 105-C06
Zmiana wymiarów po praniu w kierunku: -wzdłużnym [%] -poprzecznym [%]		-1,7 0,0	ISO 5077 ISO 6330, procedura prania i suszenia według metody C (suszenie na płasko)

Tabela 4. Wyniki badań palności (źródło zapłonu: tłący się papieros) dzianin azurowej.

Kryteria		Źródło - papieros	Uwagi					
Kryteria tlenia	Niebezpieczne rozprzestrzeniające się spalanie	NIE	Maksymalny czas tlenia się papierosa: 21 min 08 s					
	Zniszczenie układu badanego	NIE						
	Kryteria	NIE						
	Tlenie na całej grubości	NIE	Maksymalny zakres zniszczenia układu w:					
	Tlenie ponad 1 godzinę	NIE						
	W badaniu końcowym, obecność aktywnego tlenia	NIE						
Kryteria palenia	Wystąpienie płomieni	NIE	poziomie [mm]			pionie [mm]		
			dł.	sz.	gł.	dł.	sz.	gł.
			65	14	9	63	17	8

Tabela 5. Wyniki badań palności (źródło zapłonu: równoważnik płomienia zapalki) dzianin azurowej.

Kryteria		Źródło - równoważnik płomienia zapalki	Uwagi						
Kryteria tlenia	Niebezpieczne rozprzestrzeniające się spalanie	NIE	Maksymalny czas dalszego palenia po usunięciu palnika: 36 s						
	Zniszczenie układu badanego	NIE							
	Tlenie do granic próbki	NIE							
	Tlenie na całej grubości	NIE	Maksymalny zakres zniszczenia układu w:						
	Tlenie ponad 1 godzinę	NIE							
	W badaniu końcowym, obecność aktywnego tlenia	NIE							
Kryteria palenia	Niebezpieczne rozprzestrzeniające się spalanie	NIE	poziomie [mm]			pionie [mm]			
	Zniszczenie układu badanego	NIE							
	Palenie do granic próbki	NIE	dł.	sz.	gł.	dł.	sz.	gł.	
	Palenie na całej grubości	NIE							
	Palenie ponad 120 s	NIE	16	15	3	156	73	8	

Tabela 6. Wyniki badań właściwości elektrostatycznych dzianiny azurowej.

Wskaźnik	Opór elektryczny powierzchniowy - rezystancja powierzchniowa R_s [Ω]	Opór elektryczny właściwy - rezystywność powierzchniowa $k=19,8 \rho_s$ [Ω]	Odchylenie standardowe σ [Ω]
Metoda badań PN-E-05203:1992 punkt 2.4.3	$2,81 \times 10^8 \div 3,20 \times 10^8 \Omega$ Wartość średnia z 10-ciu pomiarów: $3,06 \times 10^8$	$5,56 \times 10^9 \div 6,34 \times 10^9 \Omega$ Wartość średnia z 10-ciu pomiarów: $6,06 \times 10^9$	$0,29 \times 10^9$
Wymagania PN-E-05200:1992 punkt 3.8	brak wymagań	$<1 \times 10^{10} \Omega$	brak wymagań

3.1. Ocena wyników badań

Zgodnie z wymaganiami normy PN-EN 14465:2005, w której odpowiednim wartościom wskaźników użytkowych przypisano określone kategorie, a mianowicie:

- wytrzymałości na rozciąganie [N] – poziom A >600, B $\geq$ 400, C $\geq$ 350, D $\geq$ 250,
- odporności wybarwień na tarcie suche (stopień od 1 do 5) – poziom A $\geq$ 4, B =3-4, C =3,
- odporności wybarwień na pranie mechaniczne (zabrudzenie bieli) – poziom A= 4, B=3-4,
- zmiany wymiarów po praniu i suszeniu [%] – poziom A= $\pm$ 2, B= $\pm$ 3,

można, na podstawie uzyskanych wyników (tabela 3), określić dla badanej dzianiny jako tekstylnego wyrobu meblarskiego poziom kategorii B w przypadku wskaźnika wytrzymałości na rozciąganie w kierunku wzdłużnym i poziom A dla wskaźnika wytrzymałości na rozciąganie w kierunku poprzecznym oraz dla wszystkich pozostałych wskaźników.

Badanie zapalności dekoracyjnej dzianiny ażurowej (tabela 4. i 5.) w warunkach określonych normami wykazały, iż badany materiał pod wpływem źródła zapłonu, to jest tłącego się papierosa oraz równoważnika płomienia zapalki, nie ulega zapłonowi typu tlenie progresywne ani zapłonowi płomieniem. Oceniana dzianina spełnia wymagania dla włókienniczego materiału trudno zapalnego. Badania oporu elektrycznego powierzchniowego (rezystancji powierzchniowej) wykazały, że wartości zmierzonego oporu elektrycznego powierzchniowego R_s badanej próbki dzianiny meblarskiej zawarte są w przedziale $2,81 \times 10^8 \div 3,20 \times 10^8 \Omega$, a obliczone wartości oporu elektrycznego powierzchniowego właściwego (rezystywności powierzchniowej) ρ_s nie przekraczają wartości $1 \times 10^{10} \Omega$. Na podstawie wyników badań (tabela 6.) i wymagań normy PN-E-05200:1992 wykazano, że badana próbka dzianiny meblarskiej spełnia wymagania dla materiału antyelektrostatycznego.

Uzyskane efekty z badań, realizowanych w ramach prac własnych Instytutu, były podstawą do opracowania dla dzianiny ażurowej zgłoszenia patentowego [26].

4. Prace badawcze w zakresie prowadzenia obróbki wykończalniczej

Uzyskane pozytywne wyniki przeprowadzonych badań w kierunku opracowania dzianiny ażurowej, przeznaczonej do stosowania jako materiał tapicerski na pokrycia siedzisk i oparcie krzeseł czy foteli oraz możliwość zastosowania innowacyjnych środków chemicznych do uszlachetniających obróbek wykończalniczych prowadzonych na nowej generacji parkach maszynowych, były podstawą do kontynuacji prac badawczych. Z uwagi na powyższe podjęto współpracę z przedstawicielami Zakładu Włókienniczego „Biliński” Sp. j.

W ramach współpracy opracowano program prowadzenia procesu wykończenia dzianiny ażurowej, który uwzględniał dobór odpowiednich środków chemicznych do obróbki uszlachetniającej oraz sposoby ich aplikacji – tabela 7.

Do procesu wykończenia wytypowano środki chemiczne przeznaczone do surowców poliestrowych, nadające dzianinom następujące cechy:

- usztywnienie struktury:
 - środek (**ozn. 1 S**) na bazie octanu winylu,
 - środek (**ozn. 2 S**) w formie wodnej dyspersji samosieciującej żywicy winylu octanu i etylenu,
 - środek (**ozn. 3 S**) na bazie melaminy,
- trudnopalność:
 - produkt (**ozn. 1 P**) na bazie związków fosforoorganicznych,
 - produkt (**ozn. 2 P**) na bazie fosfonianu alkilu,
 - produkt (**ozn. 3 P**) na bazie mieszaniny związków fosforowych i emulgatorów,
- antyelektrostatyczność:
 - środek (**ozn. 1 E**) na bazie alkaminopoliglikoeteru,
 - środek (**ozn. 2 E**) na bazie fosforanu alkilu.

Aplikację środków usztywniających oraz środków ochronnych (trudnopalnych i antyelektrostatycznych) przeprowadzono wykorzystując dwa odmienne sposoby ich nanoszenia.

Tabela 7. Warianty aplikacji środków specjalnych.

Numer próby	Próba 1	Próba 2	Próba 3	Próba 4	Próba 5	Próba 6	Próba 7
Rodzaj apretury							
Metoda napawania							
1 S	+	+				+	+
2 S			+	+			
3 S					+		
1 P	+	+	+	+			
2 P					+		
1 E		+		+			
2 E					+		
Metoda wyciągowa							
3 P						+	+
1 E							+

Aplikację środków usztywniających oraz środków ochronnych (trudnopalnych i antyelektrostatycznych) przeprowadzono wykorzystując dwa odmienne sposoby ich nanoszenia. W procesie wykończenia zastosowano nowej generacji maszyny, przeznaczone do obróbki wykończalniczej materiałów włókienniczych, które pozwalają na stosowanie najnowszych technologii w wykończalnictwie przy znacznej oszczędności energii i możliwości optymalizacji parametrów procesu wykończenia. Zastosowane rozwiązania konstrukcyjne w nowoczesnych urządzeniach wykończalniczych gwarantują kontrolę parametrów technologicznych procesu wykończenia i mają wpływ na jakość materiałów w zakresie uzyskiwanego poziomu kurczliwości czy stabilności kształtu wzoru lub ażuru.

Dla przykładu proces wstępnej stabilizacji realizowany był na nowoczesnym dziewięciopolowym stabilizatorze wyposażonym w system monitorujący temperaturę materiału podczas procesu stabilizacji oraz system prostujący rządki firmy MAHLO.

Automatyczna kontrola rzędków dzianiny podczas procesu stabilizacji materiałów włókienniczych jest istotnym udogodnieniem. Podczas przejścia materiału przez zestaw fotokomórek przekazywany jest sygnał do komputera. Urządzenie analizuje obraz odbity i steruje wałkami prostującymi, które są w stanie poprzez odpowiednie ustawienie, wyprostować rządki dzianiny. Szczególnie jest to istotne podczas wykańczania materiałów o wzorach w poziome paski czy strukturze siatki. Proces termicznej obróbki dzianiny surowej miał na celu uzyskanie końcowych parametrów takich jak szerokość i gramaturę wraz z zapewnieniem bardzo dobrych kurczliwości na poziomie 2% oraz ustabilizowanie struktury siatki wykonanej z przędzy poliestrowej. Innym innowacyjnym rozwiązaniem w procesie wykończenia dzianiny ażurowej było wyeliminowanie procesu wirowania poprzez zastosowanie wałów odżywiających w rozcianarkach, które wyposażone są w system fotokomórek zapobiegający uszkodzeniom dzianiny i pracują w systemie beznapięciowym sterowanym przez komputer.

Poszczególne etapy obróbki wykończalniczej dzianiny ażurowej i aplikacji apretur uszlachetniających metodą napawania oraz metodą wyciągową i napawania przedstawiono odpowiednio w tabeli nr 8 i 9.

Tabela 8. Schemat obróbki wykończalniczej dzianiny azurowej dla prób 1-5.

Etapy obróbki	Warunki		
	Maszyna, urządzenie	Użyte środki	Parametry
Wstępna stabilizacja	dziewięć - polowy stabilizator	-	temp. 190°C, czas 30 sek.
Pranie	Aparat farbiarski TRD	niejonowy środek piorący	temp. 50°C, czas 20 min krotność kąpieli od 1:12
Barwienie		barwnik zawieszony	temp. 130°C, czas 60 min krotność kąpieli 1:12, pH 4 - 4,5
Obróbka redukcyjna		hydrosulfit + NaOH	temp. 75°C, czas 20 min krotność kąpieli 1:12,.
Płukanie i neutralizacja		kwas mrówkowy	temp. 50°C, czas 20 min krotność kąpieli 1:12, pH 5,5 - 6,0
Odżymanie:	Zastosowanie wałów odżywiających	-	Proces prowadzony beznapięciowo, Docisk wałów 4,0 -5,0 atm
Suszenie, stabilizacja + nanoszenie apretury metodą napawania	dziewięć - polowy stabilizator + fulard	S + P + E	suszenie wstępne (1-9 pola) temp. 120°C naniesienie apretury „sucho na mokro” docisk wałów 1,0 atm, pH ok. 5,0
			Suszenie właściwe (1-3 pola) temp. 140°C Stabilizacja (4-9 pola) temp. 190 °C, czas ok. 1 min

Tabela 9. Schemat obróbki wykończalniczej dzianiny azurowej dla prób 6 i 7.

Etapy obróbki	Warunki		
	Maszyna, urządzenie	Użyte środki	Parametry
Wstępna stabilizacja	dziewięć - polowy stabilizator	-	temp. 190°C, czas 30 sek.
Pranie	Aparat farbiarski TRD	niejonowy środek piorący	temp. 50°C, czas 20 min krotność kąpieli od 1:12
Barwienie + nanoszenie apretury	Aparat farbiarski TRD	barwnik zawieszony + dyspergator + P	temp. 140°C, czas 60 min krotność kąpieli 1:12 pH 4 - 4,5
Obróbka redukcyjna		hydrosulfit + NaOH	temp. 75°C, czas 20 min krotność kąpieli 1:12,
Neutralizacja + nanoszenie apretury		kwas mrówkowy,	temp. 50°C, czas 10 min, pH ok. 5,0,
		E	temp., 40°C, czas 20 min, pH 5,5 - 6,0 krotność kąpieli 1:12;
Odżymanie	Zastosowanie wałów odżywiających	-	Proces prowadzony beznapięciowo, Docisk wałów 4,0 - 5,0 atm
Suszenie i stabilizacja + nanoszenie apretury	dziewięć - polowy stabilizator + fulard	S	suszenie (1-3 pola) temp. 120°C stabilizacja (4-9 pola) temp. 160°C docisk ok. 1,5 atm „mokro na mokro”

Oznaczenia:

S – apretura usztywniająca

P – apretura trudnopalna

E – apretura antystatyczna

5. Podsumowanie

Wyniki badań stanowiły podstawę do oceny właściwości proponowanego rozwiązania splotowego i surowcowego oraz obróbki wykończalniczej przy założeniu przeznaczenia na materiały tapicerskie. Realizacja prac badawczych pozwoliła na ocenę możliwości zastosowania opracowanej dzianiny osnowowej o strukturze siatki jako jednowarstwowy materiał tapicerski.

Dzianina ażurowa dekoracyjna jest przeznaczona do stosowania jako pojedyncza warstwa tapicerska naciągnięta i zamocowana na stelażu będącym bazą konstrukcyjną krzeseł, foteli. Kształt i wielkość stelaża ogranicza te powierzchnie, według zamierzonego projektu ergonomiczno-plastycznego. Dzianina ażurowa dekoracyjna zastępuje tradycyjne oparcia i/lub siedziska, to jest materiał tapicerski wraz z wypełnieniem. Zaprojektowana surowcowo i strukturalnie dzianina ażurowa stanowi nowy asortyment materiałów tapicerskich o ciekawej wzorniczo i estetycznej strukturze. Zaproponowany wzór siatki tapicerskiej ma wartości funkcjonalne ze względu na uzyskaną powierzchnię o wysokim stopniu przewiewności, odpływu ciepła i transportu wilgoci. Dzianina ażurowa dekoracyjna po procesie wykończenia uzyskuje ostateczne cechy użytkowe, kwalifikujące ją do planowanego przeznaczenia, takie jak stabilność wymiarową zarówno w pionie jak i poziomie, mając szczególnie na uwadze zachowanie kwadratowego lub prostokątnego kształtu oczek oraz gładkiej i estetycznej powierzchni, odpowiednią sztywność, niską skłonność do generowania ładunku elektrostatycznego, a także właściwości ochronne przed czynnikami będącymi źródłem zapłonu.

Dzianina ażurowa o cechach podwyższających bezpieczeństwo i komfort użytkowania może być stosowana jako materiał tapicerski w obiektach mieszkalnych, a także w obiektach użyteczności publicznej. Opracowane nowe warunki i parametry techniczno-technologiczne dla siedmiu wariantów procesu wykończenia dzianiny o strukturze siatki będą zweryfikowane podczas oceny i analizy porównawczej uzyskanych parametrów użytkowych (przede wszystkim oceny uzyskanej sztywności struktury oraz trwałości wybarwienia) i ochronnych (wartości wskaźników odporności na zapalenie przed elektrycznością statyczną, a także trwałości tych parametrów po procesach konserwacji). Badania są prowadzone w laboratoriach Instytutu Włókiennictwa.

Analiza poprawności przyjętych założeń procesu wykończenia jak i zastosowanych środków chemicznych oraz parametrów procesu wykończenia będzie przedmiotem kolejnej publikacji.

Literatura:

1. S. Przybyło: *Tkaniny obiciowe. Właściwości i wymagania*, 18/19, m-design - meble/tkaniny/wzornictwo, 2/ 2008.
2. Piekłak K: *Dzianiny Obiciowe”- cz.I”i II*, m-design - meble/tkaniny/wzornictwo, 1 i 2/2008.
3. S. Brzeziński i inni: *Bezpieczeństwo użytkowania włókienniczych wyrobów wewnętrznych w aspekcie zagrożenia pożarowego*; Materiały konferencyjne XXIII Seminarium Polskich Kolorystów, Elbląg 03-06.10.2007 r.
4. P. Lewandowski, E. Machnikowska – Kiereś: *Wykończenia wyrobów włókienniczych w kontekście ich użytkowania*”; Materiały konferencyjne XIX Seminarium Polskich Chemików Kolorystów, Piła, 17-20.09.2003r.
5. E. Machnikowska – Kiereś: *Wymagania stawiane wyrobom włókienniczym w zakresie palności*”; Materiały konferencyjne XXIII Seminarium Polskich Chemików Kolorystów, Elbląg, 03-06.10.2007r.
6. M. Cieślak, S. Wróbel i inni: *Funkcjonalne materiały obiciowe w ochronie przed elektrycznością*; Fibres & TEXTILES 2009.
7. A. Pinar, R. Koźmińska: *Przędze rdzeniowe rotorowe — ocena w zastosowaniu na materiały dekoracyjne*; Techniczne Wyroby Włókiennicze 1-2/2010, str. 33-45
8. Materiały informacyjne firmy Sanwil S.A, XX Międzynarodowe Targi Mebli „Mebel 2008”, Moskwa.
9. Materiały informacyjne oferentów foteli ogrodowych i turystycznych wytwarzanych z zastosowaniem siatek Textilene® i Batyline®.
10. Materiały informacyjne z Międzynarodowych Targów Meblowych Ostróda (jesień 2011) oraz Międzynarodowych Targów Poznańskich HOME DECOR (wiosna 2011) i Międzynarodowych Targów Materiałów Obiciowych i Komponentów do Produkcji Mebli Tapicerowanych SoFab w Poznaniu (jesień 2011r.)
11. Oferty firm sprzętu ogrodowego i turystycznego.
12. Materiały informacyjne firmy Grammer Office Niemcy.

13. Rozporządzenie Ministra Pracy i Polityki Socjalnej z dnia 26 września 1997r. w sprawie ogólnych przepisów bezpieczeństwa i higieny pracy (Dz.U. z 2003r. Nr 169, poz. 1650; Dz.U. z 2007r. Nr 49, poz. 330).
14. Rozporządzenie Ministra Spraw Wewnętrznych i Administracji z dnia 7 czerwca 2010 r. w sprawie ochrony przeciwpożarowej budynków, innych obiektów budowlanych i terenów (Dz. U. z 2010 r. Nr 109, poz. 719).
15. Dyrektywy Europejskie wg rozporządzenia (WE) Parlamentu Europejskiego i Rady nr 1907/2006, nr 648/2004, nr 689/2008, rozporządzenia Komisji (WE) nr 340/2008.
16. PN – EN 14465:2005 Tekstylnia. Wroby meblowe. Specyfikacja i metody badań.
17. PN – EN ISO 13934 – 1: 2002 Tekstylnia. Właściwości płaskich wyrobów przy rozciąganiu. Część 1: Wyznaczanie maksymalnej siły i wydłużenia względnego przy maksymalnej sile metodą paska.
18. PN-73/P-04631 Metody badań wyrobów włókienniczych - Wyznaczanie sztywności zginania.
19. PN-EN ISO 105 – X12:2005 Tekstylnia. Badania odporności wybarwień. Część X12: Odporność wybarwień na tarcie.
20. EN ISO 105-C06a Tekstylnia. Badania odporności wybarwień. Część C06a: Odporność wybarwień na pranie mechaniczne.
21. PN-EN ISO 5077:2011 Tekstylnia - Wyznaczanie zmiany wymiarów po praniu i suszeniu.
22. PN-EN 1021-1:2007 Meble. Ocena zapalności mebli tapicerskich. Część 1: Źródło zapłonu: tłący się papieros.
23. PN-EN 1021-2:2007 Meble. Ocena zapalności mebli tapicerskich. Część 1: Źródło zapłonu: równoważnik płomienia zapalki.
24. PN-E-05203:1992 Ochrona przed elektrycznością statyczną. Materiały i wyroby stosowane w obiektach oraz strefach zagrożonych wybuchem. Metody badania oporu elektrycznego właściwego i oporu upływu. Wymagania.
25. PN-E-05200:1992 Ochrona przed elektrycznością statyczną. Terminologia.
26. R. Koźmińska, A. Walak, J. Krzymianowska, Z. Tomczyki: *Dzianina ażurowa dekoracyjna*. Zgłoszenie patentowe Nr P. 399706z dnia 28.06.2012 r. Instytut Włókiennictwa.

Pigmenty w barwieniu i druku wyrobów włókienniczych

Pigments in printing and dyeing of textiles

Streszczenie

W opracowaniu przedstawiono podstawowe właściwości i kryteria stosowania pigmentów w barwieniu i drukowaniu nimi materiałów włókienniczych, środków wiążących i zagęstników syntetycznych oraz ich wpływu na reologię past drukarskich i jakość wydruków.

Abstract

In this paper are presenting pigments properties and criteria of the application. The description of technological methods of the print, dyeing and coating of fabrics.

1. Definicja i charakter pigmentów

Zgodnie z najprostszą definicją **pigmenty** są to kolorowe praktycznie nierozpuszczalne, nieorganiczne lub organiczne środki barwiące, w odróżnieniu od barwników organicznych rozpuszczalnych w środowisku wodnym.

Podstawowa struktura chemiczna barwników i pigmentów w wielu przypadkach jest podobna podczas gdy chodzi o pigmenty ich nierozpuszczalność /w wodzie/ jest spowodowana brakiem funkcyjnych grup rozpuszczalnych np. soli pochodnych karboksylowych, sulfonowych, kompleksów chromowych a szczególnie grup karboksamidowych polepszających rozpuszczalność. Różne rodzaje pigmentów mogą wykazywać w jednym medium brak rozpuszczalności, podczas gdy w innym środowisku mogą być mniej lub bardziej rozpuszczalne. Zestawienie stosownego składu recepturalnego farb i kąpieli oraz temperatury obróbki jest istotną sprawą.

Bardzo ważną rolę odgrywają praktyczne właściwości aplikacyjne pigmentów jak: zastosowanie w określonym celu, wydajność kolorystyczna, migracja, rekrytalizacja, odporność na sublimację, odporność na światło i warunki pogodowe. W tych przypadkach ich rozpuszczalność odgrywa istotną rolę.

Jako przykłady można podać, że np. monoazopigmenty z grupy żółcieni Hansa wykazują bardzo słabą odporność na migrację termiczną w odróżnieniu od pigmentów z grupy aminoantrachinonowej wykazującej dużą odporność na te warunki. Podobnie dzieje się to np. z barwnikami dyspersyjnymi. Zjawisko migracji pigmentów jest z punktu widzenia użyteczności pigmentów bardzo istotne i w palecie pigmentów włókienniczych występuje rzadko. Ważnym parametrem użytkowym jest rozpuszczalność /dyspergowalność pigmentów, co wiąże się z tendencją niektórych produktów do rekrytalizacji obniżającej te właściwości. Jest to istotna własność szczególnie w aspekcie tworzenia dyspersji akrylowych czyli m. in. farb drukarskich. Obniżenie rozpuszczalności poprzez tendencję do rekrytalizacji obserwuje się jako obniżenie własności reologicznych farby. Te zjawiska można obserwować w przypadku pigmentów wykazujących własności polimerofizyczne i jako przykład można przytoczyć następującą tabelę odporności.

Tab. 1. Odporności pigmentów.

PIGMENT	Migracja	Światło i pogoda	Temperatura 200°C	Krycie	Wydajność kolorystyczna
PR 12		OK			
PR 170		OK		OK	
PR 187	OK	OK	OK		OK
PV 19	OK	OK			
PB 15					OK

Z kolei w przypadku tendencji migracyjnych lub słabego krycia można podczas druku zaobserwować to jako tzw. efekt „haloing”, który na ogół wiążemy tylko z polimorfizmem zagęstników o wysokiej lepkości.

2. Rodzaje i budowa pigmentów

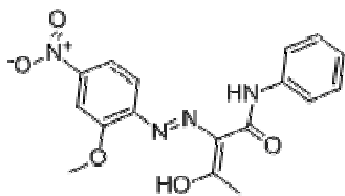
Pod względem pochodzenia można wyróżnić dwie grupy pigmentów, mianowicie nieorganiczne i organiczne, które w praktyce mogą być stosowane samodzielnie oraz we wzajemnych mieszankach. Pełna ich lista to, około 360 marek wg C. I. Najczęściej stosowane **pigmenty nieorganiczne** wykazują świetną odporność na warunki atmosferyczne, dobre krycie i lepsze od organicznych właściwości reologiczne, choć z drugiej strony charakteryzują się gorszą wydajnością kolorystyczną. Jeśli chodzi o bazę chemiczną są to związki metali kadmu, chromu, molibdenu i przede wszystkim tlenków żelaza. Te ostatnie wykazują w odróżnieniu od czerwieni chromowych i molibdenowych bardzo dobre odporności na światło, alkalia i kwasy nieorganiczne. Wszystkie zaś mimo, że nie dają żywych odcieni, posiadają bardzo dobrą odporność termiczną.

Jeśli chodzi o bazę chemiczną **pigmentów organicznych** jest ona bogata i zróżnicowana mianowicie są to:

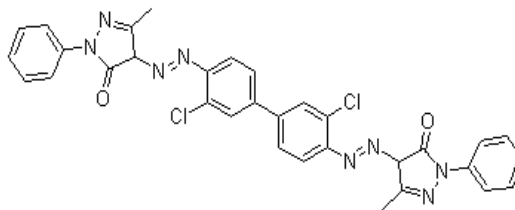
- pigmenty monoazowe (głównie żółcienie i oranże),
- pigmenty disazowe,
- pigmenty benzoimidiazolonowe,
- pochodne naftolu AS,
- metalokompleksowe,
- izoindolinowe,
- flalocyjaninowe zawierające kompleks miedzi,
- tioindygowe,
- antrachinonowe,
- antrapirydynowe,
- flawantrenowe,
- trianylokarbonowe zawierające kompleksy wolframu, molibdenu, krzemu i żelaza.

Poniżej kilka przykładów budowy pigmentów:

pigmenty azowe:

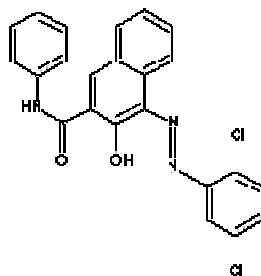


Pigment Yellow 74



Pigment Orange 13

pigmenty pochodne naftolu AS:

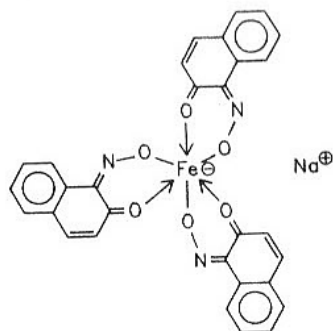


Pigment Red 2

/PIGMATEX SCARLET G, PIGMACOLOR RED KG/

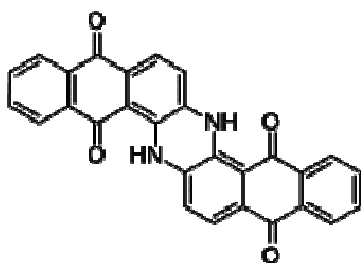
Jest to jedna z podstawowych czerwieni pigmentowych o świetnych odpornościach na światło i pranie. Jej modyfikacją jest PR 170 /PIGMACOLOR RED KGC/ o podwyższonych odpornościach na sublimację.

pigmenty metalokompleksowe:



Pigment Green 8
/Helixarigrun GL/

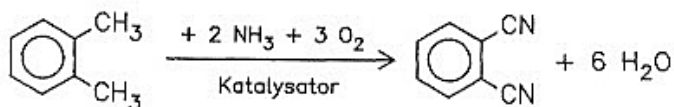
pigmenty antrachinonowe:



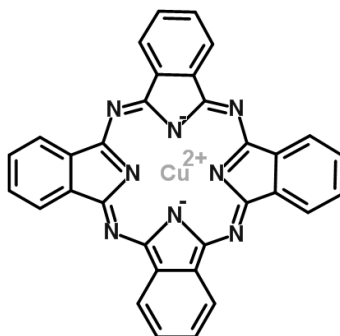
Pigment Blue 60

pigmenty ftalocyjaninowe:

Jest to potężna grupa pigmentów oparta na kompleksie miedziowym błękitu ftalocyjaninowego. Produktem wyjściowym w syntezie jest ftalodwunitryl otrzymywany poprzez oksydację z kwaśnego anhydrytu ftalowego.



W efekcie uzyskuje się ftalocyjaninę błękitną w różnych odcieniach i różnych modyfikacjach. Poprzez chlorowanie tego błękitu otrzymano po raz pierwszy w Niemczech w 1938 roku zieleń ftalocyjaninową. Wzór ftalocyjaniny błękitnej:



Pigment Blue 15

Znane są 4 rodzaje ftalocyjanin, mianowicie:

- PB 15, PB 15:1, PB 15:2, PB 15:3, PB 15:6,
- PB 16 bez kompleksu metalicznego,
- PG 7,
- PG 36.

Ftalocyjaniny należą do pigmentów najbardziej odpornych zarówno na czynniki mokre, światło i temperaturę, jednakże mają one tendencję do rekrytalizacji, co np. w farbie drukarskiej może skutkować obniżeniem właściwości dobrego krycia i reologii na co w praktyce należy zwrócić szczególną uwagę.

3. Właściwości pigmentów i ich wpływ na zastosowanie w technologiach włókienniczych

Niewątpliwie właściwości farb drukarskich oraz kąpieli farbiarskich są pochodną ich pełnego składu, jednak rolę znaczną lub wręcz decydującą odgrywają właściwości pigmentów.

Z listy tych parametrów wybrałem w moim przekonaniu te najważniejsze mające istotne znaczenie dla prowadzonych procesów obróbki chemicznej. Są to następujące charakterystyczne cechy:

3.1. Wielkość cząsteczek pigmentów

Wielkość cząstek pigmentów wpływa na dyspergowalność i zdolności egalizacyjne w procesach obróbki, jak również na wiele innych nie zawsze korzystnych zjawisk jak np. wyrobienie farby czy zasadzenie szablonów. Wielkość ziaren zależy nie tylko od warunków obróbki rozdrabniającej u producenta, ale także od budowy cząsteczki pigmentu, a przede wszystkim jego stopnia krystalizacji, kształtu kryształów, zdolności do agregacji i aglomeracji oraz ich powierzchni. Wielkość ziarna pigmentów nie powinna przekraczać 1 μm , podczas gdy większość wytwórców nastawia pigmenty na wielkość 0,3 - 0,5 μm . Natomiast pigmenty używane do druku dyszowego mają jeszcze mniejsze rozmiary. Rozrzut grubości ziarna w masie pigmentu nie powinien przekroczyć $\pm 10\%$. Ze skutkiem nieprzestrzegania tego parametru można się było przekonać dawniej podczas stosowania Poloprintów, gdzie wielkość cząstek wynosiła 5-15 μm .

3.2. Dyspergowalność

Pigmenty włókiennicze występują pod postacią 25-55% pasty częściowo już zdyspergowanej, jednakże stosowanie ich głównie w kąpieli barwiarskiej jest czynnością specyficzną i nie wszystkie pigmenty drukarskie nadają się do barwienia. Ogólnie wynika to z następujących właściwości fizyko-chemicznych pigmentów jak :

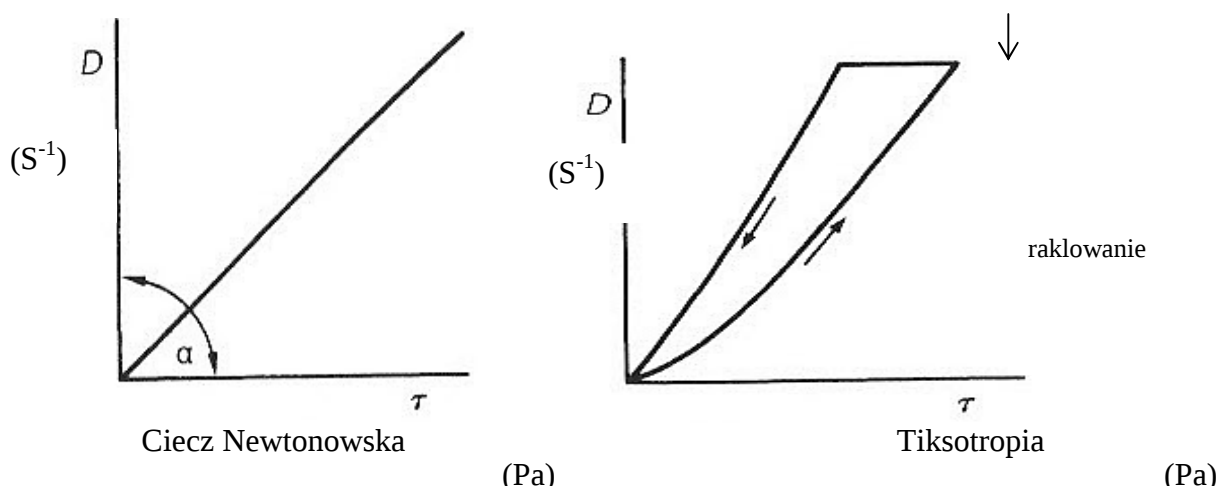
- budowa chemiczna, wielkość ziarna, ciężar powierzchni , stopień zmielenia,
- skład kąpieli/farby przede wszystkim rodzaj środka wiążącego i zgodność komponentów, lepkość farby,
- podatność pigmentów na dyspergowalność w czasie, temperaturę i sieciowanie wstępne.

Dobra dyspergowalność zapobiega wielu negatywnym zjawiskom jak sedymentacja i brak egalizacji zarówno w barwieniu jak i w druku.

3.3. Właściwości reologiczne – tiksotropia

Tiksotropia jest jednym z ważniejszych parametrów w technologii druku, znanych w praktyce jako „własności biegowe farby”. Istotne jest aby farba była miała taki skład, żeby nie wykazując cech płynięcia posiadała możliwie dużą tiksotropię.

Ten mechanizm ilustrują wykresy:



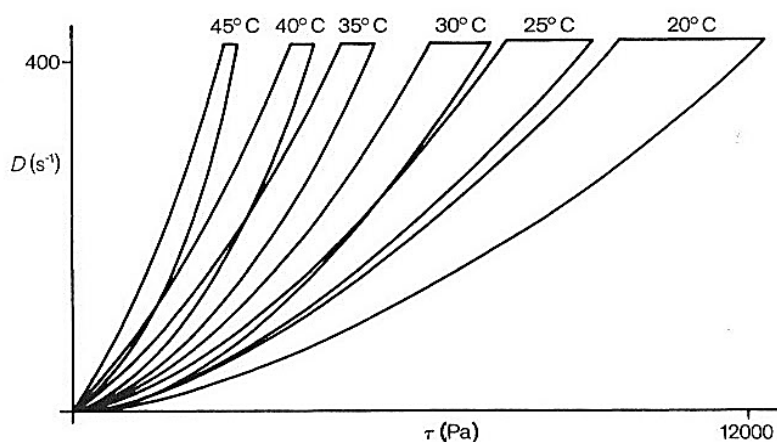
gdzie D jest czasem (S^{-1}), τ jest napięciem ($Pa = N/m^2$)

przy czym w przedstawionym przypadku ciecz Newtonowską stanowi farba nie zawierająca pigmentu a tylko środek wiążący i zagęstnik.

Na zdolności tiksotropowe farby mają wpływ przede wszystkim następujące czynniki:

- zawartość pigmentu w farbie,
- zgodność pigmentu i bindera,
- lepkość farby,
- temperatura robocza,

co obrazuje poniższy wykres



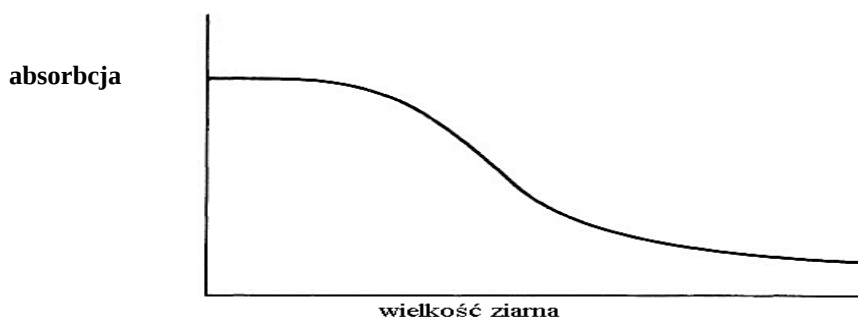
Wynika stąd wniosek, że temperatura farby jak i otoczenia mają wielki wpływ na tiksotropię. Wartość tiksotropii jest obliczana ze wzoru Cassona mianowicie

$$(\sqrt{\tau} - \sqrt{\tau_0})^2 = \eta_{\infty} \cdot D$$

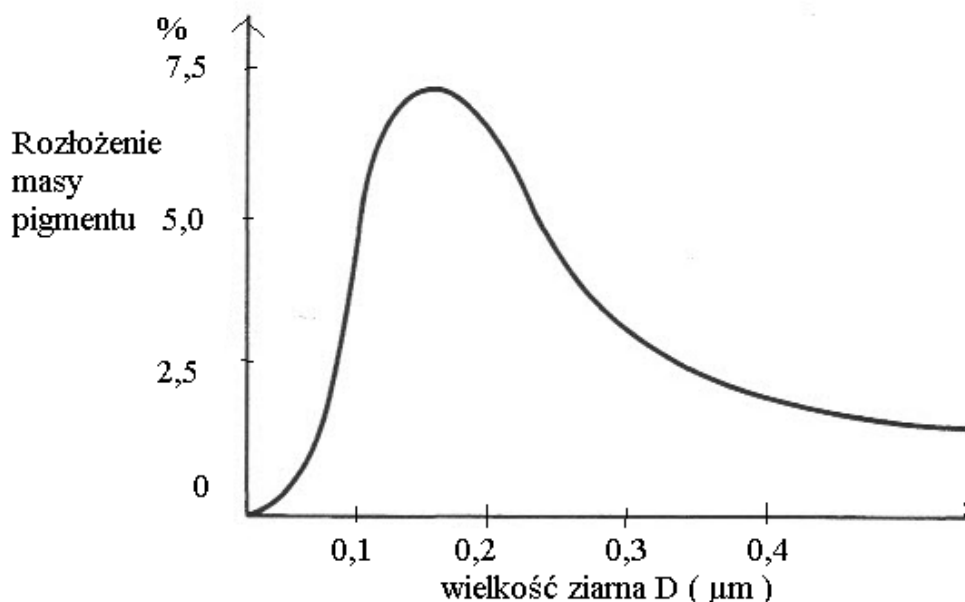
gdzie lepkość końcowa η_{∞} oznaczana jest w Pa/s , jako wyznacznik plastyczności.

3.4. Wydajność kolorystyczna

Wydajność kolorystyczna jest zależna przede wszystkim od wielkości i ciężaru specyficznego ziarna, a te parametry są zależne od budowy (rozmiaru cząsteczki) pigmentu, co pokazuje niniejszy wykres



Wynika to stąd, że ziarna o dużej powierzchni specyficznej są bardziej wydajne kolorystycznie kosztem np. dyspergowalności, chociaż nie bez znaczenia jest zdolność pigmentów do agregacji i rozkładu z wypełniaczem jakim jest najpopularniejszy TiO_2 . Oznacza to jednak, że zbyt duża cząsteczka pigmentu nie oznacza jego dużej powierzchni aktywnej, co widać na przykładzie pigmentu PY 13.

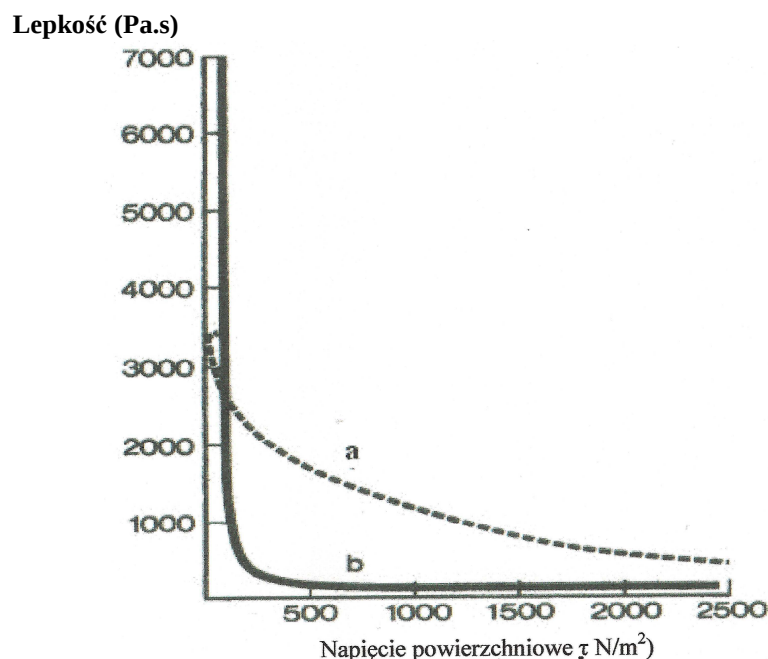


A zatem wielkość ziarna powyżej 0,5 - 1 μm nie zapewnia lepszej wydajności kolorystycznej, lecz gorsze własności reologiczne i gorszą wydajność kolorystyczną.

3.5. Zjawisko płynięcia farby

Zjawisko płynięcia farby wynika z jej złych właściwości reologicznych i jest zależne od rozkładu wielkości cząsteczek pigmentu oraz jego dyspergowalności, a także niedostatecznej mieszalności pigmentów użytych w recepturze. W efekcie występują zaburzenia reologiczne, trudności krycia oraz trudność w uzyskaniu konturów. Innymi słowy mówiąc, nie wszystkie pigmenty są zgodne jeśli chodzi o mieszanie. Istotnym czynnikiem wpływającym na tendencję do płynięcia farby jest kwestia doboru komponentów w celu ustawienia uzyskania odpowiedniej lepkości, a także uniknięcia tendencji do zbyt wysokiej tiksotropii. Te oba parametry muszą ze sobą współdziałać. Wynika stąd, że istotne jest praktyczne ustalenie takiego składu farby, aby uzyskać początkową granicę jej płynięcia i stosowny stopień plastyczności.

Na wykresie poniżej zobrazowano strukturę reologii dwu farb z różnymi zagęstnikami a i b.



Innymi słowy zagęstnik **a** daje gorszą tiksotropię i płynięcie, zagęstnik **b** daje lepszą tiksotropię, ale ma większą tendencję do płynięcia.

3.6. Odporności na światło i pogodę

Odporności na światło i pogodę są zależne nie tylko od właściwości substratów podstawowych jakimi są pigmenty, ale od następujących składników receptury, mianowicie

- rodzaju środka wiążącego,
- koncentracji pigmentu,
- siły krycia pigmentu,
- dodatków w farbie.

Jeśli chodzi o środki wiążące najwyższą wartość wykazują pochodne styrenu, rzadko stosowane w włókiennictwie, natomiast najniższą pochodne butadienu, który do tego wykazuje tendencję do rozkładu w czasie i nieodporność na promienie UV.

4. Technologia druku pigmentami

Technika druku pigmentami, która obecnie ma 60-70 % udziału wśród technologii drukarskich wchodziła bardzo powoli do wykończalnictwa i jeszcze w latach 60. - ubiegłego stulecia nie była zbyt chętnie stosowana. Kolorystycznie druki były mętne, matowe a ich trwałość pozostawiała wiele do życzenia. Wypada wspomnieć, że w tamtych czasach jako zagęstnik używana była kazeina + żywica reaktywna co dawało nie tylko dużą sztywność, ale i kiepskie rezultaty jeśli chodzi o odporności na tarcie i czynniki mokre. Rozwój chemii substratów, produktów pomocniczych oraz samych pigmentów w ostatnich dziesięcioleciach diametralnie odwrócił negatywny obraz tych zjawisk, ponieważ okazuje się że stosując druk pigmentami w różnych konfiguracjach technicznych uzyskuje się następujące korzyści:

- nie wymaga się skomplikowanej obróbki po druku poza dogrzewaniem,
- można praktycznie drukować wszystkie włókna łącznie np. z włóknem szklanym,
- możliwości kolorystyczne są nieograniczone, a odporności (może poza tarcie mokrym) na światło i warunki atmosferyczne znakomite,
- koszt druku jest najniższy.

Proces standaryzacji (mikronizowania) pigmentów zezwala na stosowanie ich w wielu technikach jak np. druk dyszowy - cyfrowy bez niebezpieczeństwa zasadzania czy koagulacji.

Ma to wpływ na lepsze trwałości, oraz żywość i wydajność wydruków. Ponadto zastosowanie w pastach pigmentowych dyspergatorów na bazie związków oksyetylowanych pozwala na przyrządzanie farb drukarskich homogennych i łatwiej mieszalnych. Podstawowa farba do druku bezpośredniego oprócz pigmentu zawiera następujące składniki :

- środek wiążący,
- zagęstnik syntetyczny,
- żywicę sieciującą /nie zawsze/,
- katalizator /nie zawsze/,

a także w razie potrzeby:

- zmiękcacz /na ogół silikonowy/,
- dyspergator /penetrator.

Wszystkie komponenty tego zestawu charakteryzują się swoimi właściwościami, o których doborze decyduje kolorysta zgodnie z potrzebami użytkowymi drukowanego materiału.

4.1. Środki wiążące

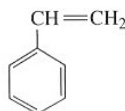
4.1.1. Rodzaje środków wiążących

Najczęściej stosowane środki wiążące to:

- akrylowe (estry kwasu akrylowego),
- akrylowo butadienowe,
- winylowe (octany winylu).

Bazą ich są następujące monomery:

- | | |
|--------------------------|--|
| - estry kwasu akrylowego | $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}$ (gdzie R – różne grupy alkilowe) |
| - octan winylu | $\text{CH}_3\text{-COO-CH=CH}_2$ |
| - etylen | $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ |
| - akrylonitryl | $\text{CH}_2=\text{CH-C}\equiv\text{N}$ |
| - butadien | $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ |
| - styren | |



Z tych podstawowych monomerów są tworzone kopolimery o różnych konfiguracjach i różnych właściwościach wg potrzeb. Jedną z podstawowych cech jest stopień miękkości środków wiążących. Określa ją temperatura zeszklenia $T^\circ\text{C}$ decydująca o wyborze danego środka wiążącego do druku. A zatem im jest ona niższa tym bardziej miękki jest środek wiążący. Poniżej podano przykłady temperatury zeszklenia dla najczęściej stosowanych środków wiążących:

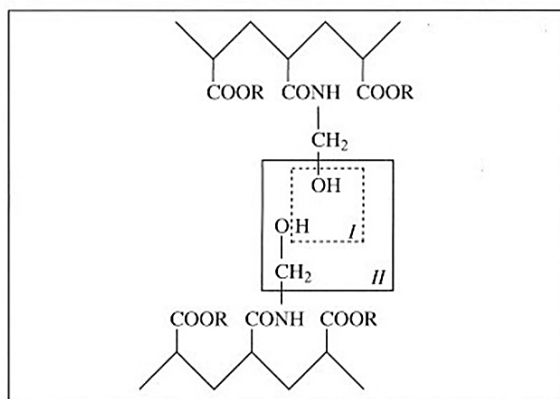
- | | |
|----------------------|--|
| butadien | - 87°C , |
| 2 – etylohexoakrylat | - 85°C , |
| n – butyloakrylat | - 52°C do - 57°C , |
| etyloakrylat | - 22°C do - 27°C , |
| metyloakrylat | 5°C do 8°C , |
| octan winylu | 30°C do 37°C , |
| styren | 90°C do 95°C , |
| akrylonitryl | 100°C do 106°C . |

Zestawienie to daje pogląd jakie związki można stosować i z jakim skutkiem, chociaż należy pamiętać o tym, że każdy kopolimer będzie posiadał swoją własną temperaturę zeszklenia $T^\circ\text{C}$. Przykładem może być kopolimer butadienowo – styrenowy gdzie przy stosunku 60/40 uzyskuje się stosunkowo miękki środek wiążący odporny na temperaturę do 200°C .

4.1.2. Sieciowanie środków wiążących

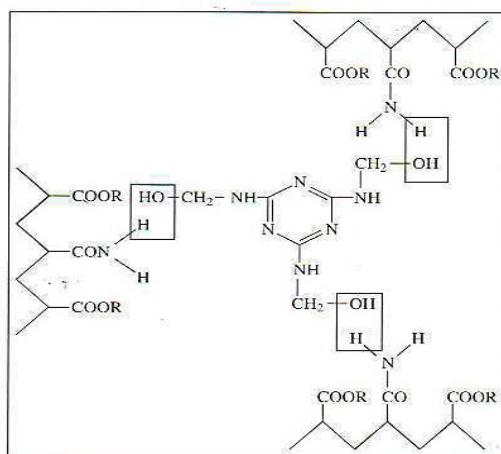
Sieciowanie środka wiążącego jest najważniejszym procesem podczas drukowania pigmentami ponieważ decyduje zarówno o odpornościach jak i czystości druku. Zadaniem tego procesu jest

uzyskanie maksymalnego stopnia polimeryzacji, jak również inicjacja sieciowania poprzecznego między funkcjonalnymi grupami reaktywnymi środków wiążących. Osobną grupą stanowią środki wiążące samosieciujące jak np. styrenowo-akrylonitrylowe:

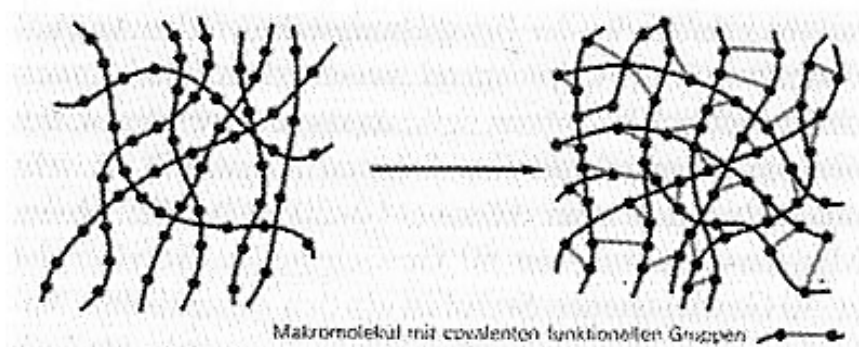


Jak łatwo zauważyć tworzy się tu cząsteczka formaldehydu i wody. Podobne właściwości ma wiele środków wiążących akrylowych co mimo wszystko nie jest korzystne ze względów ekologicznych. Sieciowanie wymuszone można uzyskać dwoma sposobami, poprzez dodatek do farby żywicy reaktywnej jakim jest melamina mocznikowoformaldehadowa lub (czasem równocześnie) katalizatora nieorganicznego jakim jest najlepszy w moim mniemaniu fosforan dwuammonowy $(\text{NH}_3)_2 \text{HPO}_4$ krystaliczny. Nie należy jednak zapominać, że zbyt duży dodatek katalizatora obniża lepkość farby.

Mechanizm sieciowania z udziałem melaminy wygląda jak poniżej :



Dzięki sieciowaniu poprzecznemu makrocząsteczek uzyskuje się nie tylko polepszenie elastyczności filmu, lecz przede wszystkim poprawę odporności na czynniki mokre. Podwyższenie stopnia usieciowania z zastosowaniem katalizatora daje zwykle pogorszenie chwytu drukowanego materiału.



Schematyczne przedstawienie sieciowania poprzecznego.

Reasumując, dzięki prawidłowo prowadzonemu procesowi sieciowania uzyskuje się następujące korzyści:

- zwiększenie przyczepności filmu do podłoża, co jest jednak również zależne od typu środka wiążącego,
- osiągnięcie maksymalnego stopnia polimeryzacji, który w przypadku akrylowych środków wiążących wynosi 26000 – 28000, przy założeniu, że cały proces łącznie z dogrzewaniem został przeprowadzony prawidłowo.

4.2. Zagęstniki syntetyczne

Budowa chemiczna zagęstników syntetycznych musi spełniać następujące zadania:

- nie przeszkadzać w polimeryzacji środków wiążących,
- zapewnić powstanie wysokolepkiego łańcucha polimerowego, mającego możliwość częściowego reagowania z kopolimerami akrylowymi.

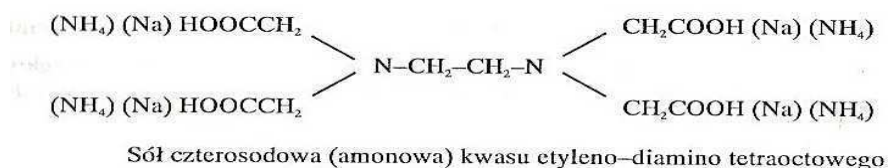
Ogólnie rzecz biorąc budowa chemiczna monomeru przedstawia się następująco:



Zatem są to poliakryloamidy i poliakrylany stabilizowane olejami syntetycznymi i solami amonowymi, które podczas silnej dysocjacji w środowisku wodnym polimeryzują tworząc wysokolepkie łańcuchy. Aby reakcja ta przebiegała bez zakłóceń muszą bezwzględnie być spełnione następujące warunki :

- reakcja musi przebiegać w środowisku alkalicznym z udziałem grupy amonowej (a więc od amoniaku),
- twardość nie wody nie może przekroczyć 5 °N,
- woda musi być zdemineralizowana.

Szczególnie te dwa ostatnie warunki są bardzo istotne, ponieważ w przypadku obecności np. jonów Ca^{2+} , lub Mg^{2+} następuje wymiana jonowa z grupą $-\text{COO}$ lub $-\text{NH}_2$ i albo nie dochodzi do spęczenia zagęstnika, albo jego lepkość spada prawie do 0. Dlatego woda w kuchni farb musi być zmiękczona, ale nie na przykład Polifosem zawierającym silny jon fosforanowy, lecz związkami typu Ergon, Calgon itp., których budowa zapewnia nie wchodzenie w reakcję z zagęstnikiem.



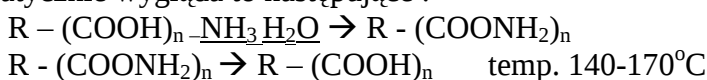
Związek ten wiąże również jony żelaza Fe^{2+} .

4.3. Mechanizm reakcji chemicznej substancji filmogennych

Zasada ich jest następująca:

- przygotowana farba jest alkalizowana amoniakiem,
- w procesie dogrzewania amoniak jest odparowywany a sieciowanie następuje w sferze kwaśnej.

Schematycznie wygląda to następujące :



gdzie związek $\text{R} - (\text{COOH})_n$ jest w tym przypadku kopolimerem akrylowym.

Często aby wspomóc intensywność sieciowania do farby dodaje się 30 -50g/kg mocznika. Bardzo istotny jest wpływ temperatury w całym procesie dogrzewania. Wskazane jest utrzymanie

niezbyt wysokiej temperatury w suszarce. Przekroczenie temperatury 110 – 120 °C może prowadzić do wstępnej polimeryzacji, co jest niekorzystne dla dalszego procesu termoutrwalaania, szczególnie dla żywic akrylowo-estrowych. W zasadzie termoutrwalaanie może przebiegać w następujących warunkach:

120 °C - 6 min.

130 – 150 °C - 5 min.

160 °C - 3 min.

170 – 180 °C - 2 min.

Jednakże, o ile wszystkie odporności (także tarcie suche) są do siebie zbliżone, test wycierania szczotką 2x25 z roztworem mydła i sody wykazuje, że optymalne warunki dogrzewania winny przebiegać jednak w temperaturze 170 – 180°C, co ma szczególne znaczenie dla ftalocyjanin oraz w przypadku stosowania do farb zmiękczaczy. Jak wynika z danych praktycznych w niektórych drukarniach o obniżonej sprawności energetycznej lub na skutek zużycia maszyn, nie można osiągnąć temperatur wzorcowych, względnie z uwagi na rodzaj włókien, jak octan, trójoctan czy PAN, temperatura 100 – 120°C nie może być przekroczona. Istnieje wtedy możliwość zastosowania specjalnego katalizatora jakim jest KV FIX LC 967 – produktu opartego na bazie etylomocznika. Dodatek do pasty drukarskiej w ilości 5 – 10 g/kg powoduje, że polimeryzacja przebiega już w temp. 100°C, chociaż zaleca się temp. 120 - 130°C dla uzyskania wyższych odporności.

Optymalny skład farby drukarskiej do **druku bezpośredniego** jest następujący :

x g	woda
x – 60 g	pigment
120 – 200 g	środek wiążący
18 - 30 g	zagęstnik syntetyczny
7 g	żywica sieciująca
1000 g	

natomiast do **druku wywabowego** wg firmy THOREX skład farby jest następujący:

1. ZAGĘSZCZENIE PODSTAWOWE

740 g	woda
220 g	SYNTHOMER 5147 (środek wiążący)
20 g	PIGMACONC NB (zagęstnik)
10 g	UTRWALACZ W (żywica sieciująca)
10 g	DAP 1:2 (NH ₄) ₂ HPO ₄
1000 g	

2. ZAGĘSZCZENIE RONGALIT ST

75 g	9%-owy FORGUM SN New
5 g	LUPRINTOL MLC
100 g	RONGALIT ST
180 g	

3. FARBA

770 g	zagęszczenie podstawowe,
180 g	ZAGĘSZCZENIE ST
10 g	ew. PIGMACONC NB
30 g	PIGMENT
1000 g	

Po suszeniu włókno jest poddawane następującej obróbce:

- parowanie 102°C - około 8 minut
- termoutrwalanie 160°C - 3 minuty
- pranie w temp. 70°C - około 20 minut
- suszenie

Palety stosowanych pigmentów do tej metody polecane przez producentów, są dość szerokie z wyjątkiem szkarłatu i czerwieni. Metoda ta wymaga zastosowania dogrzewacza i parownika co jest niestety nieodzownym warunkiem uzyskania pełnego wywabu tła. Opracowania dotyczące tej metody prowadzone i znane były już dość dawno, jednakże farba sporządzana z przeznaczeniem do zastosowania w systemie półemulsyjnym posiadała niezbyt dużą stabilność z uwagi na kwaśne środowisko. Ponadto w druku uzyskiwano niepożądany efekt aureoli, co było powodem ograniczenia palety pigmentów.

5. Technologia barwienia pigmentami

Prostota procesu barwienia powoduje, że pigmenty, dzięki znalezieniu stosownych skutecznych możliwości technologicznych, weszły na trwałe do rodziny produktów nie tylko drukarskich, ale i barwarskich. Nie oznacza to także prostoty uwarunkowań technologicznych. Dzięki na ogół doskonałym odpornościom barwienie pigmentami może budzić zainteresowanie w wielu dziedzinach użytkowych. Generalnie pigmenty wykorzystuje się w barwieniu:

- wyrobów dekoracyjnych i meblowych,
- zasłon, tkanin pościelowych i obrusowych, częściowo płaszczyznowych,
- wyrobów nietkanych (non-woven) i tkanin szklanych,
- taśm, sznurów i sieci rybackich,
- niektórych wyrobów dziewiarskich odpasowanych.

W zasadzie pigmenty są stosowane dla uzyskania odcieni jasnych i średnich dla artykułów często użytkowanych, natomiast w odcieniach ciemnych dla artykułów obiciowych. Włóknem najczęściej barwionym pigmentami jest bawełna. Pigmenty wyselekcjonowane do barwienia muszą bezwzględnie posiadać następujące cechy:

- posiadać zdolność tworzenia niejonowych dyspersji wodnych,
- rozdrobnienie cząsteczek nie może przekraczać 1µm,
- doskonały stopień zdyspergowania,
- wykazywać dobrą płynność dyspersji.

Pigmenty o takich właściwościach są stosowane w metodach barwienia ciągłych i wyciągowych.

5.1. Metoda ciągła

Istnieją dwa warianty aplikacyjne:

- barwienie w kąpieli anionowej,
- barwienie kationowe.

Barwienie jest przeprowadzane poprzez napawanie na fulardzie. Kąpiel napawająca zawiera następujące składniki :

- środek wiążący przystosowany do barwienia, a zatem o dobrej stabilności i stopniu dyspersji w kąpieli wodnej,
- środek antymigracyjny,
- koloid ochronny zapobiegający oblepianiu wałów fulardu,
- stabilizator pH,
- środek sieciujący,
- dyspergator pigmentów.

Jako przykład receptury mogę podać skład wg firmy KEMITEX, mianowicie

x g	woda,
1g	ODPIENIACZ,
100 g	PIGMACOLOR BINDER BA /środek wiążący/,
10 – 30 g	KEMLINE DMI /środek antymigracyjny/,
10 g	KEMLINE KEMIPOL ASN /środek przeciw oklejaniu wałów/,

5-10	g PIGMAPOL FX,
10 g	PIGMACOLOR PIGMAFIX DSF /środek sieciujący/,
y g	DYSPERSJA PIGMENTOWA,
1000 g	

Taka receptura gwarantuje nienaganną pracę napawarki w czasie. W praktyce bowiem podczas barwienia musi być zsynchronizowanie wielu czynników fizycznych i chemicznych, które wpływają na jej stabilność. Odmianą barwienia ciągłego jest barwienie kationowe, podczas którego używa się pigmentów niejonowych, a wydajność kolorystyczna jest lepsza oraz chwyt bardziej miękki.

5.2. Metoda wyciągowa

Metoda wyciągowa znalazła szczególne zastosowanie w Australii, Francji i Turcji dzięki opracowaniu takich firm jak: SUN CHEMICAL, YORKSHIRE, DYSTAR, CLARIANT i KEMITEKS. Proces ten składa się z dwóch etapów:

- kationizacji włókna,
- barwienia.

PRZEBIEG PROCESU BARWIENIA (WEDŁUG FIRMY KEMITEKS)

1. PRZYGOTOWANIE MATERIAŁU.

Szczególnie w przypadku dzianin, materiał winien być wyprany i podbielony, lub bielony przy barwieniu na jasne kolory. Podobnie jak w przypadku barwienia ciągłego dzianina winna być właściwie przygotowana.

2. KATIONIZACJA WŁÓKNA.

W skład kąpieli wchodzi:

- 3-4% PIGMACOLOR MORDANT CAT /aktywator/
- 6-8% PIGMACOLOR BINDER CAT

Czas obróbki 30 min w temperaturze 40°C przy pH 8.

Po spuszczeniu kąpieli kationizującej prowadzi się proces barwienia w kąpieli zawierającej 0,5 – 3 % pigmentu w temp. 70°C przez 30 min. Po barwieniu ponownie spuszcza się kąpiel, płucze na zimni i suszy w temp. 100 -115°C przez 20 -30 min. Istotne jest, aby pigment przed dodaniem do kąpieli barwiącej był wymieszany z wodą w stosunku 1:10. Dla uzyskania lepszych wyników barwienia niektórzy producenci środków proponują dodatek np.:

- środka przeciwzałamkowego (Nylhydrol P firmy THOR lub Equalizer firmy SUN CHEMICAL),
- środka ułatwiającego możliwość sieciowania w niższej temperaturze (KV FIX LC firmy SUN CHEMICAL czy omawianego już PIGMAFIX DSF firmy KEMITEKS),

przez co polepszają się odporności na tarcie. W takim przypadku temperatura suszenia /dogrzewania 100°C jest wystarczająca. Technologie oferowane przez szereg innych firm różnią się detalami, np. dodawaniem środków wiążących w dwu porcjach, lub temperaturą obróbki aż do 95°C, jednakże stosowanie dwuprocesowej obróbki kationizacja - barwienie pozostaje bez zmian. Nie wdając się w szczegóły technologiczne należy zdać sobie sprawę, że nie wszystkie pigmenty nadają się do barwienia wyciągowego. Muszą się one charakteryzować następującymi cechami:

- charakter niejonowy,
- wielkość ziarna 0,5 – 1 µm,
- dobra dyspergowalność w kąpieli,
- brak tendencji do sedimentacji.

6. Technologia powlekania tkanin z udziałem pigmentów

Ponieważ w ostatnich latach nastąpiła wręcz eksplozja produkcji tkanin powlekanych dla różnych zastosowań naturalną rzeczą było zastosowanie pigmentów do kolorowania mas powlekających, lub apreterskich. Ta technologia jest szczególnie korzystna w przypadku stosowania pigmentów zarówno organicznych jak i nieorganicznych, pod warunkiem dostatecznych odpor-

ności na sublimację do 200°C (dogrzewanie). Oczywiście cechy takie jak dobra dyspergowalność, odporność na światło i brak tendencji migracyjnych odgrywają tutaj dużą rolę, ale w zasadzie nie ma ograniczeń w stosowaniu pigmentów.

7. Zakończenie

Możliwości technologiczne sprzyjają stosowaniu coraz większej gamy pigmentów tym bardziej, że koszt ich jest zdecydowanie niższy szczególnie jeśli go porównamy z kosztami np. obróbki barwnikami reaktywnymi dla włókien celulozowych. Natomiast stosowanie ich w druku wszystkich rodzajów włókien stanowi wyjątkową sytuację do poszerzenia uniwersalności chemicznej obróbki włókien.

Literatura:

1. W. Herbst, K.Hunger: Industrielle Organische Pigmente,
2. H.V.Ronette: Leikon fur Textilveredlung,
3. Opracowania własne.

Maciej Boguń

Paulina Król

Politechnika Łódzka

Wydział Technologii Materiałowych i Wzornictwa Tekstyliów

Katedra Materiałoznawstwa, Towaroznawstwa i Metrologii Włókienniczej

...

Biodegradowalne materiały włókiennicze i polimery do zastosowań medycznych

TEXTILE FABRICS AND BIODEGRADABLE POLYMERS FOR MEDICAL APPLICATIONS

Streszczenie

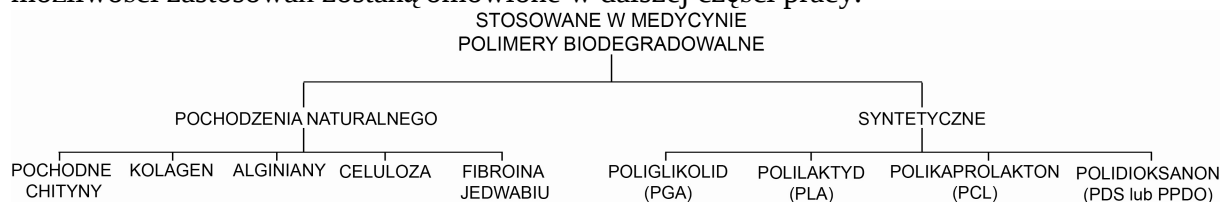
W pracy prezentowany jest rys historyczny prezentujący krótką genezę stosowania materiałów włókienniczych do zastosowań medycznych. Praca skupiona jest głównie na polimerach biodegradowalnych i sposobach ich przetwarzania, w celu uzyskania włóknistego wyrobu medycznego. Prezentowane są zarówno metody uzyskiwania włókien ciągłych lub odcinkowych, jak również rozmaitych form włóknistych - włókninowych, z wykorzystaniem nowych technologii. Zaznaczone są także główne dziedziny zastosowań prezentowanych polimerów i otrzymywane z nich gotowe wyroby.

Abstract

This paper presents a brief historical sketch showing the origins of textile materials for medical applications. Paper is mainly focused on biodegradable polymers and methods of their processing, in order to obtain the fibrous medical device. Both methods are presented for obtaining continuous or staple fibers, as well as various fibrous forms - non-woven, with the use of new technologies. Marked are the main areas of applications presented polymers derived from them, and products.

Historia używania włókienniczych materiałów do zastosowań medycznych sięga czasów starożytnego Egiptu, Grecji, Indii oraz Rdzennej Ludności Ameryki. W tamtym okresie stosowano przede wszystkim różnego rodzaju bandaż, gazy, nici do zszywania ran, które były nasączone różnymi związkami pochodzenia zwierzęcego, roślinnego, bądź mineralnego. Jako surowiec używano natomiast włókna bawełniane oraz lniane. Kolejny etap rozwoju medycyny, a przede wszystkim stosowania włókien jako materiałów medycznych przypada na średniowiecze oraz odrodzenie. Wynikało to głównie z dużych ilości konfliktów zbrojnych, a tym samym odnoszonych obrażeń na polach bitew. Stosowanymi wówczas materiałami włókienniczymi były oprócz wymienionych powyżej różnego rodzaju opaski uciskowe, worki bawełniane na amputowane kończyny oraz nici do podwiązywania tętnic.

Znaczący rozwój wielu dziedzin gospodarki w XX i XXI wieku pozwolił na otrzymywanie materiałów włókienniczych z wielu rodzajów polimerów zarówno naturalnych, jak i syntetycznych, co skłoniło wielu naukowców do prowadzenia badań nad medycznymi ich zastosowaniami. Jednocześnie obecnie w medycynie zaznacza się nurt stosowania biodegradowalnych materiałów, które po spełnieniu założonej funkcji w wyniku biodegradacji będą ulegać stopniowemu rozpadowi, przechodząc w końcowym etapie do postaci H_2O oraz CO_2 . Na rysunku nr 1. przedstawiono podział biodegradowalnych polimerów stosowanych obecnie w medycynie, a ich możliwości zastosowań zostaną omówione w dalszej części pracy.



Rysunek 1. Biodegradowalne polimery stosowane w medycynie.

Wszystkie wymienione powyżej polimery są otrzymywane w postaci włókien ciągłych lub odcinkowych przy zastosowaniu jednej z następujących metod formowania:

- **ze stopu polimeru** - w metodzie tej płynem przędzalniczym jest stop polimeru, a istota zestalania polega na „ochłodzeniu” – odprowadzeniu ciepła od formowanych strużek stopu. Schłodzenie włókna powinno zapobiec krystalizacji, która utrudnia proces rozciągania,
- **z roztworu na sucho** - w metodzie tej płynem przędzalniczym jest 30% roztwór polimeru. Istota zestalania polega na odparowaniu rozpuszczalnika i jest uwarunkowana wymianą ciepła oraz wymianą masy,
- **z roztworu na mokro** - istota zestalania w tej metodzie polega najczęściej na wzajemnej dyfuzji rozpuszczalnika ze strużki polimeru do kąpieli koagulacyjnej i czynnika strącającego do wnętrza włókien. Jednocześnie włókna formowane tą metodą mają strukturę znacznie różniącą się od struktury formowanych poprzednimi metodami, mianowicie metoda ta umożliwia kształtowanie m.in. porowatości włókien.

Jednakże przy produkcji materiałów medycznych są stosowane różne postacie wyrobów włókienniczych wykorzystujące takie dziedziny włókiennictwa, jak przędzalnictwo, dziewiarstwo oraz tkactwo. Obecnie największy renesans przeżywają materiały włókiennicze w postaci włókien uzyskiwanych jedną z trzech następujących metod:

- elektroprzędzenia, czyli otrzymywania struktur włókninowych ze stopionych polimerów lub ich roztworów z zastosowaniem wysokiego napięcia. Otrzymane struktury charakteryzują się średnicą od kilku do kilkuset nanometrów. Ich wymiar jak również postać zależą od rodzaju użytego rozpuszczalnika, zastosowanego napięcia i geometrii układu. Na właściwości tych struktur wpływa także masa cząsteczkowa i oddziaływania pomiędzy łańcuchami polimeru;
- melt-blown, która polega na wytwarzaniu gotowych wyrobów bezpośrednio z polimerów lub żywic które są rozdmuchiwane za pomocą gorącego powietrza o dużej prędkości. Uzyskiwane są w ten sposób wyroby z krótkich mikrowłókien;
- spun-bonded w tym przypadku włóknina jest formowana z włókien ciągłych, łączonych na zasadzie sklejania. Włókna są nanoszone na element odbierający w sposób kontrolowany. Ich wytrzymałość jest znacznie większa niż w przypadku melt-blown.

Przechodząc do zastosowań poszczególnych polimerów w medycynie należy zwrócić uwagę na powszechnie stosowany podział materiałów medycznych, z których można wyodrębnić następujące grupy przedstawione na rysunku 2.



Rysunek 2. Podział materiałów stosowanych w medycynie ze względu na ich zastosowanie.

Polimery biodegradowalne, o których mowa w tej pracy, są stosowane przede wszystkim w obrębie materiałów do użytku zewnętrznego, nici chirurgicznych, implantów wewnętrznych, systemów powolnego uwalniania leków. Pierwszym bioresorbowalnym polimerem stosowanym w chirurgii był kolagen. Stosowany jako nici chirurgiczne o nazwie "Catgut". Obecnie kolagen jest wykorzystywany w leczeniu wielu schorzeń m.in. łąkotki i ścięgien oraz w wytwarzaniu 3-D skaffoldów [1-4]. Powszechne stosowanie kolagenu wynika z jego specyficznych właściwości w warunkach żywego organizmu, reguluje on bowiem funkcje i aktywność komórek. Materiały włókiennicze w formie opatrunków otrzymane z biodegradowalnej celulozy są stosowane pod-

czas zabiegów operacyjnych, jako materiały zatrzymujące krwawienie (hemostazę). Jest to głównie gaza o nazwie handlowej Surgicel® produkowana przez firmę Ethicon Inc [5]. Kolejnym biodegradowalnym polimerem pochodzenia naturalnego stosowanym do konstrukcji rusztowań mających na celu proces regeneracji tkanki kostnej, więzadeł i tkanki chrzęstnej [6-8] jest fibroina jedwabiu, czyli polimer zbudowany głównie z aminokwasów. W dzisiejszej literaturze wiele prac poświęconych jest wykorzystaniu w medycynie, a przede wszystkim w leczeniu różnego typu infekcji skórnych i oparzeń, pochodnych chityny. Jak udowodniły badania naukowe są to polimery posiadające właściwości antybakteryjne oraz cechuje je duża biogodność oraz nietoksyczność [5]. Oprócz typowych dla tego polimeru zastosowań opatrunkowych prowadzone są prace na temat wykorzystania pochodnych chityny jako różnego typu materiałów w medycynie regeneracyjnej, a głównie w inżynierii tkankowej [9,10]. Podobne zastosowania medyczne znalazły różnego typu materiały wykonane z alginianów. Materiały medyczne wykonane z tego polimeru cechuje nietoksyczność, nierakotwórczość oraz fakt, iż nie powodują odczynu alergicznego i wykazują właściwości hemostatyczne. Obecnie na rynku jest wiele alginianowych materiałów opatrunkowych, wśród których można wymienić m.in.: Algisite® (Smith and Nephew); Kaltostat®, Kaltogel®, Kaltocarb® (wszystkie ConvaTec); Seasorb® (Coloplast); Sorbalgon® (Hartman); Sorbsan® (Maersk); Algosteril® (Beiersdorf). Oprócz typowych dla tego polimeru zastosowań opatrunkowych wykorzystywany jest on również w wielu innych rozwiązaniach stosowanych w medycynie i farmacji. Wykorzystywane są jako nośniki do kontrolowanego uwalniania leków, w badaniach nad regeneracją chrząstki, tkanki kostnej, wątroby, a nawet tkanki mięśnia sercowego [11-16]

Natomiast biodegradowalne polimery syntetyczne wykorzystywane obecnie w medycynie to: poliglikolid (PGA), polilaktyd (PLA), polikaprolakton (PCL), polidioksanon (PDS lub PPDO), bądź ich kopolimery. Poliglikolid (PGA) jest resorbowalnym polimerem z grupy alifatycznych poliestrów o resorpcji w organizmie około 6 miesięcy od implantacji. Stosowany jest przede wszystkim jako nici chirurgiczne o nazwie handlowej Dexon®, które są stosowane w stomatologii oraz chirurgii ogólnej [5]. Polilaktyd (PLA) występuje w trzech optycznie czynnych odmianach izomerycznych, a mianowicie jako L-laktyd, D-laktyd, L/D-laktyd oraz w postaci D/L optycznie nieczynnej odmianie, będącej mieszaniną tych trzech izomerów [17]. Stosowany jest on obecnie w wielu postaciach zarówno w kompozytach, jak i w formie włókien do regeneracji tkanek [18-22]. Polikaprolakton (PCL) podobnie jak wymienione wcześniej polimery należy do grupy poliestrów alifatycznych, a wykorzystywany jest zarówno w formie nici chirurgicznych, jak także różnego typu rozwiązań kompozytowych w dzisiejszej implantologii [23-26]. Kolejnym polimerem syntetycznym z grupy poliestrów alifatycznych stosowanym powszechnie w medycynie jest Polidioksanon (PDS lub PPDO). Jest on wykorzystywany głównie na specjalistyczne nici chirurgiczne, jak również w formie pinów i klamer łączących tkanki miękkie i twarde w medycynie regeneracyjnej [27-29].

Ważnym elementem każdego wyrobu medycznego oprócz odpowiedniego doboru surowcowego jest również jego wykończenie, a przede wszystkim barwa gotowego wyrobu. Stosowane obecnie np. nici chirurgiczne różnią się barwą umożliwiając lekarzowi szybki i właściwy wybór materiału ze względu na jego aplikacyjność. Z tego względu potrzebna jest ścisła współpraca w zespole interdyscyplinarnym złożonym ze specjalistów z zakresu syntezy barwników, inżynierii materiałowej i procesów uszlachetniania.

Podziękowania

Praca finansowana przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w latach 2010-2013 jako projekt badawczo-rozwojowy nr NR08-0032-10.

Literatura

1. Ratner B.D., Hoffman A.S., Schoen F.J., Lemons J.E. Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine 2nd Edition, Elsevier Academic Press, Amsterdam (2004)
2. Zeugolis D.I., Paul R.G., Attenburrow G., Extruded Collagen Fibres for Tissue-Engineering Applications: Influence of Collagen Concentration and NaCl Amount, J. Biomat. Sci., Polym. Edit. 20, (2009), 219-234

3. Gentleman E., Lay A.N., Dickerson D.A., Nauman E.A., Livesay G.A., Dee K.C., Mechanical characterization of collagen fibers and scaffolds for tissue engineering, *Biomaterials* 24, (2003), 3805-3813
4. Buttafoco L., Kolkman N.G., Engbers-Buijtenhuijs P., Poot A.A., Dijkstra P.J., Vermes I., Feijen J., Electrospinning of collagen and elastin for tissue engineering applications, *Biomaterials* 27, (2006), 724-734
5. Boguń M., Nanokompozytowe włókna alginianowe i kompozyty z ich udziałem do zastosowań w inżynierii biomateriałowej, *Zeszyty Naukowe PŁ nr 1062, Rozprawy naukowe Z. 389, Łódź, 2010*
6. Müller F.A., Müller L., Hofmann I., Wenzel M.M., Staudenmaier R., Cellulose-based scaffold materials for cartilage tissue engineering, *Biomaterials* 27, (2006), 3955-3963
7. Entcheva E., Bie H., Yin L., Chung C.-Y., Farrell M., Kostov Y., Functional cardiac cell constructs on cellulose-based scaffolding, *Biomaterials* 25, (2004), 5753-5762
8. Kim H.J., Kim U.-J., Kim H.S., Li Ch., Wada M., Leisk G.G., Kaplan D.L., Bone tissue engineering with premineralized silk scaffolds, *Bone* 42, (2008), 1226-1234
9. Boucard N., Viton Ch., Agay D., Mari E., Roger T., Chancerelle Y., Domard A., The use of physical hydrogels of chitosan for skin regeneration following third-degree burns, *Biomaterials* 28, (2007), 3478-3488
10. Paul W., Sharma Ch.P., Chitosan and Alginate Wound Dressings: A Short Review, *Trends Biomater. Artif. Organs* 18, (2004), 18-23
11. Qurrat-ul-Ain, Sharma S., Khuller G.K., Garg S.K., Alginate-based oral drug delivery system for tuberculosis: pharmacokinetics and therapeutic effects, *J. Antimicro. Chemother.* 51, (2003), 931-938
12. Ciofani G., Raffa V., Pizzorusso T., Menciasci A., Dario P., Characterization of an alginate-based drug delivery system for neurological applications, *Med. Eng.&Phys.* 30, (2008), 848-855
13. Ciofani G., Raffa V., Menciasci A., Dario P., Alginate and chitosan particles as drug delivery system for cell therapy, *Biomed. Microdevices* 10, (2007), 131-140
14. Tønnesen H.H., Karlsen J., Alginate in Drug Delivery Systems, *Drug Dev. Ind. Pharm.* 28, (2002), 621-630
15. Polyak B., Geresh S., Marks R.S., Synthesis and Characterization of a Biotin-Alginate Conjugate and Its Application in Biosensor Construction, *Biomacromolecules* 5, (2004), 389-396
16. Dar A., Shachar M., Leor J., Cohen S., Cardiac tissue engineering Optimization of cardiac cell seeding and distribution in 3D porous alginate scaffolds, *Biotechnol. Bioeng.* 80, (2002), 305-312
17. Pamuła E., Biomateriały dla inżynierii tkankowej. Badania nad kształtowaniem struktury i właściwości biologicznych poliestrów alifatycznych, *Prace monograficzne AGH Kraków, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Kraków, vol. 1 (2008)*
18. Shikunami Y., Matsusue Y., Nakamura T., The complete process of bioresorption and bone replacement using devices made of forged composites of raw hydroxyapatite particles/poly l-lactide (F-u-HA/PLLA), *Biomaterials* 26, (2005), 5542-5551
19. He L., Liao S., Quan D., Ngiam M., Chan C.K., Ramakrishna, S., Lu, J., The influence of laminin-derived peptides conjugated to Lys-capped PLLA on neonatal mouse cerebellum C17.2 stem cells, *Biomaterials*, 30, (2009), 1578-1586
20. Fan J., Tang Ch.-Y., Tsui C.P., Computationon flexural properties of HA/PLLA composite using a cell model approach, *Acta Mech. Solid Sin.* 19, (2006), 18-25
21. Sato T., Chen G., Ushida T., Ishii T., Ochiai N., Teteishi T., Tanaka J., Evaluation of PLLA-collagen hybrid sponge as a scaffold for cartilage tissue engineering, *Mater. Sci. Engin.* 24, (2004), 365-372
22. Keskin D.S., Tezcaner A., Korkusuz P., Korkusuz F., Hasirci V., Collagen-chondrotin sulfate-based PLLA-SAIB-coated rhBMP-2 delivery system for bone repair, *Biomaterials* 26, (2005), 4023-4034
23. Williams J.M., Adewunmi A., Schek R.M., Flanagan C.L., Krebsbach P.H., Feinberg P.H., Hollister S.J., Das S., Bone tissue engineering using polycaprolactone scaffolds fabricated via selective laser sintering, *Biomaterials* 26, (2005), 4817-4827
24. Kweon H., Yoo M.K., Park I.K., Kim T.H., Lee H.Ch., Lee H.-S., Oh J.-S., Akaike T., Cho Ch.-S., A novel degradable polycaprolactone networks for tissue engineering, *Biomaterials* 24, (2003), 801-808
25. Yang Q., Chen L., Shen X., Tan Z., Preparation of Polycaprolactone Tissue Engineering Scaffolds by Improved Solvent Casting/Particulate Leaching Method, *J. Macromol. Sci.-B* 45, (2006), 1171-1181
26. Kim H.-W., Knowles J.C., Kim H.-E., Hydroxyapatite/poly(ε -caprolactone) composite coatings on hydroxyapatite porous bone scaffold for drug delivery, *Biomaterials* 25, (2004), 1279-1287
27. van Sterkenburg S.M.M., de la Riviere A.B., Vermeulen F.E.E., Sternal fixation with reorbable suture material, *Eur. J. Cardio-Thorac.* 4, (1990), 345
28. Piotrowski W.P., Mayer-Zuchi U., The use of polyglactin 910-polydioxanon in the treatment of defects of the orbital roof, *J. Oral Maxil. Surg.* 57, (1999), 1301-1305
29. Jank S., Emshoff R., Schuchter B., Strobl H., Brandlmeier I., Norer B., Orbital floor reconstruction with flexible Etisorb patches, *Oral Surg. Oral Med. Oral Pathol. Radiol. Endod.* 95, (2003), 16-22

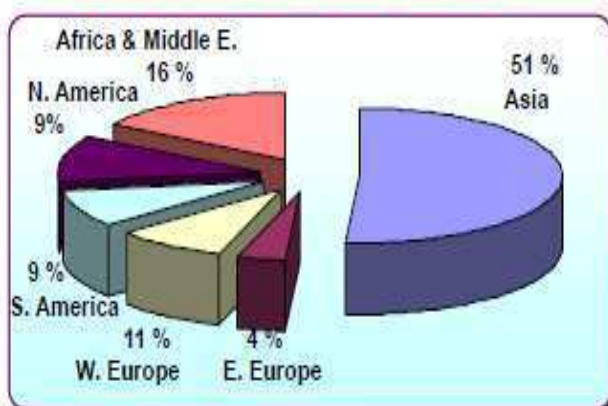
NEW TRENDS IN TEXTILE PRINTING

The presentation deals with the new trends in textile printing, which was possible to see in ITMA exhibition, which took place in Barcelona, Spain, 22 – 29 September 2011.

1. Comparison of Conventional and Digital printing

- Total global production of printed textiles currently is 25 – 30 billion meters per annum.
- Around 97% is screen printed, remaining 3% is digital printed today.
- Analysts predict within 5 years that 15% of globally printed textiles will be made digitally.
- Main strengths of digital textile printing are lower labour costs for production of short run prints.
- Main weakness of digital textile printing is higher ink prices.
- Textile printing: rotary or digital? No technique is better, both have their advantages for specific applications.

Conventional printing



Digital painting

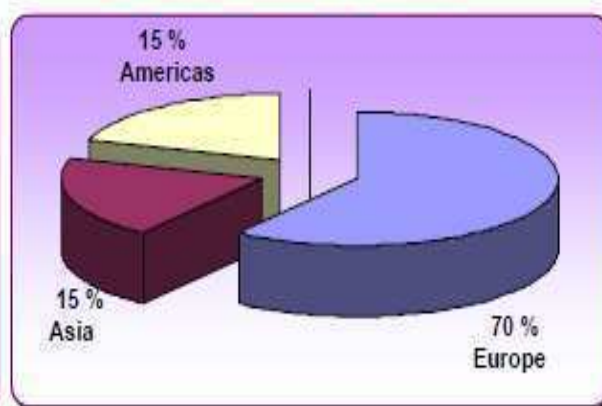


Fig. 1. Conventional and digital printing market.





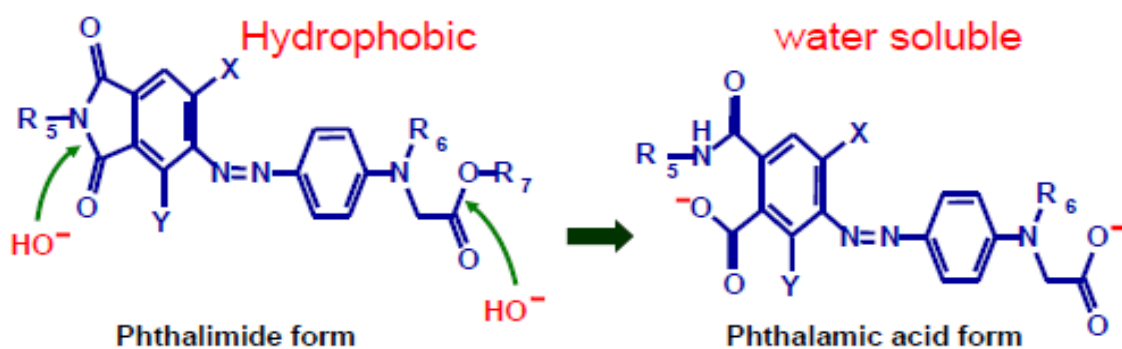
Fig. 2. Rotary screen printing and digital printing.

Factor	Ink Jet	Screen Printing
Setting time (design to print)	Few hours	Several days
Energy consumption	low	medium
Waste water production	Ø 2 liters per m fabric	Ø 25 liters per m fabric
Consumption of Chemicals	Depending on substrate type and ink type in use	Ø 300g per m fabric
Style preparation cost	Low, however depending on design data format (100 - 500€ per design)	Ø 350 Euro per screen rotary (av. 8 screens) Ø 85 Euro per screen flatbed
Flexibility	high	Limited since cost and time consuming

Fig. 3: Digital printing vs. Screen printing.

2. New Generation Disperse Inks TERASIL XKS

Contain a patented **azo-phthalimide** hydrolysable chromophore



The chromophore is modified under alkaline conditions (steaming, washing) to form a water soluble dye anion, that has no affinity for PES/PA/CA

3. Digital Textile Printing Machines

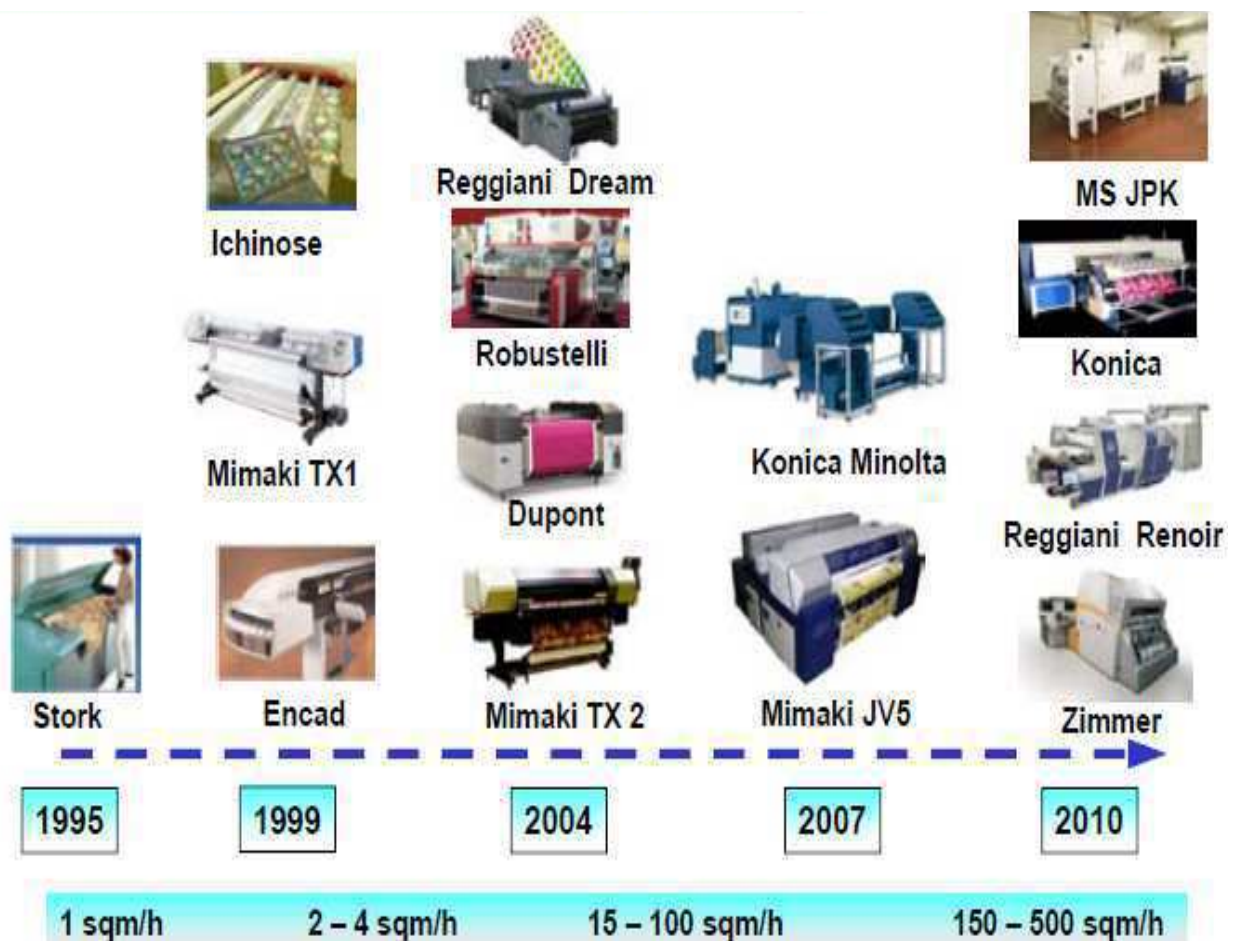


Fig.4: Developments in digital printing machines

4. Weaknesses of Digital Printing

- Production speeds compared to traditional printing.
- Higher ink prices/ square metre compared to traditional textile printing costs.
- Higher costs for medium to long run lengths.
- Correct choice of digital technology and ink partner is still not clear-cut.
- Increased and new knowledge and skills required.

4. Recent Developments in Textile Printing – Summary

- Digital textile printing market is the fastest growing application sector in textile coloration.
- Digital technology has replaced Flat Bed screen printing in terms of printing speed and efficiency.
- Digital industrial printing technology started to use 10 years ago and now remain mostly in Europe.
- New developments is mainly in direct to garment digital printing.
- Lower environmental impact versus conventional printing systems will fuel future growth.

5. References

1. Prášil, M. : Zpravodaj STCHK, 4/ 2011
2. Advanced Textiles, Conference in Barcelona, 26-27 September, 2011
3. Technical information from ITMA Barcelona 2011

Drukarki cyfrowe. Kolejna rewolucja w drukarstwie włókienniczym? ***Digital Printers. The next revolution in textile printing?***

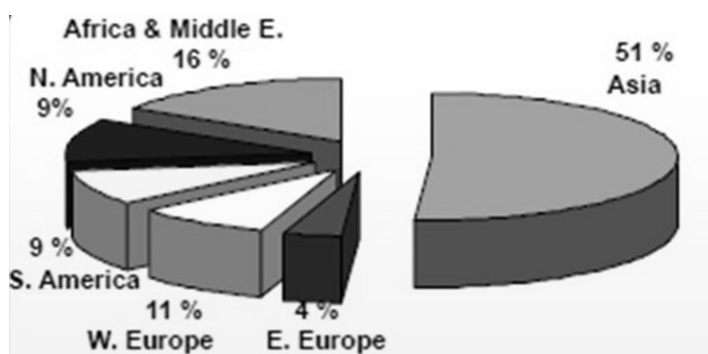
Streszczenie

Po wstępie dotyczącym historii drukarstwa, autor przedstawił podstawowe wiadomości na temat druku cyfrowego we włókiennictwie. Omówił różnego rodzaju głowice drukarek InkJet i procesy poprzedzające drukowanie jak i po drukowaniu. Wyliczył zalety tej metody drukowania podkreślając olbrzymie możliwości niczym nie skrepowanego wzornictwa. Uzasadnił to zdjęciami tkanin drukowanych na drukarkach Inkjet.

Abstract

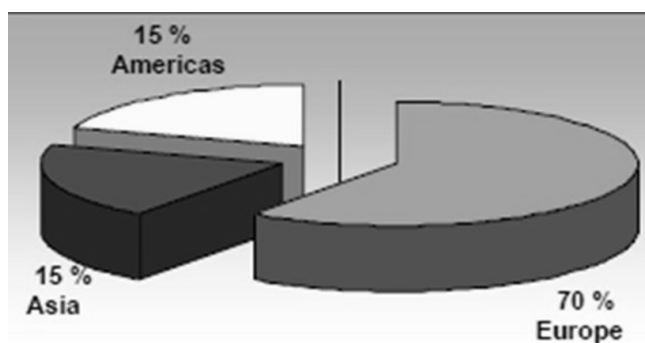
Following an introduction on the history of printing, the author presents basic information on digital printing of textiles. He discusses the different types of printers: Inkjet heads and processes prior to printing and after printing. After enumerating the advantages of this method, highlights the enormous possibilities of printing design that is not restricted by anything. To justify his lecture he presents photos of printed fabric inkjet printers.

Produkcja tkanin drukowanych to według szacunków dokonanych w 2010 roku wyniosła 25 – 30 bilionów metrów bieżących, a w roku 2015 będzie to około 32 bilionów metrów.



Rys. 1. Udział poszczególnych kontynentów w produkcji tkanin drukowanych.

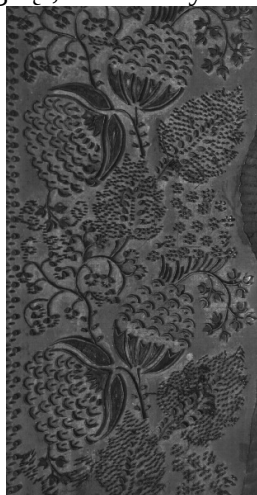
Przeważająca ilość tkanin, bo 97% była drukowana konwencjonalnymi technikami (druk filmowy, transferowy).



Rys. 2. Druk cyfrowy na świecie, udziały w nim poszczególnych kontynentów.

Wydawało by się, że te pozostałe 3% druków wykonanych techniką cyfrową to niewiele, ale według analizy dynamiki zmian w zakresie maszyn drukarskich, zakłada się, że do 2015 roku druk cyfrowy będzie stanowił przynajmniej 15% całej produkcji. Warto zatem przygotować się do kolejnej nie zawaham się użyć tego słowa „rewolucji” w drukarstwie wyrobów włókienniczych.

Zanim przejdę do właściwego tematu wystąpienia chciałbym przedstawić bardzo krótki zarys historii drukowania na wyrobach włókienniczych. Pierwszą prawdziwą techniką drukowania tkanin był druk stemplowy, stemplami drewnianymi, a później także metalowymi, o wypukłym wzorze. Jako miejsce powstania tej techniki zdobienia tkanin podaje się Egipt i kraje Dalekiego Wschodu: Chiny, Japonia, Indonezja, Jawa i Indie. Kiedy i gdzie po raz pierwszy został zastosowany, trudno rozstrzygnąć, bo tkaniny należą do rzadkich artefaktów.



Rys. 3. Stempel do druku.

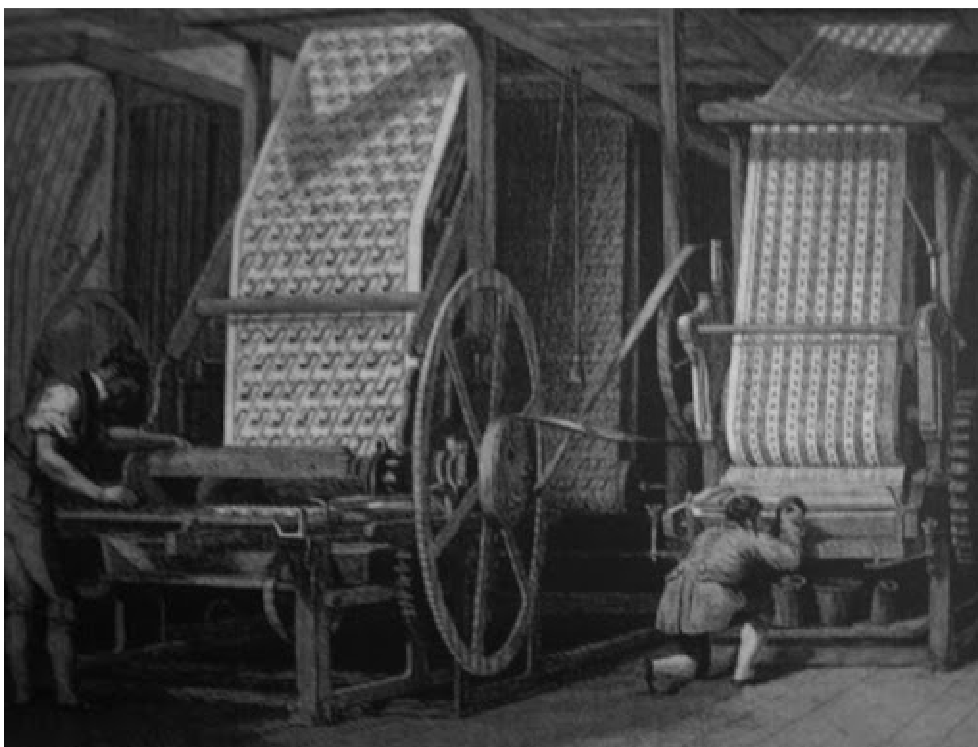
W Europie prawdziwy rozkwit techniki zdobienia tkanin drukiem, chociaż znanej od VI wieku, nastąpił w wieku XVI. Spowodował go niezaspokojony popyt, albo dokładniej niemożliwy do zaspokojenia poprzez import popyt, na cienkie drukowane tkaniny bawełniane i jedwabne przywożone z Indii, Chin i innych krajów Dalekiego Wschodu. W XVI wieku tkaniny takie stały się jakbyśmy dziś powiedzieli hitem w Europie Zachodniej. Odzież wykonana z szorstkich, nieprzyjemnych w dotyku tkanin wełnianych i lnianych na całej linii przegrywała z kolorową, cienką tkaniną bawełnianą i jedwabną. Stale rosnący popyt na tkaniny bawełniane (szczególnie na cienkie i delikatne drukowane), stał się od przełomu XVI i XVII wieku przyczyną twórczego i gwałtownego rozwoju „przemysłu włókienniczego” oraz powstania kolosalnych fortun pionierów tego przemysłu.

Przez długie lata druk stemplowy był drukiem ręcznym i dopiero w 1834 r. Francuz Perrot skonstruował mechaniczną maszynę która mogła drukować wzory jedno i wielokolorowe, a jej wydajność (300 – 500 m/dzień) chociaż oceniając współcześnie bardzo niska to i tak wielokrotnie przewyższała wydajność druku ręcznego. Druk stemplowy był stosowany jeszcze w XX wieku, praktycznie do wybuchu II Wojny Światowej.



Rys. 4. Tkanina wydrukowana techniką stemplową.

Równolegle z drukiem stemplowym od 1784 r. czyli od zbudowania przez Thomasa Bella maszyny do druku o sześciu wałach miedzianych rozpoczęła się era druku wałowego.



Rys. 5. Drukarki wałowe XIX w.

W 1840 roku w samej tylko Anglii pracowało już 435 maszyn tej konstrukcji. Ciągłe udoskonalanie tej maszyny, przez różne firmy i konstruktorów pozwoliło jej przetrwać do połowy lat siedemdziesiątych XX wieku czyli prawie 200 lat od uzyskania patentu przez Bella. Ten rodzaj druku był doskonały dla tkanin bawełnianych, natomiast nie nadawał się zupełnie do jedwabiu i wełny które do drugiej wojny światowej były drukowane techniką stemplową. Alternatywą dla druku stemplowego okazał się druk filmowy płaski.

Druk filmowy (screen printing – sitodruk) według powszechnie uznawanej opinii powstał w Chinach w czasach dynastii Song ust 960-1279 ne. Inne kraje azjatyckie, takie jak Japonia, przez stulecia rozwijały tę metodę druku i z Japonii pod koniec XVIII wieku trafiła ona do Europy i Ameryki. Przemysłowe znaczenie nabrała po roku 1926 (emulsje światłoczułe) najpierw jako metoda druku ręcznego, od lat 50 jako metoda w pełni automatyczna.

Następny etap w rozwoju druku filmowego to druk filmowy z szablonami cylindrycznymi. Jaki to był przełom w drukarstwie niech świadczy następujący fakt. W 1963 roku na ITM - ie w Hanowerze firma Stork pokazała swoją pierwszą drukarkę rotacyjną. Sukces był natychmiastowy i tak wielki, że firma postanowiła zatrzymać produkcję w pełni automatycznej drukarki płaskiej i skupić się tylko na produkcji drukarki rotacyjnej. W efekcie Stork pomiędzy 1964 a końcem 1972 roku wyprodukował i sprzedał 600 maszyn rotacyjnych. Dalszym efektem tego sukcesu było wyparcie z przemysłu druku wałowego. Druk filmowy rotacyjny potrzebował na to tylko 12 lat. Dzisiaj w przemyśle włókienniczym w zakresie druku dominuje druk filmowy rotacyjny a uzupełnia go tylko płaski, którego wyższość nad rotacyjnym przejawia się w jednym aspekcie – w wielkości raportu wzoru.



Rys. 6. Drukarka Stork RD IV.

W połowie lat siedemdziesiątych pojawił się jeszcze jeden rodzaj druku – druk transferowy. Ograniczył się on jednak do tkanin/dzianin z włókien poliestrowych bądź poliamidowych, ale w zamian dostarczył zupełnie nowe wzornictwo wywodzące się z poligrafii.

Ponieważ postęp w zakresie budowy nowych maszyn i technologii przemysłowych nie dokonuje się w sposób ciągły (ewolucyjny), ale w sposób skokowy, dlatego w rozwoju techniki druku na wyrobach włókienniczych widać następny już etap. Przejście od druku filmowego płaskiego i rotacyjnego do „druku cyfrowego” (Digital printing lub Ink-Jet Printing). Jestem przekonany, że w przeciągu 10 lat ten rodzaj druku będzie dominował na rynku europejskim. Na czym opieram to przekonanie.

Wymienię tylko pięć przesłanek:

- nieograniczone niczym bez raportowe wzornictwo,
- nieograniczona liczba możliwych do uzyskania barw,
- możliwość drukowania minimalnego metrażu tkaniny lub dzianiny i płynne bez zatrzymywania oraz mycia maszyny przejście od wzoru do wzoru,
- wyeliminowanie „kuchni farb”, ponieważ korzystamy tylko z gotowych farb-atramentów,
- skrócenie do kilku dni etapu przygotowania nowego wzoru i uruchomienie produkcji.

To co jest tak „rewolucyjne” w druku cyfrowym to fakt, że po raz pierwszy pomiędzy materiałem, na którym drukujemy a „farbą-atramentem”, nie ma nośnika wzoru. Żądany wzór powstaje w wyniku natrysku olbrzymiej liczby kropelek „atramentów” o podstawowych barwach (dzisiaj najczęściej ośmiu) z dysz umieszczonych w głowicach drukujących. Dyszami steruje program komputerowy w oparciu o wcześniej przygotowany projekt. Barwy realizowanego wzoru powstają zupełnie inaczej niż dotychczas. W druku filmowym mieliśmy do czynienia z jednolitymi plamami barw, ich liczba była zależna od liczby szablonów w drukarce. W druku cyfrowym właściwą barwę uzyskuje się nie poprzez mieszanie farb, ale w wyniku złudzenia optycznego jakie wywołuje mozaika różnobarwnych kropeł na materiale włókienniczym. Oko ludzkie odbiera je jako jednolite i im mniejsze będą krople tym więcej barw i odcieni będzie możliwych do zaobserwowania. Dlatego tak istotną cechą jest najmniejsza wielkość kropli z jaką drukarka potrafi drukować. Określa się ją jako rozdzielczość.

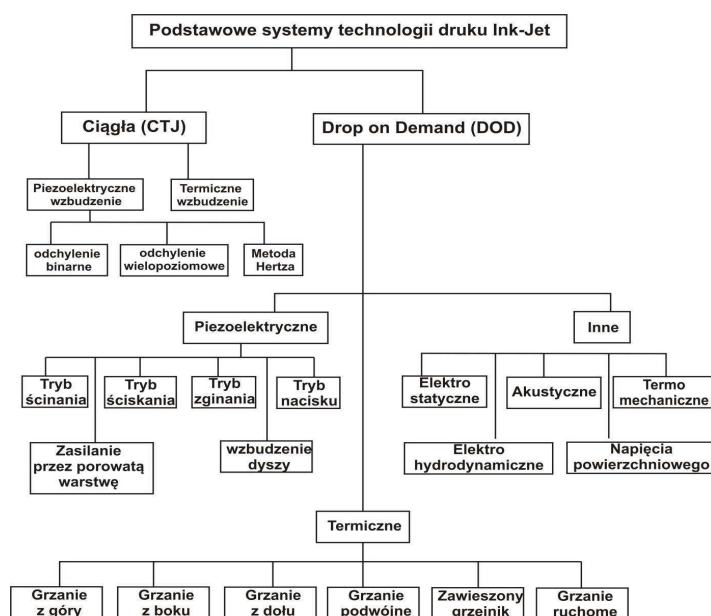
Rozdzielczość to wartość wyrażana w dpi (od angielskiego: dots per inch – punkty na cal), oznaczająca gęstość rozmieszczenia kropeł, jakie może drukarka ułożyć na długości i szerokości powierzchni podłoża. Przykład: 1080x1440 dpi – czyli maksymalnie 1080 kropli na cal w linii przesuwu głowicy i 1440 w linii prostopadłej do ruchu głowicy, oznaczające rozdzielczość skokowego przesuwu podłoża.

Nie należy się zatem dziwić, że szybkość drukowania jest skorelowana z rozdzielczością w sposób odwrotnie proporcjonalny; większa rozdzielczość mniejsza prędkość drukowania. Z tego samego powodu wydajność drukarek cyfrowych określana jest często w m^2/h a nie w m/h (wydajność liniowa w tym druku jest ściśle związana z szerokością drukowanego materiału).

Dotychczas drukarstwo włókiennicze i poligraficzne nie miało wiele wspólnego. Wyjątkiem jest technika sitodruku stosowana do gotowych wyrobów tekstylnych, ale też wykorzystywana w poligrafii oraz w druku ceramiki, metali a nawet grafice artystycznej (patrz grafiki Andy Warhola). Druk cyfrowy sprawił, że te same pomysły są realizowane w zakresie druku *Inkjet* na nośniku papierowym jak i tekstylnym a desing-wzornictwo na tekstyliach zaczęło realizować w sposób typowy dla poligrafii, podobnie jak zarządzanie kolorem.

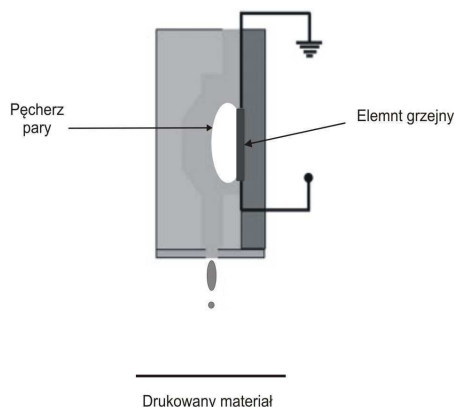
W drukarkach atramentowych do papieru jak i *Inkjet* do wyrobów włókienniczych wzór powstaje wyniku natrysku „atramentów” z głowicy w trakcie jej przesuwu w poprzek podłoża. Krople z dyszy padają na podłoże najczęściej tylko w jednym kierunku ruchu głowicy a ruch powrotny odbywa się szybciej. W trakcie powrotu głowicy do punktu wyjściowego następuje przesuw podłoża o szerokość zadrukowanego paska. Do złudzenia przypomina to druk filmowy płaski i chyba nie jest to dziwne, że drukarki cyfrowe do wyrobów włókienniczych są maszynami złożonymi z podzespołów dwóch firm. Jedna dostarcza głowice i integralny z nią atrament, druga - najczęściej znany doświadczony producent drukarek filmowych - pozostałe mechanizmy.

Newralgiczny zespół drukarki *Inkjet* to wielokolorowa głowica drukująca. W zależności od sposobu w jaki generuje ona i wyrzuca krople „atramentu” istnieją dwa systemy pracy głowic, DOD (Drop-On-Demand - kropla na żądanie) oraz CIJ (Continuous-Ink-Jet czyli ciągły natrysk).



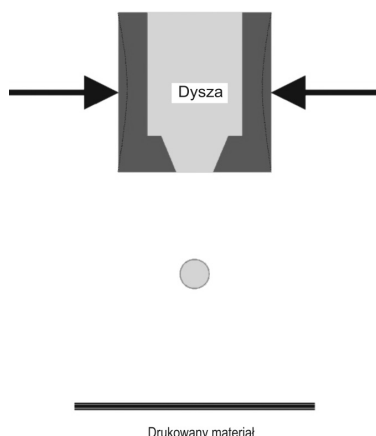
Rys. 7. Podstawowe systemy druku *Inkjet*.

W głowicach pracujących w systemie DOD kropla atramentu jest wyrzucana pod wpływem impulsu elektrycznego w momencie kiedy ma się znaleźć na drukowanym materiale. Istnieją dwa główne typy głowic DOD różniące się sposobem wystrzeliwania kropli: termiczna i piezoelektryczna oba rozwiązania mają swoje zalety i wady.



Rys. 8. Schemat działania głowicy typu DOD termicznej.

Termiczna technologia atramentowa (TIJ lub Bubble-Jet) jest najczęściej używana w drukarkach biurowych, ale ostatnio nastąpił postęp w zastosowaniach przemysłowych. W tej technologii, krople są formowane przez szybko nagrzewający się element oporowy, który znajduje się w małej komorze zawierającej „atrament”. Temperatura elementu rezystancyjnego szybko wzrasta do 350-400°C, co powoduje gwałtowne odparowanie cienkiej warstewki „atramentu” znajdującej w bezpośrednim kontakcie z elementem grzejnym. Powstająca bańka pary dąży do rozprężenia powoduje wyrzut kropli atramentu przez dyszę. Wyrzucanie kropli atramentu pozostawia próżnię w komorze, która jest wyrównywana zasycanym „atramentem” i cykl powtarza się. Zaletą termicznej technologii atramentowej jest możliwość generowania kropelek o bardzo małych rozmiarach oraz duża gęstość dysz. Wysoka gęstość dysz prowadzi do urządzeń kompaktowych, niższych kosztów głowicy i potencjalnie wysokiej rozdzielczości wydruku. Wady tej technologii są głównie związane z ograniczeniami płynów, które mogą być stosowane. Płyny („atramenty”) nie tylko że muszą zawierać materiały, które mają być rozpylone (zwykle są to roztwory wodne lub częściowo wodne), to jeszcze muszą wytrzymywać działanie bardzo wysokich temperatur. Ze źle zaprojektowanego płynu, wysokie temperatury mogą spowodować utworzenie twardej powłoki na elemencie rezystancyjnym, co w następstwie zmniejsza skuteczność i ostatecznie żywotność głowicy drukującej. Ponadto wysokie temperatury mogą spowodować uszkodzenie funkcji płynów (jak ma to miejsce w przypadku pewnych płynów biologicznych i polimerów).



Rys. 9. Schemat działania głowicy typu DOD piezoelektrycznej.

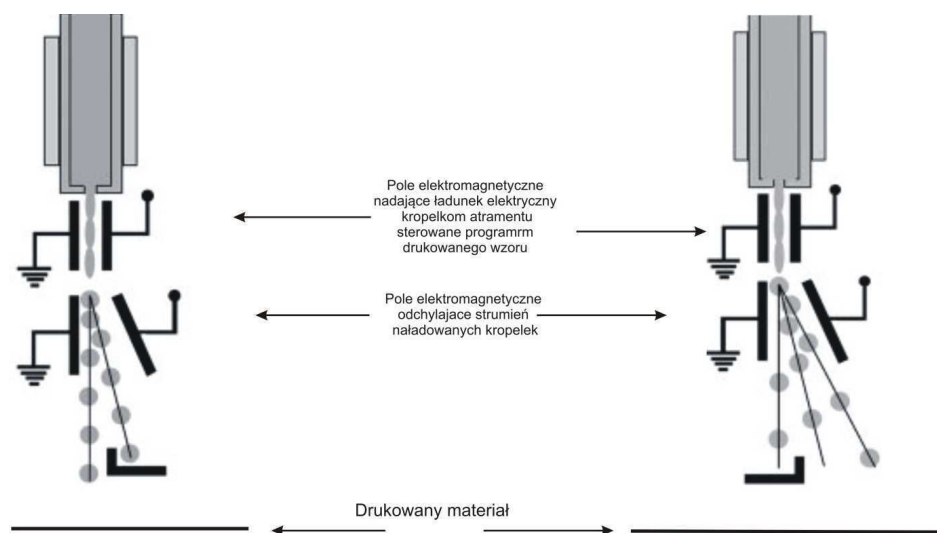
Alternatywnie, można wyrzucić kropelkę „atramentu” mechanicznie poprzez zastosowanie elektrycznego pobudzenia kryształu piezoelektrycznego w celu wywołania odkształcenia. To odkształcenie jest używane do wytworzenia impulsu ciśnienia w komorze „atramentu”, co powoduje wyrzut kropli atramentu z dyszy w kierunku drukowanego materiału. Sposób ten jest przedstawiony na rysunku 6. Piezo Drop-on-Demand technologia atramentowa jest obecnie używana w większości pracujących i nowych przemysłowych drukarek „atramentowych”. W tej

technologii, wyrzut kropelek „atramentu” z dyszy następuje pod wpływem fali uderzeniowej jaką generują modulowane drgania piezoelektrycznego kryształu pobudzanego impulsami elektrycznymi. Istnieje wiele odmian głowic zależnych od architektury kryształu piezoelektrycznego i elementów wywołujących falę uderzeniową wyrzucającą krople „atramentu” z dyszy. Zaletą technologii DOD piezoelektrycznej to możliwość stosowania bardzo szerokiej gamy „atramentów” w kontrolowany sposób oraz niezawodność i długotrwałą żywotność głowic. Główną wadą jest stosunkowo wysoki koszt głowic drukujących, wynikający z ceny kryształów piezoelektrycznych (najczęściej stosowany jest tytanian cyrkonu), co ogranicza zastosowanie tej technologii w produkcji tanich wyrobów.

Z kolei w technologii CIJ (Continuous-Ink-Jet) drukarka wyrzuca strumień kropeł generowanych piezoelektrycznie w sposób ciągły, który przechodzi przez dwa pola elektromagnetyczne. Pierwsze nadaje ładunek elektryczny tylko pewnej części kropelek. To która kropla zostaje naładowana wynika z zaprogramowanego wzoru. W drugim polu odchylane od pionowego toru są naładowane kropelki. Istnieją dwa warianty tej metody druku. Pierwsza to metoda z binarnym odchylaniem (rys. 10a) i metoda z odchylaniem wielopoziomowym (rys. 10b).

W metodzie binarnego odchylania powierzchnię drukowaną osiągają tylko nienaładowane kropelki tworząc zaprogramowany wzór. Naładowane zostają odchylone od pionowego toru i trafiają do rynienki zbiorczej i dalej poprzez układ recyrkulacji do zbiornika z „atramentem”.

W metodzie wielopoziomowego odchylania to nienaładowane krople spadające pionowo trafiają do rynienki zbiorczej i dalej do zbiornika „atramentu”. Naładowane zaś zostają odchylone od pionowego toru i padają na drukowany materiał. Ponieważ można sterować wielkością generowanego na kroplach „atramentu” ładunku, a co za tym idzie odchyleniem toru kropli od kierunku pionowego otrzymujemy jednocześnie pokrycie wydruku w kilku miejscach. W metodzie tej istnieje możliwość sterowania nawet 30 kropelkami wyrzucanymi z dyszy.



Rys.10 a.

Rys. 10 b.

Rys. 10. Schemat działania głowicy typu JIC: 10 a--z binarnym odchylaniem, 10 b--z odchylaniem wielopoziomowym.

Dużą zaletą metody CIJ jest możliwość drukowania z prędkościami znacznie wyższymi niż w metodzie DOD jednak rozdzielczość uzyskiwanych wydruków jest znacznie niższa. Trzeba jednak dodać, że rozdzielczość ta i tak przewyższa powszechnie stosowane drukarki filmowe.

W druku cyfrowym materiałów włókienniczych prawie wyłącznie są stosowane głowice typu DOD piezoelektrycznego. Praktycznie pochodzą tylko od czwórki japońskich producentów, znanych w Polsce przede wszystkim z drukarek biurowych. Są to firmy:

Epson
Kyocera
Seiko
Ricoh&Konica

Print-head maker	Epson -Industry Standard -High quality image -7-21 pl -Sample, garment and short run machines	 Kyocera -Industrial head -Very high quality image -4-19 pl -High speed Industrial machines	Seiko -Industrial Head -Good quality image -12-36 pl -Med & High speed -Robust	Ricoh & Konica -Industrial head -High quality image -7-30 pl -Medium Speed
Machine OEM	Roland (FP series)	Reggiani Renoir	Zimmer Colaris	Mimaki TX 400 Ricoh head
	Mimaki (JV series)	MS JP-K series	Ichinose 2030	Konica Nasseenger Series
	Mutoh (Viper)	MS JP-6	D Gen Artrix GT	
	Robustelli (Mona Lisa)	La Meccanica Qualijet K		

Rys. 11. Zastosowanie głowic w drukarkach cyfrowych najbardziej znanych producentów.

Z firmami produkującymi głowice ściśle współpracują firmy produkujące „atramenty”. Dla każdego typu głowicy atrament jest nieco inny i producent wyraźnie to zaznacza. Również producent drukarek informuje jakiej firmy „atramenty” można stosować I jeżeli właściciel drukarki nie stosuje się do tych zaleceń, może w przypadku awarii głowicy utracić gwarancję.

“Atrament” barwnik		Rodzaj włókien	Rodzaj artykułu
Utrwalanie na mokro	Kwasowy	Jedwab/PA/Welna	Odzież Kostiumy kąpielowe
	Reaktywny	Celulozowe, Ubrania jedwabne Celulozowe, Jedwab, ubrania z PA	Odzież Odzież sportowa
	Zawieszinowy o b.dobrych trwałościach na światło	Poliestrowe	Motoryzacyjne, flagi, do stosowania na zewnątrz tekstyla domowesportowa
	Zawieszinowy o b.dobrych trwałościach na czynniki mokre	Poliestrowe	Odzież Odzież sportowa
Utrwalanie na sucho	Pigmenty	Wszystkie rodzaje	T-Shirt, tekstyla domowe, dekoracyjne, banery, artykuły artystyczne
	Sublimujące	Poliestrowe Papier transferowy	Flagi, banery Odzież sportowa

Rys. 12. Rodzaje atramentów i ich zastosowanie.

Skład „atramentu” jest z reguły tajemnicą firmy ale orientacyjny skład może być następujący:

- barwniki (barwniki lub pigmenty),
- medium roztwarzające (woda lub inne rozpuszczalniki),
- środki powierzchniowo czynne,
- środki wiążące,
- modyfikatory reologii,
- materiały funkcjonalne,
- środki poprawiające adhezję,
- inne dodatki.

Dokładny skład jest uzależniony od rodzaju użytego barwnika a także, jak wspominałem, rodzaju głowicy, która będzie stosowana. Np. firma Solunaris produkująca „atramenty” dla swoich wyrobów stosuje następujące oznaczenia.

		Rodzaj barwników			Głowica drukująca		
		Nazwa	Barwa	Reaktywne	Epson	Seiko	Kyocera
Podstawowe kolory	1	Antelos	Yellow	R	-V	-SK	-KY
	2	Antelos	Orange	R	-V	-SK	-KY
	3	Antelos	Red	R	-V	-SK	-KY
	4	Antelos	Magenta	R	-V	-SK	-KY
	5	Antelos	Blue	R	-V	-SK	-KY
	6	Antelos	Cyan	R	-V	-SK	-KY
	7	Antelos	Grey	R	-V	-SK	-KY
	8	Antelos	Black	R	-V	-SK	-KY
Dodatkowe kolory	9	Antelos	Golden Yellow	R	-V		
	10	Antelos	Light Magenta	R		-SK	
	11	Antelos	Light Black	R	-V		
Środki pomocnicze	12	Antelos	Cleaner				
	13	Antelos	Conditioner				

Rys. 13. „Atramenty” reaktywne firmy Solunaris.

Liczba kolorów stosowanych w drukarkach jest związana z zapewnieniem jak najwiernejszego odtworzenia barw zaprojektowanego i później drukowanego wzoru.

Etap od wstępnego projektu do pełnego kolorystycznego wzoru i przełożenie go na program sterujący pracą drukarki jest fascynujący ale dla nas włókienników jest trudny do pełnego zrozumienia i ze względu na ograniczony czas wystąpienia nie będę tego tematu poruszał.

Jeszcze jedna uwaga. Dotychczas wytwarzanie barwników było domeną chemików, w opracowywaniu zaś atramentów wymagana jest dogłębna znajomość reologii płynów nieniu-tonowskich, fizyki przepływów przez kanały, generowania fal uderzeniowych i wielu innych typowych zagadnień fizycznych. Dlatego niewiele firm barwnikarskich stać na udział w zmaganiach w celu stworzenia coraz to doskonalszych „atramentów”.

Na proces drukowania cyfrowego składają się cztery etapy:

- obróbka wstępna to naniesienie na tkaninę (dzianinę) środków chemicznych, które są składnikami past drukarskich w tradycyjnym druku filmowym, a nie mogą być składnikami „atramentów”. W jakimś sensie jest to jak widać na rysunku „gruntowanie” podłoża do druku;



- drugi etap to drukowanie;



- trzeci to utrwalanie najczęściej przez parowanie;



- czwarty etap to pranie mające na celu usunięcie zbędnych już wcześniej wprowadzonych środków i niezwiązanego barwnika.



Skład kąpieli napawającej dla „atramentów” reaktywnych i kwasowych firmy Solunaris przedstawia poniższa tabela:

Rodzaj barwnika		Antelos R			Antelos A	
Środki chemiczne [g/kg]	Substrat	Bawełna	Jedwab	Wiskoza	Poliamid	Jedwab
Mocznik		130	100	200	70	70
Algian sodowy (zagęszczenie 6 - 10%)		130-170	130-170			
Eteryfikowana mączka guarany (zagęszczenie 8 -10%)					150	150
Węglan sodowy		30-40	30			
Srodek utleniający		50	50	100		50
Inhibitor migracji				150-170		
Soda kalcynowana				40		
Siarczan sodowy				0-100		
Siarczan amonowy					30-40	30-40
Woda		X	X	X	X	X
Razem		1000	1000	1000	1000	1000

Odżęcie kapieli 70 – 80%.

Rysunek 16. ilustruje urządzenia do obróbki przed drukowaniem. Oczywiście w zakładzie włókienniczym możemy korzystać z zainstalowanych wcześniej fulardów i suszarek.



Rimslow Precoat-W



SETeMa Porta-Pad & Drum-Dryer

Rys. 16. Maszyny do obróbki przed drukowaniem.

Maszyn do druku cyfrowego mamy coraz więcej i o postępie jaki dokonuje się w tym zakresie najlepiej świadczą kolejne wystawy maszyn włókienniczych ITMA. Od 1995 roku, kiedy to firma Stork przedstawiła drukarkę TCP 4000, co cztery lata pojawiają coraz to nowsze urządzenia o oryginalnych rozwiązaniach i ciągle rosnącej prędkości drukowania.

Nadal w wyścigu o klienta walczą tak doskonale znane w Polsce firmy produkujące od lat drukarki dla włókiennictwa Stork, MS, Reggiani, Zimmer z całą grupą nowych producentów, którzy rozpoczynali działalność produkcji od drukarek biurowych i poligraficznych np. Cannon, Minolta itd.

Jednym z najciekawszych rozwiązań w zakresie drukarek cyfrowych jest drukarka MS LaRio i podobna do niej drukarka Xennia Oziris, które pracują w systemie ciągłym.





Rys. 17. Drukarki typu Inkjet do tkanin.

Barwniki reaktywne, kwasowe i zawieszinowe, wprowadzone na włókno w procesie tradycyjnego czy cyfrowego drukowania, wymagają parowania w trakcie którego następuje dyfuzja barwnika z powierzchni zadrukowanej do wnętrza włókna i trwałe wiązanie się z tworzywem włókna. Ponieważ ilość naniesionego barwnika w druku cyfrowym jest znacznie mniejsza niż w tradycyjnym warunki parowania są nieco inne.

Rodzaj barwnika Warunki utrwalania	Antelos R bawełna i jedwab	Antelos A poliamid i jedwab
Para nasycona	8 min, 102° C (Bawełna) 30 min, 102° C (Jedwab)	30 min, 102° C
Ciśnienie pary		20 min, 1 bar.

Rys. 18. Warunki parowania „atramentów” firmy Solunaris.

Jeżeli drukarnia posiada parownik nie musi nabywać specjalistycznego, chociaż nowe urządzenia dostosowane do utrwalania druku cyfrowego wyglądają niezwykle efektownie.



SETeMa E-Steam



Rimslow Steam-XL

Rys. 19. Parowniki.

Ostatni etap cyklu to pranie. Jest ono mniej drastyczne niż w przypadku prania po druku filmowym. Jak należy je prowadzić pokazuje to przykład opierania po druku „atramentami” firmy Solunaris.

Substrat Proces	Antelos R			
		Antelos A		
	Bawełna/wiskoza	Jedwab	PA/Nylon/Lycra	Wool
Płukanie	Zimna woda	Zimna woda	Zimna woda + węglan sodowy	Zimna woda
Kąpiel	Tylko woda	Detergent + kwas octowy (pH 5)	Detergent + kwas octowy (pH 5)	Detergent + amoniak (pH 8,5)
Temperatura	90 - 95° C	30 - 35° C	50 - 60° C	40 - 50° C
Płukanie	Ciepła + zimna woda	Ciepła + zimna woda	Ciepła + zimna woda	Ciepła + zimna woda + opcjonalnie kwas octowy

Rys. 20. Obróbka oczyszczająca po parowaniu.

Pralnice przeznaczone do obróbki piorącej są prostsze, gdyż ilość barwnika i środków pomocniczych do usunięcia jest zdecydowanie mniejsza niż po druku filmowym.





Rys. 21. Pralnice do opierania wydruków.

Oczywiście można korzystać z pralnic tradycyjnych, szczególnie jeżeli zakład-drukarnia je posiada. Wyprany wydruk należy jeszcze poddać wykończeniu zgodnie ze sztuką wykończalniczą, którą uprawiamy od wielu, wielu lat.

Nie poruszyłem dwóch ważnych zagadnień, drukowanie papieru transferowego i sitodruku czyli druku na wyrobach gotowych głównie T-Shirtach. W tych dwóch dziedzinach około-włókienniczych druk cyfrowy jest od dawna obecny.

Istnieje POLSKIE STOWARZYSZENIE SITODRUKU I DRUKU CYFROWEGO, które przekształciło się z założonego w 1994 roku w Łodzi Stowarzyszenia Sitodrukarzy Polskich. Stowarzyszenie to powstało wskutek usilnych starań profesora Akademii Sztuk Pięknych w Łodzi, nieżyjącego już Andrzeja Smoczyńskiego. 18 czerwca 1994 roku na wniosek 17 członków - założycieli z całego kraju stowarzyszenie rozpoczęło działalność. Pierwotną siedzibą stowarzyszenia była Łódź. W 1998 roku zostały wybrane nowe władze stowarzyszenia, a biuro przeniesiono do Krakowa. Od 1997 roku stowarzyszenie należy do europejskiej organizacji sitodruku i druku cyfrowego FESPA (Federation of Europran Screen Printing Association). Pozwala to na kontakty z międzynarodowym środowiskiem oraz promuje polski sitodruk i druk cyfrowy w Europie. Stowarzyszenie, we współpracy z FESPA, organizuje wystawy, zjazdy i targi, które umożliwiają poznanie nowych materiałów, technologii i maszyn do sitodruku i druku cyfrowego. PSSiDC zrzesza obecnie około 60 osób. Wśród nich znajdują się czołowi krajowi producenci i dystrybutorzy maszyn i urządzeń do sitodruku i druku cyfrowego, dystrybutorzy farb i środków pomocniczych oraz zakłady sitodrukarskie i drukarnie cyfrowe. Ta organizacja znacznie wyprzedziła nas w propagowaniu druku cyfrowego bo to poligrafia już od dawna korzysta z dobrodziejstw tego rewolucyjnego wynalazku zresztą jak każdy z nas korzystając z drukarki biurowej.

Pozostało mi na koniec wytłumaczenie dlaczego druk cyfrowy we włókiennictwie uważam za rewolucyjny.

Po pierwsze: wystarczy spojrzeć jak wiele korzyści dał on w poligrafii, jak szybka jest teraz droga od projektu w zakresie plakatu, banneru, czy książki. Jak poprawiła się jakość druku, jak drukowanie stało się dostępne dla każdego i jeszcze jaka jest możliwość przesyłu obrazu w formie cyfrowej.

Po drugie: przyszłością w każdej dziedzinie są technologie coraz bardziej skomputeryzowane, przez co mniej pracochłonne i uciążliwe dla pracowników i środowiska.

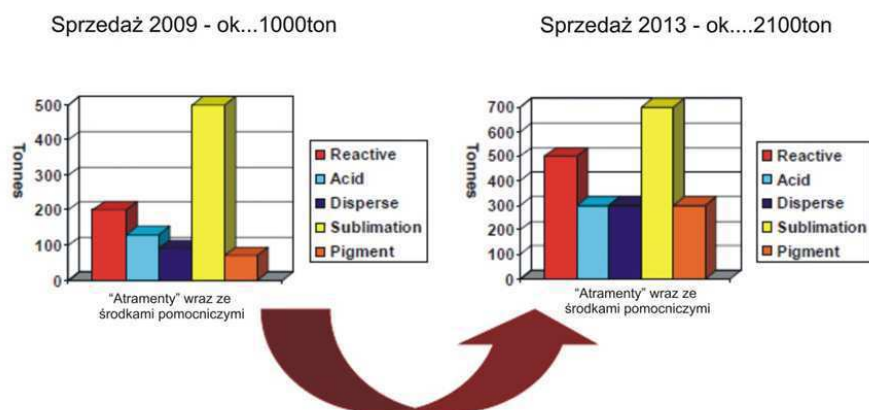
Po trzecie: minęły już czasy zamówień na tkaniny drukowane w takiej ilości, że wzór, który zaczynało się drukować rano w poniedziałek kończyło się na drugiej zmianie w sobotę.

Jedynie druk cyfrowy pozwala w sposób niezwykle ekonomiczny realizować zamówienia na minimalne metraże, a tworzenie nowych wzorów jest szybkie i mało kosztowne.

Po czwarte: kultura pracy, - czystość, dużo mniejszy hałas,

Po piąte: i niech na razie będzie to wszystko – desing (a w dawnych czasach przed komputerowych – wzornictwo) po prostu bez ograniczeń kolorystycznych i graficznych. Nie musi być raportu.

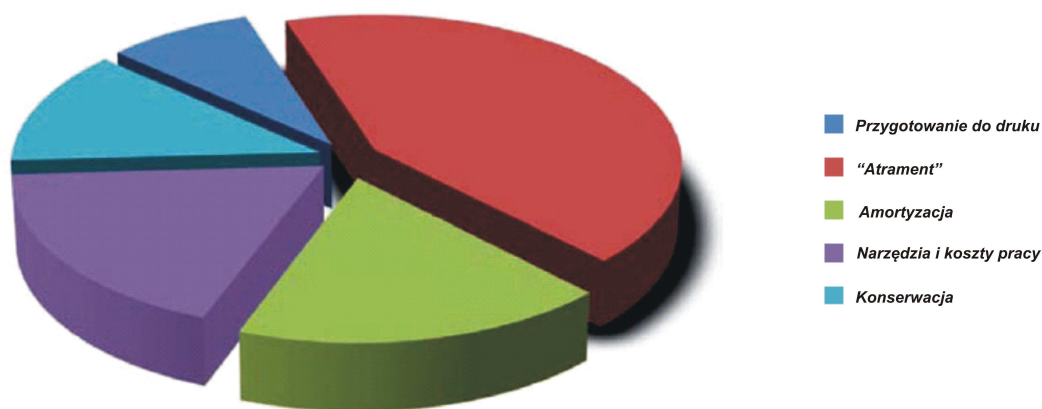
Nasuwa się pytanie czy jesteśmy gotowi mentalnie na tę rewolucję? Czy odbiorcy tkanin i dzianin będą umieli z tego dobrodziejstwa skorzystać? Najprawdopodobniej nie od razu, ale być może będą szybko musieli gdy w najbliższej przyszłości producenci tradycyjnych już drukarek filmowych powiedzą stop i przestaną je produkować. Powtórzy się historia firmy Stork.



Rys. 22. Sprzedaż „atramentów” i środków pomocniczych.

Wiele firm zainwestowało w produkcję „atramentów” która staje się najbardziej dochodową dziedziną produkcji barwników.

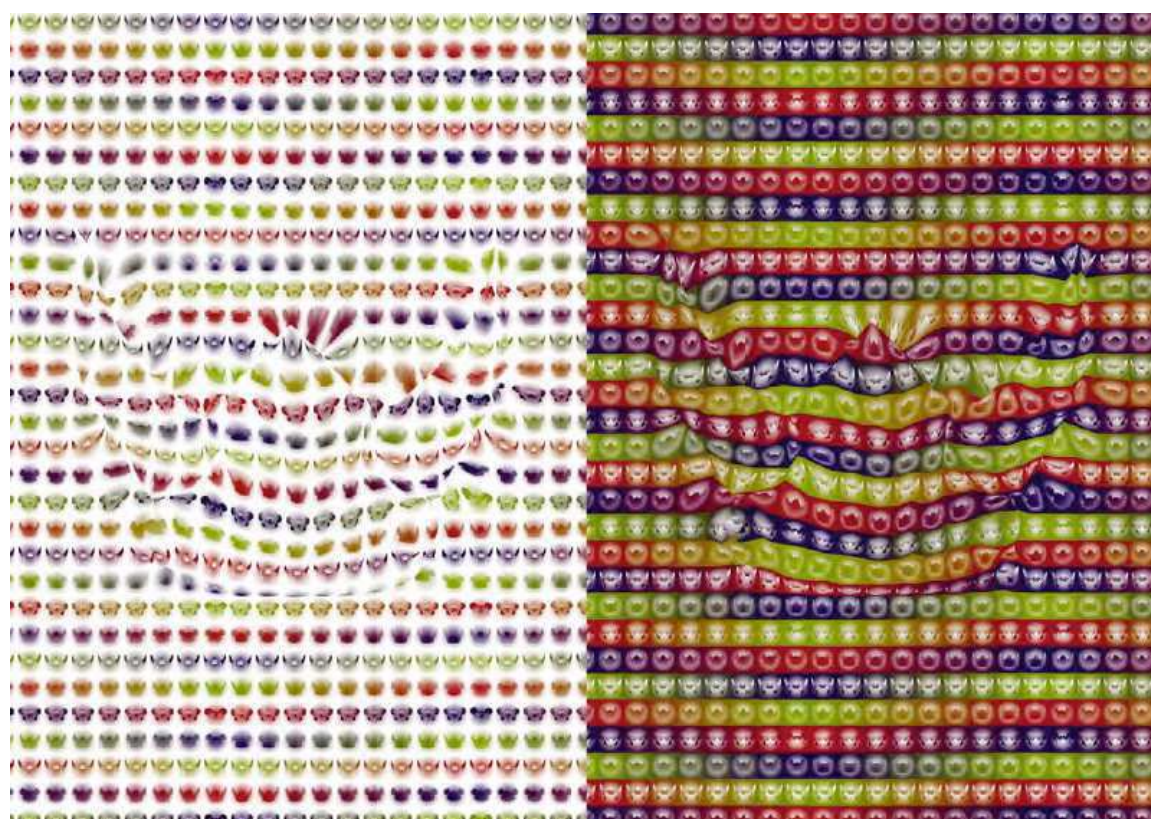
ROZKŁAD KOSZTÓW WYDRUKU CYROWĄ DUKARKĄ “COLARIS” (ZIMMER)

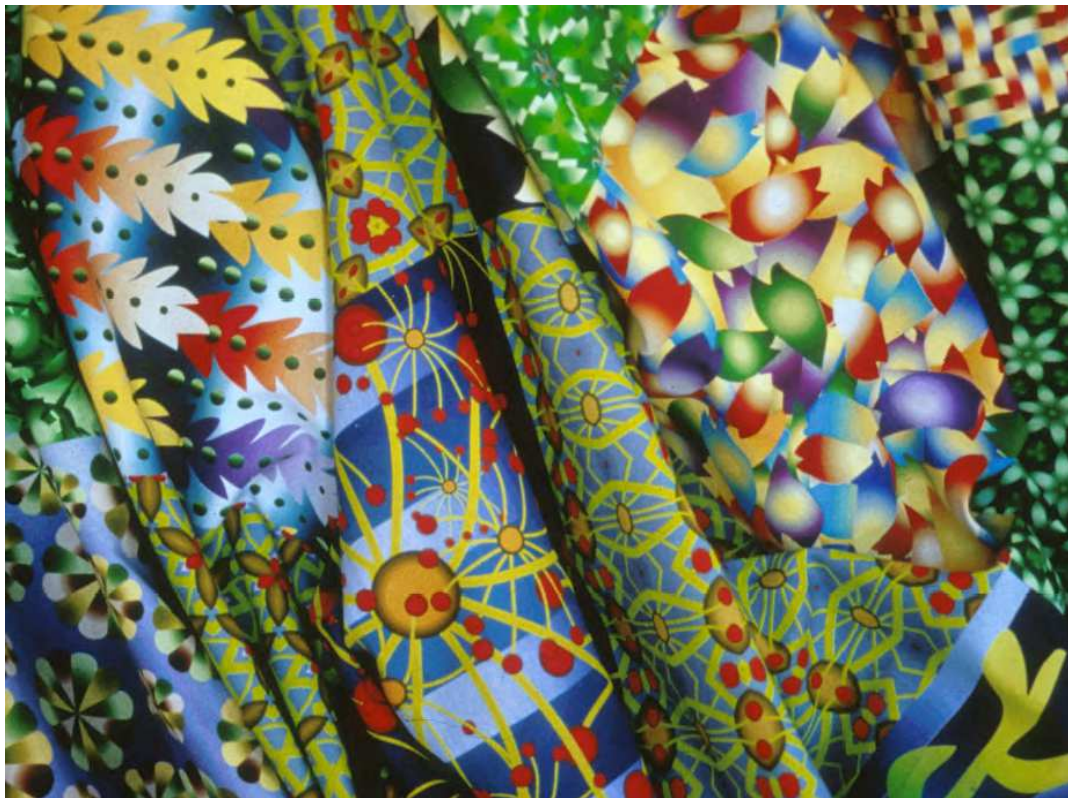


Rys. 23. Rozkład kosztów wydruku

Rozkład kosztu wydruku dla drukarek cyfrowych innych firm jest podobny. Około 50% kosztów to zakupy „atramentów”. Widać zatem jak jest dochodowa produkcja „atramentów” i jak w tej dziedzinie panuje niezdrowa konkurencja. Z drugiej strony zauważalna jest droga do obniżenia kosztu wydruków

I już na koniec kilka wzorów wydrukowanych cyfrowo.







LITERATURA.

1. Stefan Brzeziński – Drukarnstwo Włókiennicze. Łódź : Fundacja Rozwoju Polskiej Kolorystyki, 2003
2. Aleksandra Lewińska, Bolesław Tarchalski – Zarys Technologii druku na tkaninie. Warszawa WPL. 1964
3. H. Ujiie red. - Digital printing of textiles, First published 2006, Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC
4. Julia Moltchanova - Digital Textile Printing, Helsinki Metropolia University of Applied Sciences 2011
5. Hitoshi Ujiie - Design for Digital Printing, Philadelphia University, PA USA 2004
6. Kay Yeong, PhD - Inkjet Printing: Microfluidics for the Nanoscale, Xennia, Presented at Nanomaterials2010, London, June 2010
7. Ernest W. Flick - Printing ink and overprint varnish formulations, Noyes Publications William Andrew Publishing, LLC Norwalk, New York, USA. 2003
8. Miroslav Prášil - Trendy v potiskování textilií ITMA 2011. Technická univerzita v Liberci TEX CHEM Pardubice 2011
9. Materiały informacyjne i reklamowe firm:
Solunaris, Xennia, Huntsman, MS, Reggiani, Zimmer, Stork,

Grzegorz Pogoda

Zakład Włókienniczy „Biliński” Sp.j.

**Drukarki dyszowe – nowoczesność i rozwój w Zakładzie
Włókienniczym „Biliński” Sp. j. w dziedzinie druku wyrobów
włókienniczych**

***Digital Printing Machines – modernity and development in Zakład
Włókienniczy Biliński sp. j. in the field of textile’s printing .***

Abstract

One of the main aims in company’s strategy for the owners of Z.W Biliński sp. j. is to equip their machinery-park in the most modern technical and technological devices. That’s why in 2012 it was bought a new digital printing machine ReNoir Plus made of Reggiani, together with a new MHM-Arioli steamer. This device is built of 4 main parts – entry-module, dedicated to elastic knitwear and typical woven fabric, main printing unit contains two rows of Kyocera-printing heads – type KJ4B (piezoelectric system), each row contains 8 heads, each head contains 2656 nozzles, drying machine for drying fabric just after printing, and exit module. Reggiani uses in their machines four sizes of ink-drops: 4,7, 12 and 18 picoliters. Thanks to this fact it is possible to print fashion designs on textiles with very high resolution (2400x2400 dpi).

Nowadays the most popular technology of textile printing in Poland is rotary screen printing. Below, there is described a comparison between these 2 types of printing technologies – digital printing and rotary screen printing.

Wypożyczenie parku maszynowego w najnowocześniejsze urządzenia to dla właścicieli Z.W. „Biliński” jeden z kluczowych celów wpisujących się w strategię firmy.

W obecnych czasach o konkurencyjności firmy na rynku oprócz wykwalifikowanej i doświadczonej kadry, która jest niezbędna do obsługi tego typu urządzenia – decydują możliwości techniczne i sprzętowe, jakie posiada firma do wykonania usługi. Im bardziej wszechstronny i uniwersalny jest park maszynowy, którym firma dysponuje, tym bardziej konkurencyjna jest ona na rynku usług i tym bardziej wysoko specjalistyczne działania, realizujące daną potrzebę klienta mogą być wykonywane. A zwłaszcza w ostatnich czasach, gdzie widać wyraźnie tendencję w Europie do odejścia od masowej produkcji jednego wzoru kolorystycznego, wytwarzania tanich i prostych artykułów, na rzecz rozszerzenia oferty produkcyjnej na taką, która zagwarantuje wyższą wartość dodaną.

W 2012 roku zostało zrealizowane ogromne przedsięwzięcie, jakim jest uruchomienie nowego wydziału – drukarni i wyposażenie go w nowoczesną drukarkę ReNoir PLUS firmy

Reggiani i parownik MHM-Arioli dzięki czemu Zakład Włókienniczy Biliński Sp. j. stał się w pełni kompleksową wykończalnią.

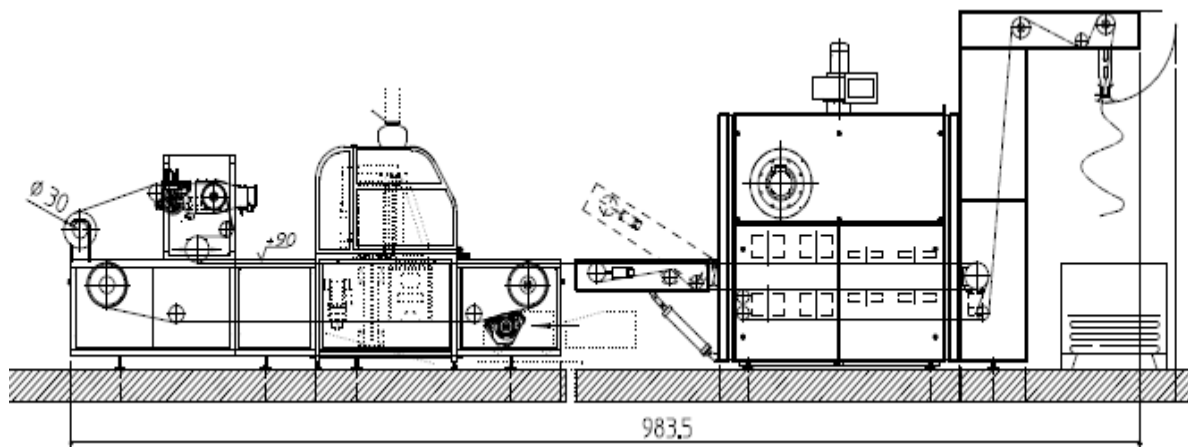
Klasyczny ciąg drukarski składa się z drukarki cyfrowej wyposażonej w specjalistyczny moduł wejścia umożliwiający beznapięciowe, równomierne wprowadzenie dzianin elastycznych wraz z ich podklejeniem do pasa transportowego. Do tej pory drukarki cyfrowe wysokiej rozdzielczości umożliwiały tylko drukowanie powierzchni tkaniny (o wiele mniej skomplikowany system wejścia niż w przypadku dzianin elastycznych). Drugim elementem w drukarce jest moduł drukujący wyposażony w 2 rzędy głowic drukujących firmy Kyocera – model KJ4B (po 8 głowic w każdym rzędzie, każda z głowic zawiera po 2656 dysz natryskowych). Głowice są wyposażone w system piezoelektryczny. Technologia ta polega na aktywizacji elementu piezo poprzez przyłożenie doń napięcia elektrycznego. Wskutek tego element piezo zmienia swoją objętość tworząc membranę i wypycha atrament przez dysze głowicy na materiał. Dzięki temu uzyskujemy możliwość lepszej kontroli rozmiaru kropli oraz jej pozycji. Firma Reggiani zastosowała w swojej maszynie 4 rozmiary wielkości kropli – 4, 7, 12 i 18 pl. Stwarza to możliwość drukowania wzorów na wyrobach włókienniczych z rozdzielczością dochodzącą do 2400x2400 dpi.



Rys. 1. Drukarka cyfrowa ReNoir Plus firmy Reggiani.

Innowacyjnym rozwiązaniem jest zastosowanie tak dużej liczby dysz natryskowych, dzięki czemu uzyskujemy niespotykaną do tej pory na świecie prędkość dochodzącą do 800 m²/h, co stanowi około 7 - 10 m/min (w zależności od szerokości zadrukowanego materiału).

Pojawiły się również na rynku znacznie wydajniejsze maszyny, czego przykładem jest maszyna LaRIO firmy MS, składająca się z 600 000 dysz drukująca z prędkością dochodzącą do 8000 m²/h, co stanowi około 75-80 m/min i jest wartością niepotykaną nawet przy - uważanym za bardzo szybkim - druku rotacyjnym.



Rys. 2. Schemat drukarki cyfrowej ReNoir Plus firmy Reggiani.

Dotychczas w Polsce podstawową technologią wykorzystywaną do zadrukowywania powierzchni tkanin i dzianin jest technologia druku rotacyjnego, zwana także sitodrukiem rotacyjnym. Technologia ta polega na zastosowaniu specjalnych sit (szablonów) w formie metalowych gilz, gdzie rakla drukująca znajduje się w środku gilzy, a farba jest podawana do środka za pomocą pomp. Druk rotacyjny charakteryzuje się za zwyczaj: ograniczoną ilością kolorów druku (ilość stacji drukujących np. 4, 6, 8, 12.), mniejszym formatem tzw. raportem - np. 640 mm, dużą prędkością oraz wysokimi kosztami przygotowania form drukarskich. Przeznaczony jest głównie do druku masowych wyrobów takich jak np. pościel, materiały do produkcji ubrań itp. Stosowane szablony mają formułę cienkościennych gilz metalowych, przy czym drukujące części (ich powierzchnie) są perforowane, a pozostałe - nieprzepuszczalne dla farby drukującej. Metoda ta pozwala na uzyskiwanie bardzo dużej prędkości drukowania. Technologia druku rotacyjnego umożliwia też uzyskiwanie plastycznych wydruków o żywych kolorach, niewiele ustępujących jakości wydrukowi wykonanym metodą druku płaskiego. Farba drukarska jest dozowana w sposób ciągły do wnętrza poszczególnych gilz i przetłaczana na przylepioną do pasa przenośnikowego tkaninę za pomocą rakli, dociskanych od wewnątrz do ścianek obracających się szablonów.

Podstawowymi wadami druku rotacyjnego są:

- ograniczona w znacznym stopniu liczba kolorów,

- konieczność wykonywania każdorazowo indywidualnych szablonów dla każdego klienta,
- z uwagi na koszt druku i koszt przygotowania szablonów minimalna wielkość produkcji musi wynieść co najmniej 1500 mb w jednym wzorze,
- wysokie koszty przygotowania produkcji tj. szablonów - przy 8 kolorach koszt szablonów wynosi około 10 000 zł,
- konieczność posiadania dużych powierzchni magazynowych do przechowywania szablonów,
- brak możliwości zagwarantowania pełnej powtarzalności druku,
- długi okres przygotowywania szablonów (3-4 tygodnie),
- znaczne straty w pasty drukarskiej oraz zagęstnika, dochodzące do 10% pasty drukarskiej, co powoduje duże obciążenie środowiska zanieczyszczeniami poddrukarskimi,
- bardzo wysokie koszty związane z przygotowaniem i drukowaniem tzw. „zamówień samplowych”- krótkich serii potrzebnych do stworzenia kolekcji sezonowych.

Wszystkie powyższe ograniczenia oraz wady druku rotacyjnego są eliminowane przez druk cyfrowy na tkaninach i dzianinach. Sterowany numerycznie beznośnikowy, dyszowy druk natryskowy wysokiej rozdzielczości jest innowacyjną pod względem procesu technologią druku na płaskich wyrobach włókienniczych. Druk ten charakteryzuje się brakiem materialnego nośnika wzoru, który został zastąpiony odpowiednimi programami graficznymi, za pomocą których steruje się pracą dysz natryskowych. Do tej pory druk cyfrowy na wyrobach płaskich był nieopłacalny, a istniejąca technologia niedopracowana (duża awaryjność urządzeń elektrycznych i systemów informatycznych, problem z zapychającymi się dyszami itp.), przez to nie miał znaczenia w skali przemysłowej. We wrześniu 2011 roku na targach tekstylnych ITMA 2011 w Barcelonie, zostały zaprezentowane oficjalnie pierwsze na świecie drukarki cyfrowe o dużych prędkościach druku zbliżonych do wartości osiągalnych w tradycyjnym druku rotacyjnym. Technologia druku cyfrowego nie wymaga konieczności stosowania szablonów, co więcej raport druku (wzór) jest nieograniczony. Projekt graficzny zadruku jest przygotowywany w komputerze i przesyłamy do urządzenia drukującego. Cała ta operacja zajmuje maksymalnie do 15 minut. Po tym czasie można rozpocząć drukowanie wyrobu włókienniczego. Dzięki temu uzyskuje się pełną powtarzalność zadruku, skraca czas przygotowania druku (czas przygotowania wzoru w programie graficznym), a liczba możliwych do uzyskania kolorów nie jest ograniczona. Druk cyfrowy powoduje, iż 99% pasty drukarskiej jest wykorzystywane w procesie technologicznym. Umożliwia on także drukowanie mniejszych zamówień tj. do 50 mb oraz zapewnia płynne

przejście z jednego do drugiego wzoru bez zatrzymania maszyny i strat materiału potrzebnego do zraportowania kolejnego wzoru.

Firmy konkurencyjne działające na terenie Polski oferują usługi druku reaktywnego ale tylko na klasycznych drukarkach rotacyjnych lub płaskich, zatem istnieje ogromna liczba wzorów, których ich park maszynowy nie ma możliwości zrealizować. Druk cyfrowy przede wszystkim tę niszę rynkową zapełnia. Jeszcze dwa lata temu druk cyfrowy był postrzegany jako druk niszowy, gdzie koszty jego są znacznie większe, natomiast wzornictwo i jakość wydruku były niepodważonymi atutami. Sami producenci tych maszyn określali, że druk cyfrowy nie jest alternatywą dla druku analogowego, a jedynie jego uzupełnieniem. Natomiast sytuacja ta drastycznie się zmieniła wraz z rozwojem elektroniki jak i jakości stosowanych atramentów.

K16 180 cm				
RESOLUTION	PASS	MONO DIRECTIONAL	BI DIRECTIONAL	INK
300 x 600	1	320	575	5
400 x 600	1	300	500	6,6
600 x 600	1	270	385	10
800 x 600	1	230	310	13,2
600 x 1200	2	170	320	10
800 x 1200	2	160	280	13,2
1200 x 1200	2	140	225	20
600 x 2400	4	85	165	10
1200 x 2400	4	85	165	20
SPEED IN SQUARE METERS PER HOUR, PRINTING WIDTH 180 cm				

Tab. 1. Wartości prędkości m^2/h i zużycia atramentu w zależności od rozdzielczości w maszynie ReNior – źródło Reggiani 2010 rok.

Zestawienie różnic pomiędzy drukiem rotacyjnym a cyfrowym:

CECHA	DRUK ROTACYJNY	DRUK CYFROWY
Liczba kolorów we wzorze	Max 8 / 12 (limitowana poprzez liczbę szablonów zamontowanych na drukarce)	Bez ograniczeń
Maksymalna wielkość raportu (wzoru)	W zależności od wielkości (obwodu) szablonu najczęściej 640 mm	Bez ograniczeń
Jakość wydruk	Standardowa	Obecnie najwyższa dostępna
Zużycie energii	100%	3%
Zużycie termoplastu podczas druku	100%	3%
Ilości odpadów podczas druku (pasta drukarska, barwnik, itp.)	100%	15%
Ilości emisji dwutlenku węgla	100%	5%
Całkowite zużycie wody potrzebne do drukowania	150 l / h	30 l/h
Przygotowanie szablonów do druk	2-3 tygodnie	Nie dotyczy
Miejsce do przechowywania nieużywanych szablonów	Aż do kilkunastu tysięcy m ²	Nie dotyczy
Miejsce potrzebne do zainstalowania drukarki	Ok 1000 - 1500 m ²	150 –200 m ²
Realny czas wykonania kolekcji samplowych	2-4 tygodnie	1-3 dni
Koszt wykonania kolekcji samplowych	Bardzo wysoki	Niski
Czas przestoju spowodowany zmianą wzorów, kolorów wzoru lub asortymentu	Bardzo wysoki, wynikający z liczby zastosowanych szablonów, ich dokładnego umycia i zraportowanie nowego wzoru, przygotowanie past drukarskich	Bliski zeru
Minimalna liczba potrzebnych pracowników do obsługi	2 przy drukarce + 1 w kuchni farb + 1 (ewentualnie) do produkcji szablonów = 4	1
Powtarzalność produkcyjna pomiędzy kolekcją samplową a produkcją	b. niska	identyczna
Szkolenie pracownika	Bardzo długie i trudne (potrzebne kilkuletnie doświadczenie na danej maszynie)	Bardzo proste i szybkie (około 2 tygodnie)
Minimalne ilości do druku	Powyżej 1500 mb w danym wzorze zaczyna być opłacalne. W przypadku	Od 1 mb do bardzo dużych ilości – koszt ten jest identyczny.

	bardzo małych zamówień koszt ten jest bardzo wysoki, wynikający z przygotowania szablonów, strat z niewykorzystanych ilości pasty drukarskiej itp	
Minimalna ilość materiału klienta potrzebna do zraportowania wzoru, która nie będzie nadawała się później do wykorzystania	W zależności od liczby użytych szablonów od 20-40 mb	zero
Prędkość druku m/min	15-40	5-10
Koszt druku dla zamówień powyżej 2000 mb	100%	250%
Płynne ustawienie szerokości nanoszonego zadruku	Wręcz niemożliwe – wiąże się z wykonaniem nowych szablonów (lub oklejaniem starych – co może doprowadzić do ich uszkodzenia w czasie pracy)	Bez ograniczeń

Realizacja projektu, jakim jest inwestycja w druk cyfrowy w oczach właścicieli Z.W. Biliński Sp. j., spowoduje wzrost wartości dodanej firmy, a porównując nakłady inwestycyjne w stosunku do poniesionych kosztów pozwoli to na obniżenie kosztów prowadzonej działalności. Redukcja kosztów związana jest z zainwestowaniem w zakup nowoczesnej linii do druku cyfrowego, a nie w klasyczne rozwiązanie druku rotacyjnego, które było cały czas brane pod uwagę w latach ubiegłych przez właścicieli Z.W. Biliński Sp. j. Pozwala to na ogromne oszczędności w stosunku do druku klasycznego wynikającego z :

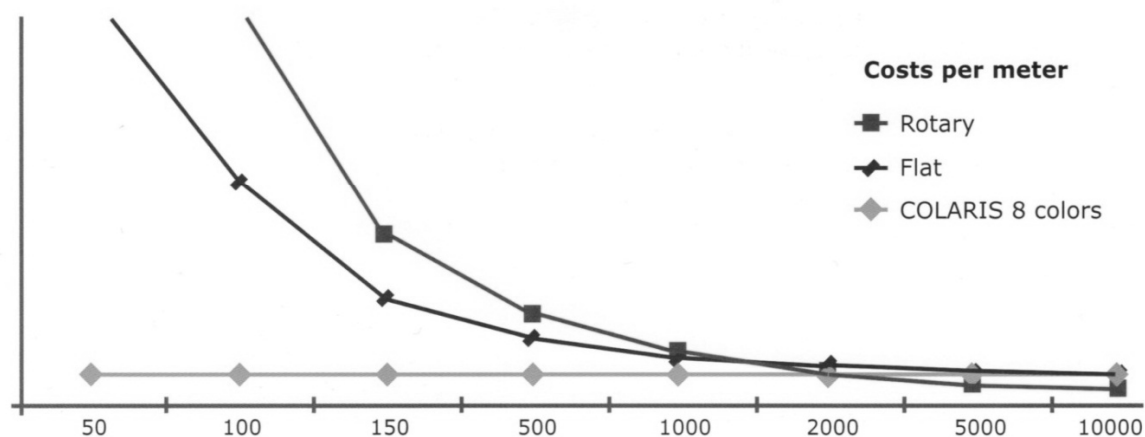
- braku szablonów,
- braku magazynów do przechowywania szablonów,
- znaczne zmniejszenie kosztów wydruków testowych,
- braku drukarskiej kuchni farb,
- znacznego ograniczenie gabarytów hali produkcyjnej pod zainstalowaną drukarkę (około 10 razy mniej),
- redukcji zużycia energii (min 57%),
- redukcji zużycia termoplastu (97%),
- redukcji zużycia wody (min 62%, po uruchomieniu instalacji odzysku wody powinna dojść do min 75%),
- redukcji odpadów drukarskich takich jak pasta drukarska itp. (minimum 85%),
- krótki czas realizacji zamówienia,

- bardzo łatwej i szybkiej obsługi urządzenia, niewymagającej wielu lat doświadczeń tak jak w drukarstwie klasycznym.

Kolejnym elementem powodującym obniżenie kosztów, wynikających z oszczędności czasu jest system informatyczny, w który dana maszyna jest wyposażona pozwalający na dokonywanie obliczeń kosztów wydruku jeszcze przed jego wykonaniem. Pozwala to w ciągu zaledwie kilku minut określić klientowi dokładny koszt wydruku 1m² danego asortymentu, a nie jak to ma miejsce w klasycznym druku rotacyjnym, gdzie dokładny koszt podaje się po wykonaniu próbnej partii produkcyjnej - wcześniej operując się kosztami przybliżonymi.

Zastosowane nowe rozwiązania technologiczne w zakresie druku cyfrowego na wyrobach włókienniczych mają pozytywny wpływ na ochronę środowiska naturalnego. System druku cyfrowego z głowicami piezoelektrycznymi, gdzie kropla atramentu jest podawana na żądanie, powoduje znaczne ograniczenie zużycia atramentów drukarskich i całkowicie eliminuje problem z utylizacją nadwyżek past drukarskich (jak ma to miejsce w druku konwencjonalnym). Dodatkowo całkowite zużycie wody potrzebnej do zadrukowania 1 mb materiału (biorąc pod uwagę obok mycia termoplastu, wodę potrzebną do mycia szablonów i wykorzystywaną w kuchni farb) zostało zmniejszone pięciokrotnie, co oprócz ochrony środowiska ma istotny wpływ na wskaźnik ekonomiczny samej inwestycji.

COST COMPARISON | COLARIS vs. SCREEN PRINTING

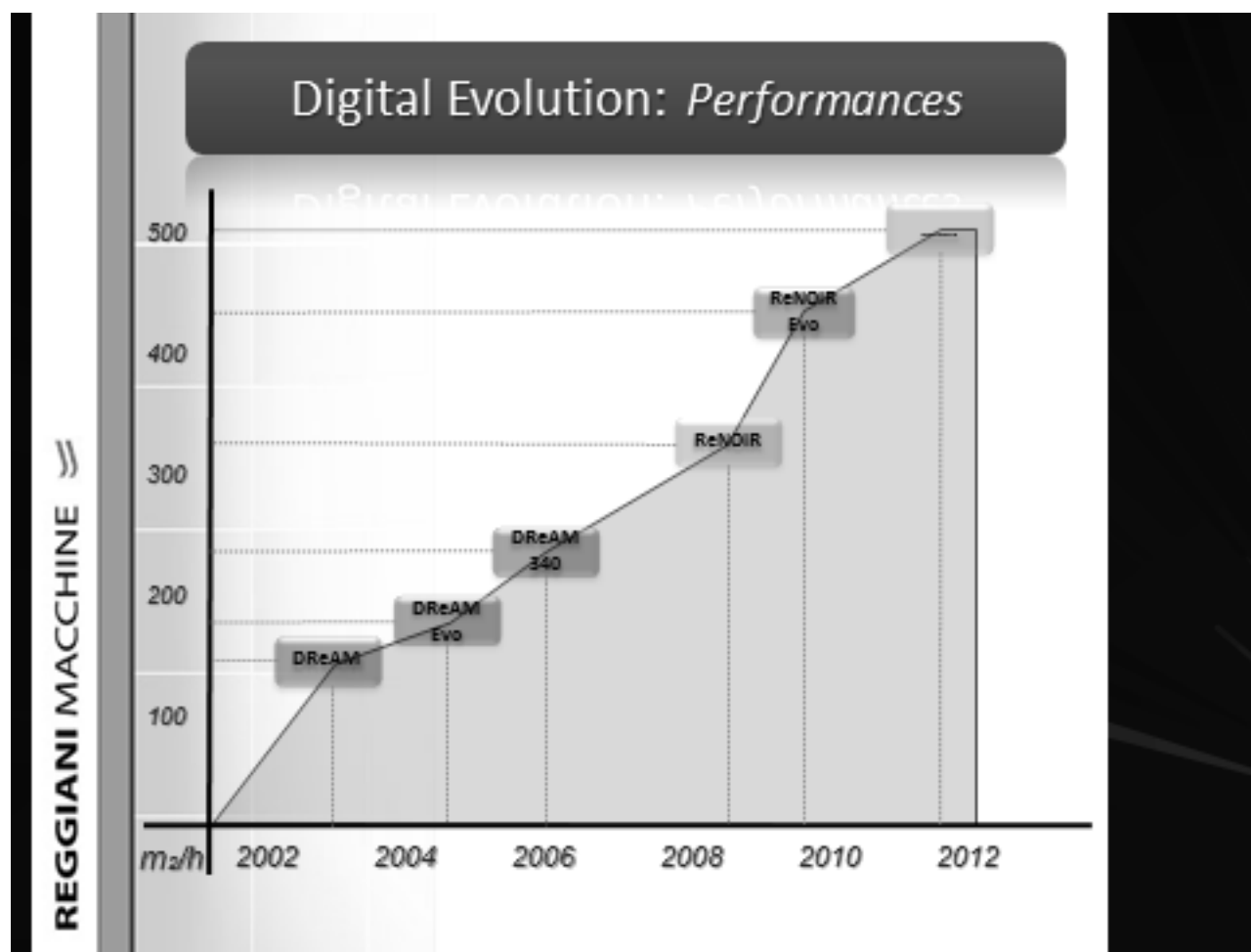


Rys. 3. Porównanie kosztów dla druku rotacyjnego, płaskiego i cyfrowego – źródło Zimmer 2011 rok.

Te wszystkie wcześniej wymienione aspekty powodują, że obecnie mamy do czynienia z ogromnym rozwojem tego rodzaju druku. Według danych za 2011 rok druk cyfrowy w rejonie Como, uważanym za główny ośrodek drukarstwa na materiałach włókienniczych we Włoszech,

stanowił już 20% całego druku w tym kraju. Powołując się na dane tylko firmy Reggiani, która w 2011 roku sprzedała 45 maszyn, w 2012 – już 80 a na rok 2013 prognoza przewiduje kolejne 100 maszyn, widać wyraźnie ogromne zainteresowanie i zapotrzebowanie ze strony rynku na ten rodzaj technologii.

Dodatkową zaletą drukarki ReNoir Plus jest jej wyposażenie w otwarty system zasilania w tusze, automatyczne czyszczenie połączone z odzyskiwaniem niezużytego tuszu z kanałów doprowadzających do głowicy (tzw. ink loss recovery system), pozwalający zaoszczędzić nawet do 35% tuszu w stosunku do maszyn konkurencyjnych, a także wyposażenie maszyny w tzw. wałek tańczący, ułatwiający podklejenie delikatnych dzianin elastycznych do stołu drukarskiego praktycznie beznapięciowo.



Rys. 4. Rozwój drukarek cyfrowych firmy Reggiani i ich wydajności – źródło Reggiani 2010 rok.

Niezależnie ważnym aspektem jest odpowiednie przygotowanie materiału przeznaczonego do druku. Najczęściej wyrób taki poddaje się najpierw operacji bielenia lub prania i suszenia. Istotnym parametrem przed procesem drukowania jest tzw. poziom kurczliwości tkaniny lub dzianiny, który nie powinien być większy jak 2-3% w obu kierunkach. Ma to istotny wpływ na

końcowy efekt wzoru po wykonaniu wszystkich operacji wykończalniczych. Następnie metodą „sucho na mokro” na napawarce lub także poprzez jednostronne powleczenie nanosi się preparację drukarską.

Skład preparacji wg firmy Huntsman:

- dla wyrobów z włókien bawełnianych:

Mocznik – 100g/l

Węglan sodu – 40 g/l

Lyoprint RG – 10g/l – środek antyredukcyjny (słaboutleniający)

Lyoprint AP – 2 g/l – środek odpowietrzająco - antypienny

Thermacol MP – 150 g/l – zagęstnik syntetyczny

woda – x g/l,

- dla wyrobów z włókien viskozowych:

Mocznik – 180g/l

Węglan sodu – 40 g/l

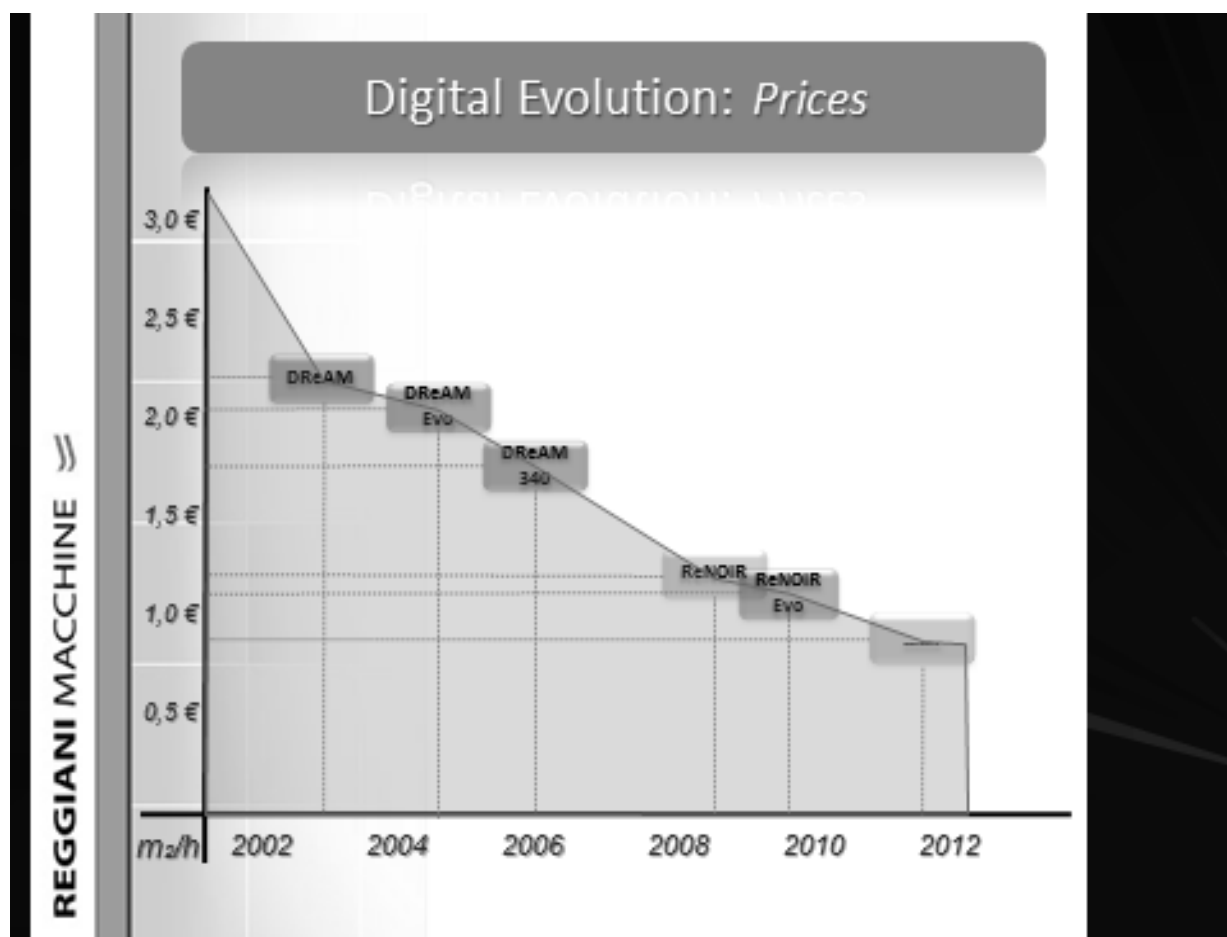
Lyoprint RG – 15g/l – środek antyredukcyjny (słaboutleniający)

Lyoprint AP – 2 g/l – środek odpowietrzająco - antypienny

Thermacol MP – 150 g/l – zagęstnik syntetyczny

woda – x g/l.

Naniesienie (pick up) powinno kształtować się na poziomie 80-90 %, temperatura suszenia – 110⁰C. Tak przygotowany materiał nawija się na tokę lub wałek i wprowadza się do drukarki cyfrowej. Producenci drukarek cyfrowych zastrzegają sobie, aby ich maszyny pracowały w stałych warunkach temperaturowych jak i wilgotnościowych (T= 20-25⁰C, wilgotność 50-60%) – ma to związek również z właściwościami reologicznymi stosowanych atramentów, a co za tym idzie jakością i powtarzalnością druku. Wyrób po zadrukowaniu trafia bezpośrednio na suszarkę, która jest elementem drukarki i dalej do parownika, gdzie następuje utrwalenie barwnika. Kolejną operacją jest pranie, gdzie następuje usunięcie z powierzchni wyrobu niezwiązanego barwnika, który może pogarszać parametry odporności mokrych a ostatnim procesem jest suszenie zadrukowanego wyrobu. Warto podkreślić, że zdecydowanie łatwiejszy i tańszy jest proces prania wydruków z metody druku cyfrowego w porównaniu do prania druków z metod konwencjonalnych.



Rys. 5. Koszt druku cyfrowego dla drukarek cyfrowych firmy Reggiani – źródło Reggiani 2010 rok.

Nawiązując do jednego z haseł zaprezentowanych na targach FESPA – „**Digital: the way to develop global printing**” wyraźnie widać kierunek rozwoju technologii druku cyfrowego na wyrobach włókienniczych. Dodatkowo należy podkreślić fakt, że ten rodzaj druku nie jest tak podatny na wysoką konkurencję cenową wyrobów z krajów dalekiego Wschodu w stosunku do krajów Europejskich, z uwagi na fakt, że zbyt niski udział w całkowitym koszcie druku jest koszt ludzki (obsługi maszyny) i koszt aspektu ochrony środowiska - tutaj jeden operator może z powodzeniem obsługiwać kilka maszyn jednocześnie. Obecnie istotnym parametrem w całym koszcie druku cyfrowego stanowi koszt zakupu atramentów drukarskich, który stanowi około 50% całej tej kwoty. Jednakże pocieszającym jest fakt, że wraz ze wzrostem popularności tego rodzaju druku i popytem na atramenty ich koszt spada z kwoty 120 euro/ litr w roku 2009 do kwoty 55-60 euro/ litr w roku 2012. Dodatkowo technologia druku cyfrowego jest technologią szalenie elastyczną, umożliwiającą szybką reakcję na zmiany we wzornictwie i trendach ze strony zapotrzebowania rynku.

Literatura:

1. Drukarnstwo Włókiennicze – Stefan Brzeziński, t. 1 i 2. Publikacja Stowarzyszenia Polskich Chemików Kolorystów. Wydawca: Fundacja Rozwoju Polskiej Kolorystyki, Łódź, 2003 r.
2. Opracowania i materiały reklamowe firmy Reggiani.
3. Opracowania i materiały reklamowe firmy MS.
4. Opracowania i materiały reklamowe firmy Zimme.
5. Opracowania i materiały reklamowe firmy Huntsman.

Wybrane barwniki pochodne 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazyny.

The choiced dyes derivatives of cyanuric chloride (2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine).

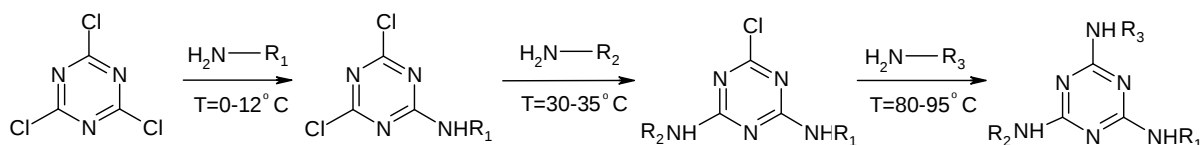
Streszczenie

2,4,6-trichloro-1,3,5-triazyna jest powszechnie stosowana jako czynnik acylujący w syntezie barwników różnych klas. Reakcje acylowania przeprowadza się w środowisku wodnym, przy czym pierwszy atom chloru wymienia się w temp. 0-12°C, drugi w temp. 30-55°C, trzeci w temp. 80-95°C. W artykule omówiono syntezę i właściwości aplikacyjno-użytkowe barwników reaktywnych pochodnych kwasu nikotynowego Kayacelon React, cyjanurowych barwników bezpośrednich oraz cyjanurowych barwników kwasowych. Cyjanurowe barwniki bezpośrednie otrzymuje się w wyniku kondensacji dwóch cząsteczek barwników aminomonoazowych z chlorkiem cyjanuru, trzeci atom chloru wymieniany jest na aminę alifatyczną. Synteza barwników kwasowych polega na acylowaniu chlorkiem cyjanuru grup aminowych barwników aminomonoazowych lub aminoaryloaminoantrachinonów. Pozostałe atomy chloru wymieniane są na aminy alifatyczne.

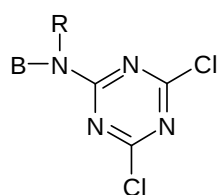
Summary

2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine is wide used as acyl agent in syntheses of different classes of dyes. The reaction of acetylation run in water. The first chlorine atom exchanges with nucleophiles at 0-12°C, the second at 30-55°C, and the third at 80-95°C. In this paper described syntheses, application and fastness properties of direct and acid dyes, reactive dyes derivatives of nicotinic acid. The cyanuric direct dyes are products of condensation of two molecules of aminomonoazo dyes with 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine, third atom of chlorine is exchanged with aliphatic amine. The synthesis of acid dyes run through reaction of acetylation of aminomonoazo or aminoarylantraquinone dyes cyanuric chloride. The remaining atoms of chlorine are exchanged with aliphatic amines. The reactive dyes Kayacelon React are products of condensation reactive dyes Procion HE-XL with nicotinic acid.

2,4,6-trichloro-1,3,5-triazyna (chlorek cyjanuru) jest powszechnie stosowana jako czynnik acylujący w syntezie barwników reaktywnych, bezpośrednich, kwasowych. Reakcje acylowania, przeprowadza się w środowisku wodnym, przy czym pierwszy atom chloru wymienia się w temp. 0-12°C, drugi w temp. 30-55°C, trzeci w temp. 80-95°C.



Równocześnie na każdym z tych etapów zachodzi częściowa hydroliza atomów chloru. W oparciu o 1,3,5-triazynę powstały następujące grupy barwników reaktywnych:



wzór 1

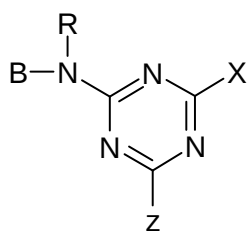
Procion MX

R= H, Alk

Helaktyn F

a) Procion H

X= Cl; Z= NRR' (R, R'= H, Alk, Aryl)



wzór 2

Cibacron

Helaktyn D,

b) Cibacron F

X= F; Z= NRR' (R, R'= H, Alk, Aryl)

c) Cibacron P

X= Cl; Z= OR, (R= Alk.)

d) Procion SP

X= Cl; Z= SO₃Na

e) Sumifix Supra

X= Cl;

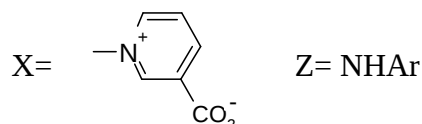
Z= -NH-C₆H₄-m-SO₂CH₂CH₂OSO₃Na

f) Cibacron C

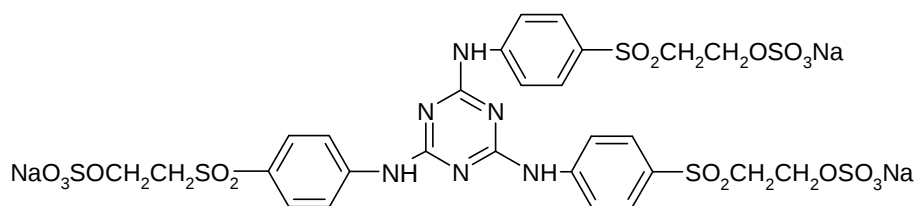
X= F; Z= NH(CH₂)₄SO₂CH=CH₂

Cibacron LS

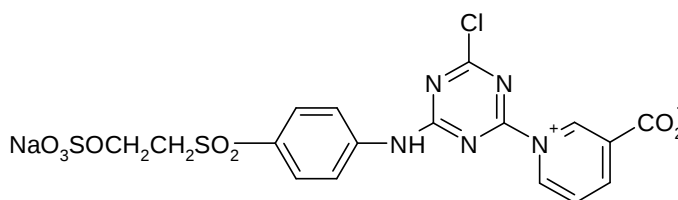
g) Kayacelon React



Ponadto 1,3,5-triazyna stosowana jest w syntezie bezpośrednich i reaktywnych absorberów promieniowania UV, wybielaczy optycznych, wielofunkcyjnych środków sieciujących (wzór 3 i 4) zdolnych do wiązania zhydrolizowanych barwników reaktywnych lub barwników bezpośrednich.



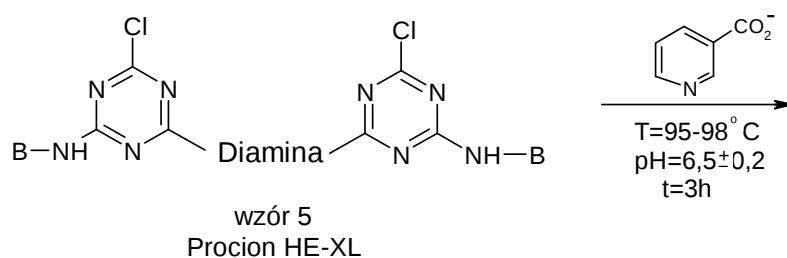
wzór 3

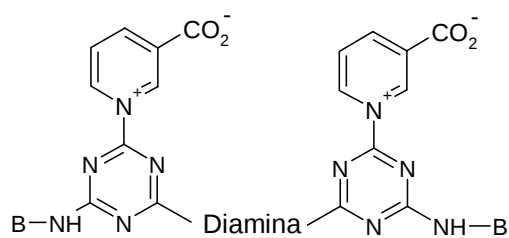


wzór 4

1. Barwniki reaktywne typu Kayacelon React

Z barwników reaktywnych mniej znany jest asortyment Kayacelon React. Zostały one opracowane do barwienia włókien celulozowych z kąpieli o odczynie zbliżonym do neutralnego. Prekursorami barwników Kayacelon React są barwniki Procion HE-XL

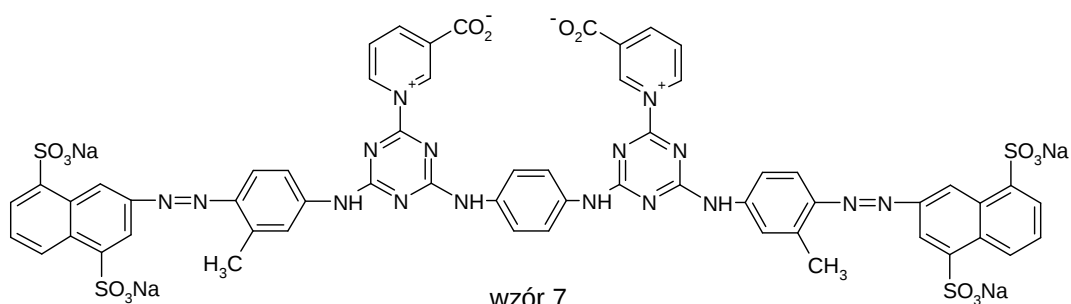




wzór 6
Kayacelon React

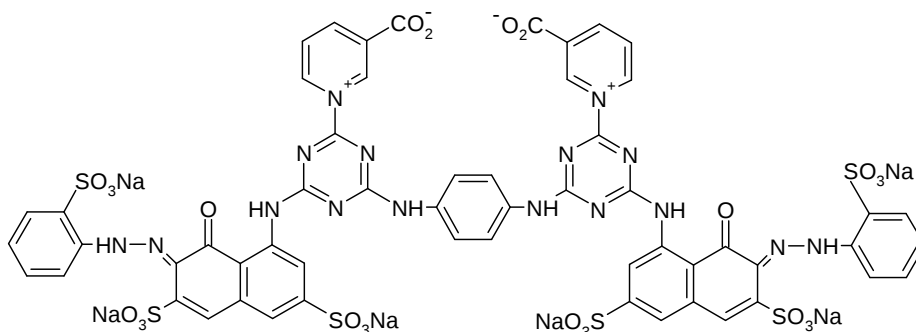
Pod względem budowy chemicznej są to głównie pochodne azowe – żółcienie, czerwienie, granaty. Błękity zawierają jako układ chromoforowy dioksazynę (Reactive Blue 187).

Przykłady barwników reaktywnych typu Kayacelon React:



$M_{cz} = 1434 \text{ g/mol}$ $\lambda_{max} = 389,9 \text{ nm}$

$\epsilon_{max} = 39500 \text{ dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{cm})$

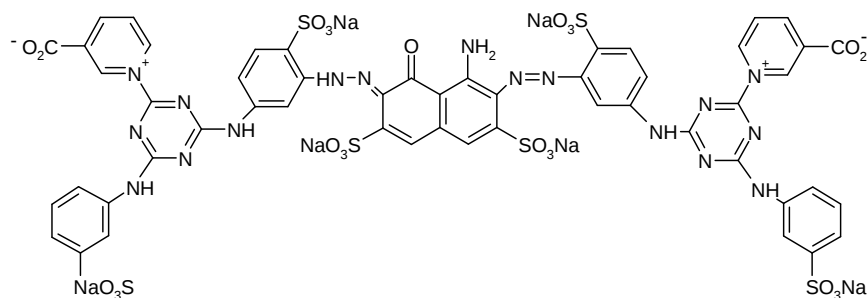


wzór 8

Reactive Red 221

$M_{cz} = 1740 \text{ g/mol}$ $\lambda_{max} = 507,8 \text{ nm}$

$\epsilon_{max} = 38700 \text{ dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{cm})$



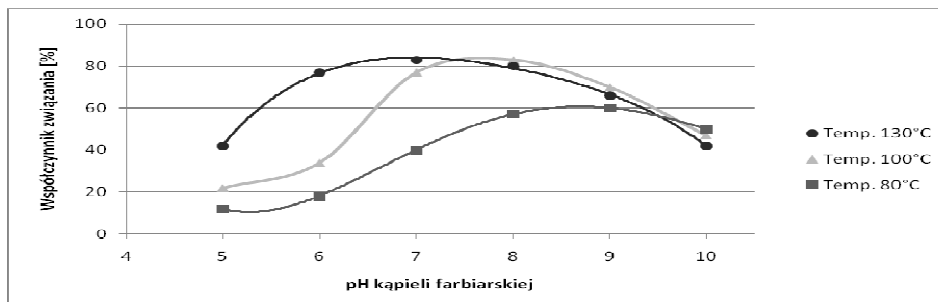
wzór 9

Reactive Blue 217

$M_{cz} = 1591 \text{ g/mol}$ $\lambda_{max} = 588,1 \text{ nm}$

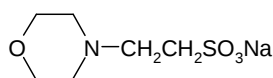
$\epsilon_{max} = 37900 \text{ dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{cm})$

Barwniki Kayacelon React charakteryzują się rozpuszczalnością w wodzie 80-100 g/dm³. Wymagane stężenie elektrolitów w kąpeli barwiarskiej wynosi 60 – 80 g/dm³. Wpływ temperatury i pH na wydajność procesu barwienia został przedstawiony na rys.1.



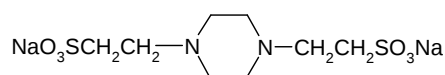
Rys. 1. Wpływ temperatury i pH kąpeli barwiarskiej na stopień związania barwnika z włóknem celulozowym.

Optymalna temperatura procesu 110-130°C, pH=7-8. Barwienie przeprowadza się w obecności buforu. Z własnych obserwacji wynika, że wybarwienia są nieznacznie intensywniejsze o około 10%, w stosunku do wybarwień barwnikami Procion HE-XL. Barwniki Kayacelon React wiążą się z celulozą bardziej powierzchniowo. Parametry procesu sorpcji barwników Kayacelon React zbliżone są do parametrów sorpcji barwników zawieszinowych przez włókna poliestrowe metodą HT. Dlatego też barwniki Kayacelon React polecane są do równoczesnego zabarwiania wyrobów z włókien mieszanych typu bawełna-poliester. Stosunkowo łatwo udało się dobrać kompozycje barwników reaktywnych i zawieszinowych. Kąpiel barwiąca (krotność 1:10) zawiera od razu wszystkie niezbędne składniki: barwniki, elektrolity i bufor o pH 7,0-7,5. Ze względu na obecne tendencje związane z ochroną środowiska celem pracy było poszukiwanie buforów nie zawierających w swoim składzie fosforanów. Zastosowano sole sodowe kwasów aminoetanosulfonowych, tj.: kwasu morfolino-N-etanosulfonowego MES (wzór 10), kwasu piperydino-N,N'-dietano-2-sulfonowego PIPES (wzór 11) oraz kwasu piperydino-N-2-hydroksyetylo-N'-etanosulfonowego HEPES (wzór 12).



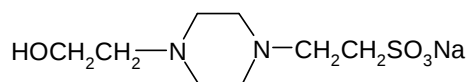
wzór 10

$$\Delta pH/^{\circ}C = -0,011$$



wzór 11

$$\Delta pH/^{\circ}C = -0,0085$$



wzór 12

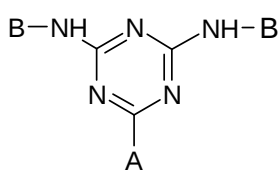
$$\Delta pH/^{\circ}C = -0,014$$

Wraz ze wzrostem temperatury wartość pH ulega korzystnym zmianom w kierunku niższych, bardziej przyjaznych dla barwników zawieszinowych wartości, np. dla związku HEPES: w temp. 20°C wartość pH wynosi 8,12, natomiast w 100°C pH=7,00, a w 130°C pH=6,58.

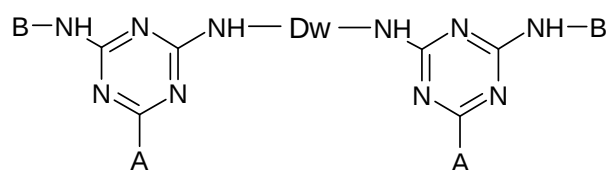
Minimalna ilość związku buforującego w kąpeli farbiarskiej powinna wynosić 2 mole na jedną grupę 3'-karboksypirydynotriazynyłową. Barwniki Kayacelon React można z powodzeniem stosować do barwienia papieru metodą „barwienia w masie”. Do masy celulozowej dodaje się barwnik, a następnie związek poliaminowy, np. PHMG (poliheksametylenoguanidynę). Następuje retencja utworzonej soli na powierzchni włókien celulozowych. W trakcie suszenia wstęgi papieru w temperaturze 110-130°C następuje dodatkowe kowalencyjne wiązanie się barwnika z grupami hydroksylowymi celulozy.

2. Cyjanurowe barwniki bezpośrednie

Barwniki bezpośrednie, ze względu na łatwy sposób stosowania cieszą się nadal dużą popularnością. Grupa barwników bezpośrednich trzydziestu ostatnich lat zmieniła się. Jedną z takich grup znacznie rozwiniętą w ostatnich latach, a jednocześnie szeroko stosowaną są cyjanurowe barwniki bezpośrednie. Pod względem budowy można je podzielić na dwie podgrupy przedstawione wzorami 13 i 14.

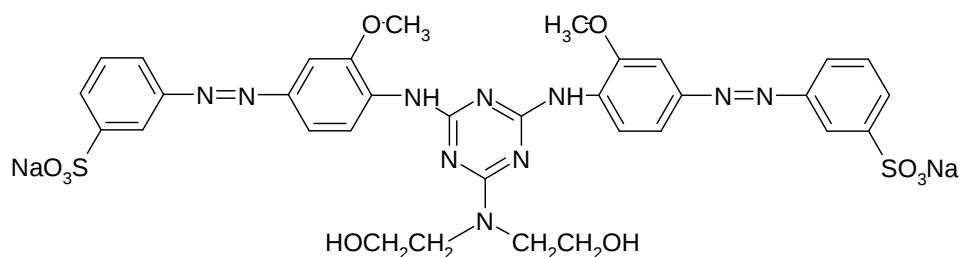


wzór 13



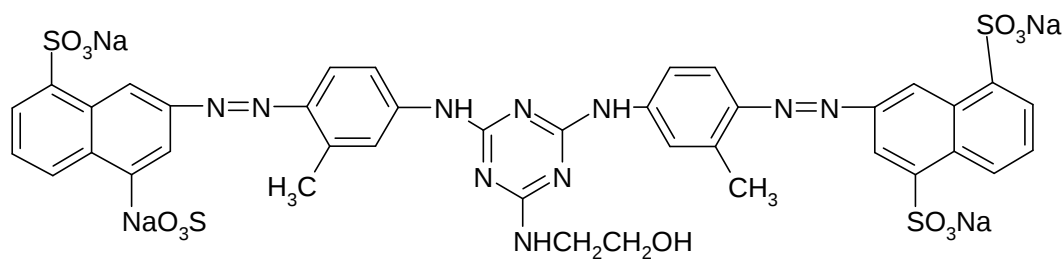
wzór 14

W podgrupie I dwie cząsteczki barwnika są skondensowane z chlorkiem cyjanuru, a trzeci atom chloru jest wymieniany na aminę (moderator) co zmienia w zasadniczy sposób właściwości użytkowe barwników. W podgrupie II cząsteczka barwnika jest kondensowana z chlorkiem cyjanuru, otrzymany barwnik jest kondensowany z diamina, a trzeci atom chloru w chlorku cyjanuru wymieniany jest na aminę (moderator). Jako aminy A stosuje się monoetanolaminę, N,N-dietanolaminę, morfolinę. Przykłady takich barwników:



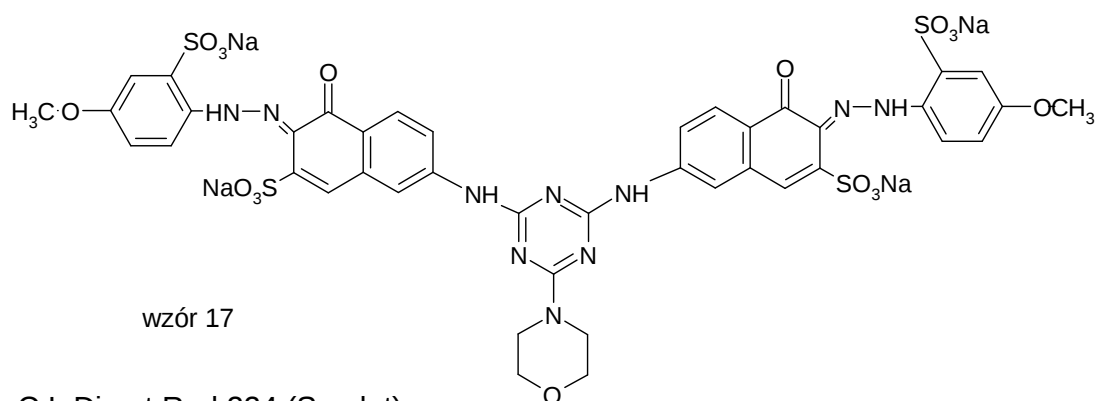
wzór 15

C.I. Direct Yellow 142



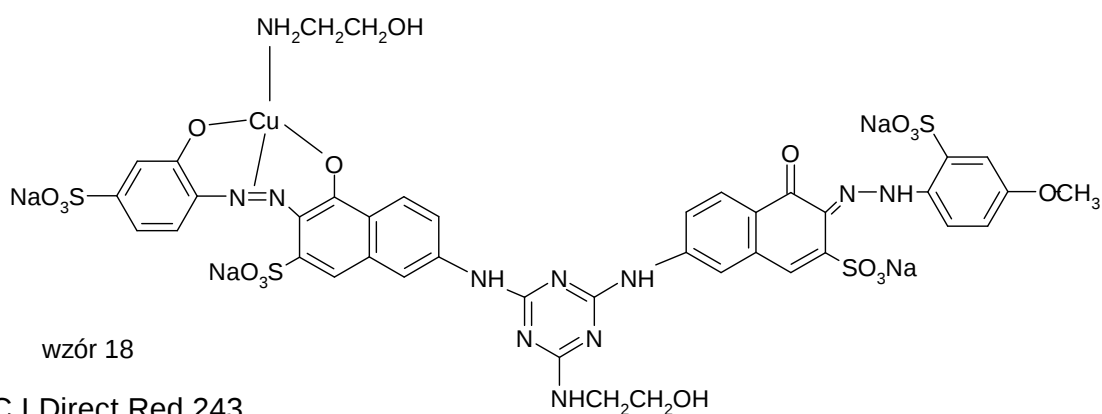
wzór 16

C.I. Direct Yellow 86



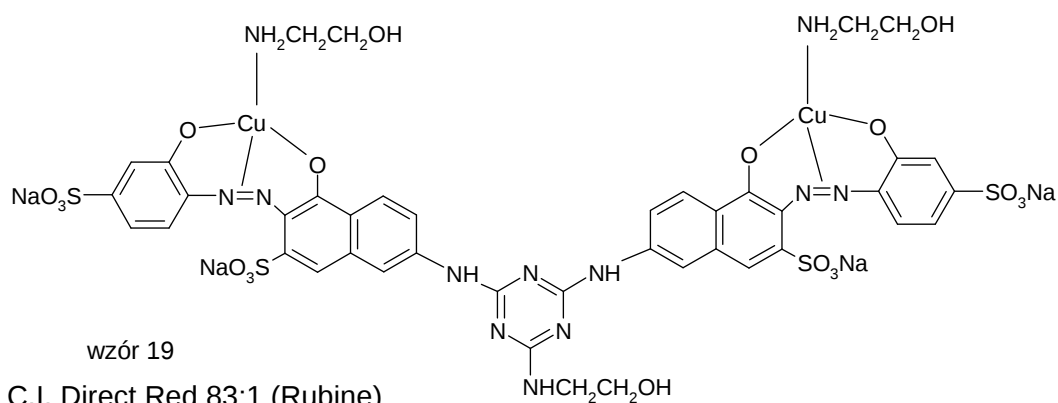
wzór 17

C.I. Direct Red 224 (Scarlet)



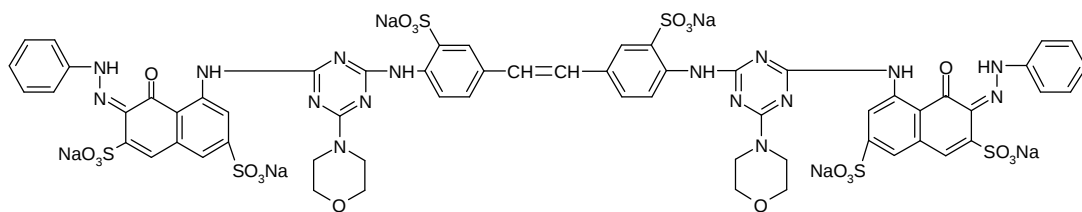
wzór 18

C.I. Direct Red 243



wzór 19

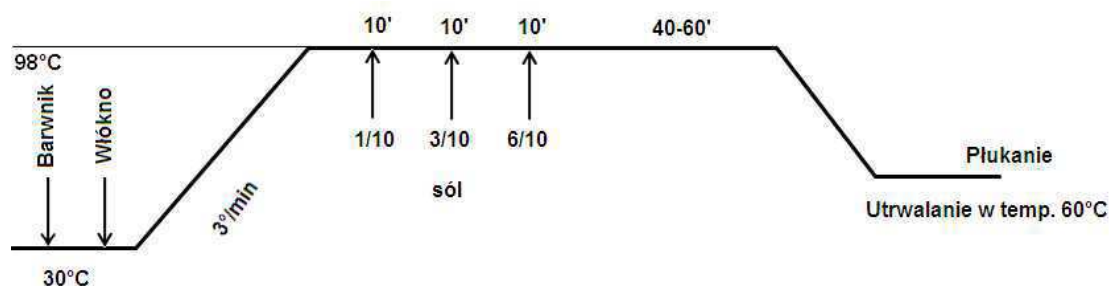
C.I. Direct Red 83:1 (Rubine)



wzór 20

C.I. Direct Red 227 (Rose)

Temperaturowy przebieg procesu barwienia przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Temperaturowy przebieg procesu barwienia. Krotność kąpieli 1:10 ÷ 1:30. Ilość soli 60-80 g/dm³. Ilość węgla sodowego 1 g/dm³.

Dla tej grupy barwników podczas barwienia zalecane jest stopniowe dodawanie soli. Otrzymuje się bardzo równomierne wybarwienia. Po procesie barwienia i płukania barwniki są utrwalane na włóknie w temperaturze 60°C, stosuje się 0,5 – 2 g/ dm³ kationowego środka utrwalającego. Stopnie wyczerpywania wynoszą ponad 90%.

Rozpuszczalność barwników oraz trwałości użytkowe wybarwień zamieszczono w tabeli 1.

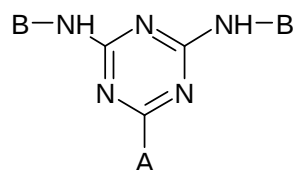
Tabela 1. Rozpuszczalność w wodzie, trwałości użytkowe cyjanurowych barwników bezpośrednich.

Nazwa barwnika	Rozpuszczalność w [g/dm ³] 80°C	Xenotest 1/1	Odporność na pranie w 50°C	Zmiana odcienia po procesie utrwalania
D. Yellow 142	50	5	4 4 5	4-5
D. Yellow 86	80	6-7	4-5 5 5	4
D. Red 224	20	4	5 4-5 5	3-4Y
D. Red 243	100	4	4-5 4 5	4-5
D. Red 83:1	60	6	5 5 5	2-3B
D. Red 227	100	2-3	5 5 5	3-4B

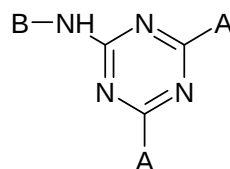
Cyjanurowe barwniki bezpośrednie barwią włókna celulozowe na żywe kolory. Po procesie utrwalania odporności wybarwień na pranie są porównywalne z barwnikami reaktywnymi. Direct Yellow 86 jest podstawowym barwnikiem służącym do barwienia papieru w masie. Stosuje się formę płynną barwnika. Skład płynów: woda, glikol etylenowy, barwnik, trójetanolamina.

3. Cyjanurowe barwniki kwasowe

Ze względu na ograniczoną ilość grup aminowych zawartych we włóknach poliamidowych, do ich barwienia stosuje się monosulfonowe, rzadziej disulfonowe barwniki kwasowe. Powinny one charakteryzować się m. innymi dobrą rozpuszczalnością w wodzie, ilościowym wyczerpywaniem z kąpeli farbiarskiej, dużą odpornością na działanie czynników mokrych oraz czystą i żywą barwą. Zsyntetyzowano grupę azowych i antrachinonowych barwników mono-, disulfonowych przedstawionych wzorami ogólnymi:

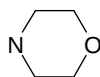


wzór 21



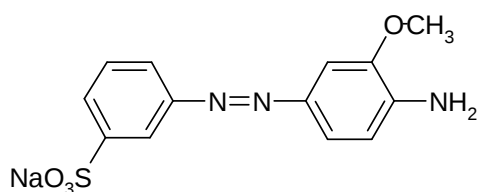
wzór 22

gdzie: A = $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$,

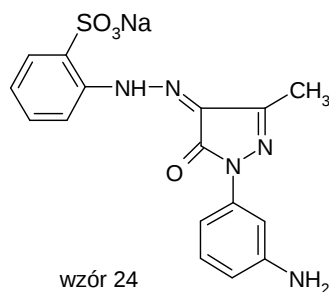


B – barwniki zawierające układy chromoforowi odporne na działanie światła.

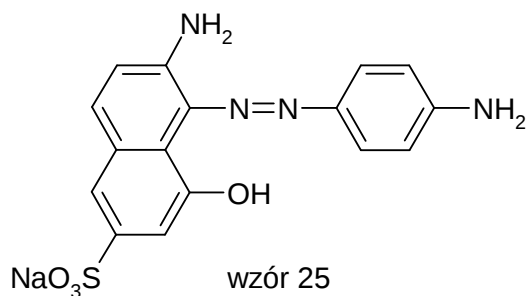
Wybrane układy chromoforowe:



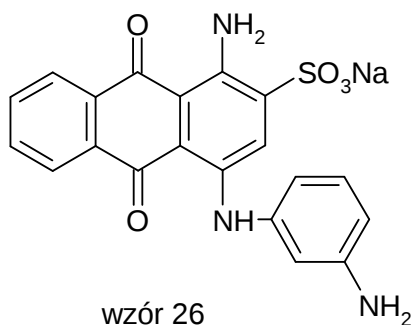
wzór 23



wzór 24

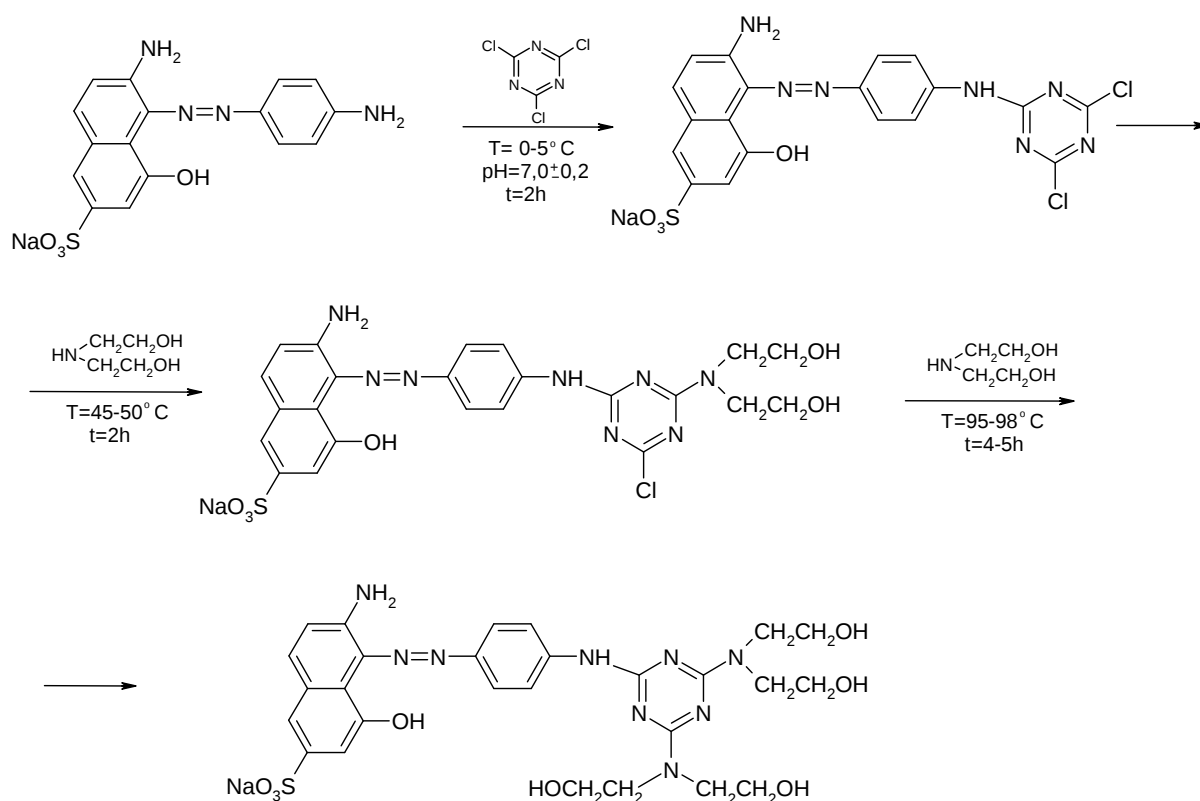


wzór 25



wzór 26

Przykład syntezy barwnika przedstawionego wzorem ogólnym 22:



Budowę kilku otrzymanych barwników przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Budowa otrzymanych barwników (wzór 21 i 22).

Symbol barwnika	Wzór ogólny barwnika	Wzór układu chromoforowego	Amina A	Barwa
B-1	21	23		żółcień
B-2	22	23		żółcień
B-3	21	24	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	żółcień
B-4	22	24	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	żółcień
B-5	21	25	$\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	czerwień
B-6	22	25	$\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	czerwień
B-7	21	26	$\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	błękit
B-8	22	26	$\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	błękit

Czystość otrzymanych związków oznaczona metodą HPLC wynosiła 75-85%. Mimo dużych mas cząsteczkowych barwniki nie wytrącają się w kapielach kwaśnych. Wybarwienia na włóknach

poliamidowych charakteryzują się dużą żywością i intensywnością barwy. Właściwości spektrofotometryczne barwników zamieszczono w tabeli 3.

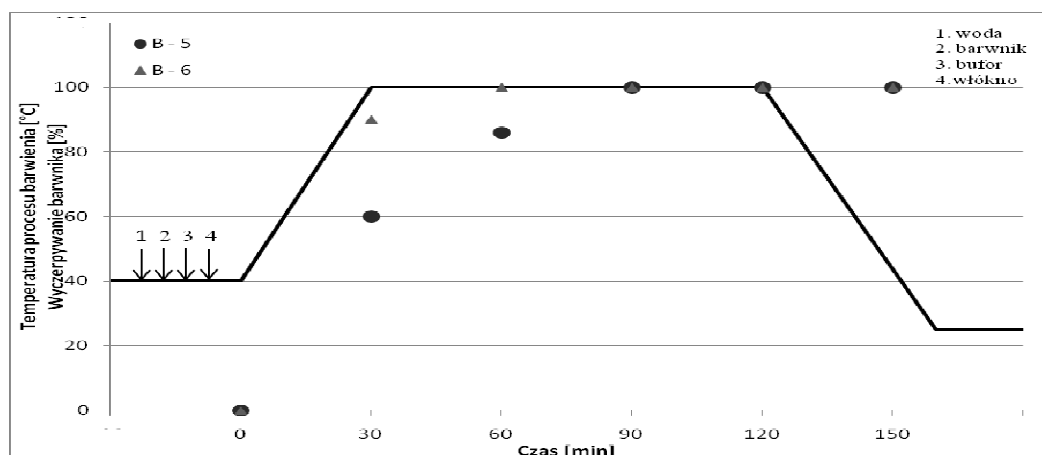
Tabela 3. Właściwości spektrofotometryczne barwników.

Symbol barwnika	Właściwości spektrofotometryczne			
	Woda		50%-wy etanol	
	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\epsilon_{\max}$ [dm ³ /mol·cm]	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\epsilon_{\max}$ [dm ³ /mol·cm]
B-1	400,2	40400	402,4	42600
B-2	401,3	21000	402,4	21500
B-3	404,3	41200	407,2	43000
B-4	404,3	21500	407,5	21600
B-5	497,7	23500	505,8	31900
B-6	498,8	17900	505,8	19100
B-7	619,5	14800	607,5 638,5	19650 19850
B-8	620,9	13900	608,5 638,4	16500 16800

Jak wynika z danych zawartych w tabeli 3, obydwa barwniki pochodne tego samego układu chromoformowego posiadają bardzo zbliżone wartości $\lambda_{\max}$.

Barwniki o podwojonym układzie chromoformowym charakteryzują się w większości przypadków dwukrotnie wyższą absorbancją molową. Niektóre z wymienionych barwników, głównie pochodne antrachinonu, agregują w wodzie, przy czym większą tendencją do agregacji charakteryzują się barwniki o podwojonym układzie chromoformowym.

Otrzymanymi barwnikami wykonano wybarwienia wyznaczając krzywe sorpcji oraz stopnie wyczerpywania barwników z kąpeli. Temperaturowy przebieg procesów barwienia oraz krzywe sorpcji barwników pochodnych kwasu 7-amino-1-hidroksynaftaleno-3-sulfonowego przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 3. Temperaturowy przebieg procesu barwienia włókien poliamidowych. Krzywe sorpcji barwników B-5 i B-6 z kąpeli o pH 5,0 (krotność kąpeli 1:20).

Współczynniki wyczerpywania barwników z kąpieli w zależności od pH przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Współczynniki wyczerpywania barwnika na włókno poliamidowe z kąpieli w zależności od pH.

Symbol barwnika	Współczynnik wyczerpywania barwnika z kąpieli na włókno poliamidowe w zależności od pH [%]		
	pH 4	pH 5	pH 6
B-1	98,4	97,6	92,7
B-2	97,6	95,6	88,9
B-3	97,6	97,4	96,2
B-4	96,9	93,9	86,7
B-5	99,4	98,9	97,8
B-6	99,6	98,6	93,6
B-7	99,2	99,0	97,6
B-8	99,2	98,4	93,9

Jak wynika z krzywych sorpcji przedstawionych na rysunku 3 barwniki z podwojonym układem chromoforowym, a jednocześnie disulfonowe znacznie wolniej są wyczerpywane przez włókna poliamidowe w porównaniu do barwników z jednym układem chromoforowym (monosulfonowych). Barwniki z podwojonym układem wymagają dłuższego czasu barwienia. Barwniki z jednym układem chromoforowym można przypisywać do barwników klasy „Fast acid dyes”, co oznacza szybkie wyciąganie z kąpieli zawierającej bufor octanowy z jednoczesnym bardzo dobrym wyrównywaniem na włóknach poliamidowych. Dobre wyrównanie wybarwień barwników z dwoma układami chromoforowym osiąga się po przedłużeniu czasu barwienia. W obydwu przypadkach osiąga się żywe, intensywne wybarwienia.

Do otrzymanych barwników określono odporności użytkowe na: wodę PN-EN ISO 105- C04: 1997, pot kwaśny i alkaliczny PN-EN ISO105- E04: 1999, tarcie PN-EN ISO 105-X12: 2005 oraz światło PN-EN ISO 105- B02: 2002. Uzyskane wyniki zestawiono w tabeli 5.

Tabela 5. Odporności użytkowe wybarwień.

Symbol barwnika	Woda			Pot alkaliczny			Pot kwaśny			Pranie 40°C			Xenotest	
	1*	2*	3*	1*	2*	3*	1*	2*	3*	1*	2*	3*	1/3	1/1
B-1	5	5	5	5	4-5	5	5	4-5	5	5	4-5	5	5-6	6
B-2	5	4	4-5	5	4	4-5	5	4	4-5	5	4	4-5	5-6	6
B-3	5	5	5	5	4-5	5	5	4-5	5	5	4-5	5	4-5	5
B-4	5	4	4-5	5	4	4-5	5	4	4-5	5	4-5	5	4-5	5
B-5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5-6	6
B-6	5	4-5	5	5	4	5	5	4-5	5	5	4-5	5	5-6	6
B-7	5	5	5	5	4-5	5	5	5	5	5	4-5	5	5-6	6
B-8	5	5	5	5	4-5	5	5	4-5	5	5	4-5	5	5-6	6

1* - zmiana odcienia wybarwionej tkaniny poliamidowej.

2*,3* - zabrudzenie tkanin towarzyszących poliamidowej i wełnianej

Barwniki z podwojonym układem chromoforowym (wzór 21) charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami użytkowymi wybarwień. Nieznacznie tylko mniejszymi odpornościami na działanie czynników mokrych charakteryzują się barwniki z jednym układem chromoforowym. Płaski układ 2,4,6-triamino-1,3,5-triazynowy stwarza możliwość oddziaływań pomiędzy nim a włóknem (wiązania wodorowe, Van der Waalsa, hydrofobowe) podwyższając odporności mokre wybarwień. Barwniki z pojedynczym układem chromoforowym mogą być również stosowane do barwienia wełny. Kompozycje barwników bezpośrednich i kwasowych mogą być stosowane do barwienia mieszanek włókna celulozowe-włókna wełniane, włókna celulozowe-włókna poliamidowe. Kompozycje barwników kwasowych o podwójnym i pojedynczym układzie chromoforowym z powodzeniem można zastosować do barwienia skóry.

Podsumowanie

2,4,6-trichloro-1,3,5-triazyna jest czynnikiem acylującym szeroko wykorzystywanym w syntezie różnych klas barwników w celu ich ureaktywnienia, podwojenia cząsteczki związku, bądź modyfikacji ich właściwości aplikacyjno-użytkowych. Reakcje acylowania kwasów aryloaminosulfonowych przeprowadza się w środowisku wodnym. Odpowiednio kontrolując temperaturę i pH środowiska można podstawić 1,2 lub 3 atomy chloru zmieniając lub modyfikując w ten sposób właściwości fizyko-chemiczne produktu końcowego. W oparciu o 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazynę można otrzymać tanie, proste syntetycznie związki służące do barwienia włókien naturalnych (bawełna i wełna) oraz syntetycznych (poliamid).

Literatura

1. K. Hunger, Industrial Dyes, chemistry, properties, applications, Wiley-VCH, 2003
2. H. Zollinger, Color chemistry, synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments, Wiley-VCH, 2003
3. W. Czajkowski, K. Blus, Jednoetapowy, jednokąpielowy sposób barwienia wyrobów z włókien mieszanych poliestrowo-celulozowych kompozycjami barwników zawieszinowych i barwników reaktywnych pochodnych 3-karboksypirydynotriazyny, Zgł. Pat. P-387 433, 2007
4. W. Czajkowski, J. Paluszkiewicz, Barwniki reaktywne do barwienia włókien celulozowych w środowisku obojętnym, Przem. Chem. 2004, 83(8), 374
5. K. Blus, Zmodyfikowane barwniki cyjanurowe, Przem. Chem. 2003, 82(8-9), 601
6. W. Czajkowski, Nowoczesne barwniki dla włókiennictwa, Monografie Politechnika Łódzka, 2006

Certyfikacja wyrobów - działalność Zakładu Certyfikacji Wyrobów Textil - Cert

Textile Products Certification – activities of Textil - Cert Certification Unit

Streszczenie

Certyfikacja wyrobów, zgodnie z definicją, jest potwierdzeniem spełnienia określonych wymagań. Mogą to być wymagania prawne, wymagania odbiorców oraz wymagania jednostek certyfikujących. Zakład Certyfikacji Textil-Cert prowadzi certyfikację surowców włókienniczych, półproduktów i wyrobów gotowych zarówno w zakresie obowiązkowym jak i dobrowolnym. Podstawowymi obszarami działalności Zakładu Certyfikacji Textil-Cert jest certyfikacja w ramach systemu oceny zgodności (na podstawie posiadanej notyfikacji), certyfikacja zgodności i certyfikacja dobrowolna upoważniająca do oznakowania wyrobu znakami (m.in. „Bezpieczny dla niemowląt”, „Bezpieczny dla dziecka”, „Przyjazny dla człowieka”, „Oeko-Tex Standard 100”). Ten rodzaj certyfikatów wykorzystywany jest przede wszystkim w celach marketingowych. W referacie zostanie omówiona rola i zadania certyfikacji wyrobów w obecnym systemie prawnym, znaczenie certyfikatów dla klienta i producenta oraz działalność certyfikacyjna prowadzona przez Zakład Certyfikacji Textil-Cert.

Abstract

Textile products certification, according to the definition, confirms compliance with the specified requirements: legal, recipients requirements or requirements of certification units. Textil-Cert Certification Unit provides certification services of textile raw materials, textile semi-products and end-products within obligatory as well as voluntary system. The main area of Textil-Cert Certification Unit activity is certification of compliance – EC type of examination (based on IW notification), certification of compliance – CE type examination and voluntary certification allowing to mark textile products with special labels (e.g. Safe for Infants, Safe for Children, Friendly for Human, Oeko-tex Standard 100). This type of certification is applied mainly for marketing purposes. The paper will discuss the role and the tasks of product certification within existing law system, the significance of certificates for clients and producers of textiles and also the certification activities of Textil-Cert Certification Unit.

Certyfikacja jest wystawieniem przez stronę trzecią oświadczenia opartego na decyzji poprzedzonej przeglądem, że spełnienie wyspecyfikowanych wymagań zostało wykazane. Tyle definicja (na podstawie normy EN ISO/IEC 17000). W praktyce oznacza to, że niezależna jednostka certyfikująca (strona trzecia), w trakcie procesu certyfikacji sprawdza (dokonuje przeglądu) czy wyroby lub usługi spełniają wymagania określone np. w normach, przepisach prawnych (wyspecyfikowanych wymaganiach). W przypadku spełnienia tych wymagań wydawany jest odpowiedni certyfikat (oświadczenie). Jednym z ważniejszych pytań jakie zadają zainteresowani certyfikacją i certyfikatami, jest pytanie do czego służą certyfikaty, w jaki sposób można je wykorzystać, a przede wszystkim czy są one konieczne?

Certyfikacja obowiązkowa i dobrowolna

Obecnie na całym świecie obrót towarami uwarunkowany jest koniecznością spełnienia szeregu wymagań. Wymagania te dotyczą przede wszystkim bezpieczeństwa, ochrony zdrowia użytkowników, ochrony środowiska i są sformułowane w wielu przepisach prawnych lub przywołanych normach. Spełnienie wymagań prawnych jest obowiązkowe i niejednokrotnie stanowi warunek wprowadzenia wyrobu na rynek.

Oddzielną grupą wymagań są wymagania odbiorców określające dodatkowe właściwości użytkowe lub bezpieczeństwa. Potwierdzenie, że wymagania prawne lub wymagania odbiorcy są spełnione, może nastąpić poprzez uzyskanie certyfikatu wydanego przez niezależną jednostkę certyfikującą. W niektórych przypadkach uzyskanie odpowiedniego certyfikatu jest obowiązkowe.

Wyroby włókiennicze mają zastosowanie w bardzo wielu dziedzinach przemysłu. Dlatego, w zależności od przeznaczenia wyrobu mają zastosowanie różne przepisy prawne zawierające wymagania. W tabeli 1. przytoczone zostały obszary zastosowania tekstyliów i odpowiadające im wymagania.

Tabela 1. Obszary zastosowania tekstyliów i odpowiadające im wymagania.

Rodzaj wyrobów	Przepisy prawne	Oznakowanie	Certyfikat	Najważniejsze cechy podlegające ocenie
Budownictwo				
Wykładziny podłogowe	dyrektywa 89/106/EWG	CE	wymagany dla wyrobu (przy systemie zgodności 1)	trudnozapalność
Tapety, okleiny tekstylne				
Geotekstylia			wymagany dla zakładowej kontroli jakości (system zgodności 2+)	właściwości fizyko-mechaniczne, odporność na degradację
Elementy wyposażenia wnętrz (zasłony, firanki, elementy tapicerowane)	Prawo budowlane	---	dobrowolny	trudnozapalność
Środki komunikacji				
Wykładziny, elementy wyposażenia (zasłony, tapicerka)	odrębne przepisy prawne dla statków, pojazdów samochodowych, samolotów, kolejnictwa	---	dobrowolny	trudnozapalność
Zabawki				
Zabawki tekstylne	dyrektywa 2009/48/WE	CE	wymagany w niektórych przypadkach	trudnozapalność, zawartość substancji szkodliwych, właściwości mechaniczne
Wyroby medyczne				
Wyroby medyczne wykonane z materiałów włókienniczych lub technika włókiennicza, np. opatrunki, obłożenia medyczne, plastry, nici chirurgiczne	dyrektywa 93/42/EEC zmieniona dyrektywą 2007/47/WE	CE	wymagany dla wyrobów klasy wyższej niż I	biogodność czystość mikrobiologiczna, bezpieczeństwo użytkowania, skuteczność sterylizacji, zawartość substancji szkodliwych

<i>Środki ochrony indywidualnej</i>				
Odzież ochronna	dyrektywa 89/686/EEC	CE	wymagany dla odzieży ochronnej kategorii II i III	trudnozapalność, właściwości fizyko-mechaniczne, użytkowe, zawartość substancji szkodliwych

1. Wyroby budowlane i tekstylia stosowane w budownictwie

Zgodnie z definicją zawartą w Dyrektywie Rady nr 89/106/EEG z dnia 21 grudnia 1988 r. w sprawie zbliżenia przepisów prawnych i administracyjnych państw członkowskich dotyczących wyrobów budowlanych (wdrożonej do ustawodawstwa polskiego Ustawą z dnia 16.04.2004r. o wyrobach budowlanych Dz.U. z 2004 r. Nr 92, poz. 881 z późn. zm.) wyrobami budowlanymi są m.in. wykładziny podłogowe, tekstylne tapety i okleiny ścienne oraz geotekstylia. Wymagania dla tych wyrobów oraz system oceny zgodności są zawarte w normach zharmonizowanych. Podstawowe wymagania dla wykładzin podłogowych (norma EN 14041) i tapet (norma EN 15102) dotyczą właściwości trudno zapalnych, a producenci powinni m.in. uzyskać certyfikat zgodności wyrobu WE potwierdzający, że wyroby spełniają wymagania zawarte w w/w normach.

Dla innych wyrobów, które nie są wyrobami budowlanymi, ale są ważnymi elementami wyposażenia wnętrz użyteczności publicznej (np. zasłony, firanki, meble tapicerowane), określono wymagania dotyczące przede wszystkim trudno zapalności. Wymagania te są zawarte w Rozporządzeniu Ministra Infrastruktury z dnia 12.04.2002 w sprawie warunków technicznych jakim powinny odpowiadać budynki i ich usytuowanie - Dz. U. Nr 75, poz. 690 z późniejszymi zmianami) i przywołanych w nim normach. Nie jest konieczne uzyskanie certyfikatu dla tych wyrobów, ale producenci mogą je uzyskać w trybie dobrowolnym.

2. Środki ochrony indywidualnej

Odzież ochronna i rękawice, będące środkami ochrony indywidualnej, są kolejną grupą wyrobów objętych dyrektywami nowego podejścia. Wymagania zasadnicze i system oceny zawarte są w Dyrektywie Rady 89/686/EEG z dnia 21.12.1989 r. w sprawie zbliżenia ustawodawstw Państw Członkowskich odnoszących się do środków ochrony osobistej, która przywołuje szereg norm zharmonizowanych. Dyrektywa 89/686/EEG została wdrożona do ustawodawstwa polskiego Rozporządzeniem Ministra Gospodarki z 21.12.2005 r. w sprawie zasadniczych wymagań dla środków ochrony indywidualnej (Dz.U. z 2005 r. nr 259, poz. 2173 z późn. zm.).

Spełnienie wymagań zawartych w normach zharmonizowanych jest domniemaniem spełnienia wymagań zasadniczych dyrektywy. Oprócz norm zharmonizowanych dla poszczególnych rodzajów ochrony (np. odzież chroniąca przed czynnikami gorącymi – EN ISO 11612, odzież dla strażaków – EN 469, odzież ostrzegawcza – EN 471) wszystkie wyroby muszą spełniać wymagania normy EN 340, która odnosi się m.in. do wymagań zdrowotnych i ergonomicznych, w tym nieszkodliwości, konstrukcji, komfortu.

Dla poszczególnych rodzajów odzieży, w zależności od rodzaju zagrożenia i poziomu bezpieczeństwa, określana jest kategoria środka ochrony indywidualnej. W przypadku kategorii II i III wymagane jest, aby przed wprowadzeniem wyrobu na rynek producent uzyskał certyfikat oceny typu WE, który mogą wydać jednostki notyfikowane po przeprowadzeniu oceny typu.

3. Zabawki

Wymagania zasadnicze i tryb oceny zgodności zabawek określony został w dyrektywie Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/48/WE z dnia 18.06.2009 r. w sprawie bezpieczeństwa zabawek (wdrożonej do ustawodawstwa polskiego Rozporządzeniem Ministra Gospodarki z dnia 5 .04. 2011 r. w sprawie zasadniczych wymagań dla zabawek – Dz. u. 83, poz. 454). Wskazano

trzy podstawowe obszary związane z bezpieczeństwem zabawek: w zakresie właściwości fizycznych i mechanicznych, palności, właściwości chemicznych. Zamieszczono również wymagania w zakresie właściwości elektrycznych, higieny i radioaktywności. Normami zharmonizowanymi z dyrektywą jest seria norm EN 71. Dyrektywa nie przewiduje konieczności uzyskania certyfikatu oceny typu WE, gdy zabawka jest wyprodukowana zgodnie z wymaganiami norm zharmonizowanych. W przeciwnym przypadku lub gdy producent uważa, że charakter, projekt, konstrukcja lub zastosowanie zabawki wymagają weryfikacji przez jednostkę notyfikowaną, zabawki poddaje się ocenie zakończonej wydaniem certyfikatu oceny typu WE.

Skorzystanie z pomocy jednostki notyfikowanej jest bardzo często wskazane przy ocenie właściwości chemicznych zabawek. Norma zharmonizowana EN 71-3 odnosi się tylko do wymagań dotyczących migracji pierwiastków, natomiast dyrektywa nakłada również inne wymagania m.in. wynikające z Rozporządzeń Unii Europejskiej dotyczących niektórych kategorii produktów lub ograniczeń stosowania niektórych substancji i mieszanin, w szczególności zawartych w załączniku XVII "Ograniczenia dotyczące produkcji, wprowadzania do obrotu i stosowania niektórych niebezpiecznych substancji, mieszanin i wyrobów" do rozporządzenia (WE) nr 1907/2006 z dnia 18 grudnia 2006 r. w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH). Aby potwierdzić spełnienie w/w wymagań konieczne jest przeprowadzenie analizy materiałów stosowanych w produkcji i wykonania szeregu badań analitycznych w szerszym zakresie niż norma EN 71-3.

4. Wyroby medyczne

Wymagania dla wyrobów medycznych są zawarte w dyrektywie Rady 93/42/EWG z dnia 14.06.1993r. dotyczącej wyrobów medycznych (ze zmianami) wdrożonej do ustawodawstwa polskiego Ustawą o wyrobach medycznych z dn. 20.05.2010r. (Dz.U. nr 107 poz. 679) i Rozporządzeniami Ministra Zdrowia.

Normami zharmonizowanymi są m.in. normy dla opatrunków (EN 13726), fartuchów i obłożeń chirurgicznych (EN 13795), masek chirurgicznych (EN 14683).

W zależności od złożoności wyrobu, przeznaczenia, zastosowania, określono różne klasy wyrobów.

Nieinwazyjne wyroby medyczne wykonane z materiałów tekstylnych (kompresy, fartuchy, obłożenia chirurgiczne) w dużej części są wyrobami klasy I i oceny zgodności dokonuje wytwórca we własnym zakresie (bez udziału jednostki notyfikowanej).

W przypadku, gdy wyrób jest przeznaczony np. do kontaktu z uszkodzoną skórą lub gdy zawiera substancje lecznicze lub wymaga sterylizacji w ocenie zgodności konieczny jest udział jednostki notyfikowanej. W zależności od klasy wyrobu stosowana jest odpowiednia ścieżka oceny i jednostka notyfikowana może wydać np. certyfikat badania typu WE, certyfikat WE dla systemów zapewnienia jakości, certyfikat weryfikacji WE.

W procesie oceny typu /ocenie zgodności wyrobów mogą być wykorzystane badania i/lub certyfikaty materiałów /surowców, z których są one wykonane. Producenci materiałów /surowców (np. tkanin, dzianin, włóknin, dodatków) bardzo często starają się o potwierdzenie, że ich materiały spełniają wymagania zawarte w normach, w tym w normach zharmonizowanych. Mimo, iż nie jest to obowiązkowe, uzyskanie certyfikatu zgodności pozwala na ograniczenie ilości badań jakie musi wykonać producent wyrobu gotowego, co ma bezpośrednie przełożenie na skrócenie czasu i zmniejszenie kosztów związanych z certyfikacją wyrobów.

Zupełnie inną grupą wymagań są wymagania wynikające z przepisów nie dotyczących bezpośrednio wyrobów. Takim przepisem jest Rozporządzenie Nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18.12.06 r. w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH).

Mimo, że Rozporządzenie REACH nie odnosi się bezpośrednio do wyrobów włókienniczych, zawiera wymagania dotyczące stosowania lub zawartości środków i substancji chemicznych w wyrobach.

Z punktu widzenia producentów tekstyliów najważniejszy jest załącznik XVII Rozporządzenia REACH. Analiza Załącznika XVII pozwala wskazać szereg związków i substancji, których stosowanie do produkcji wyrobów tekstylnych jest zabronione lub ich zawartość nie może przekraczać określonych wartości.

Dotyczy to m.in.:

- barwników azowych, które w warunkach redukcyjnych mogą odszczepiać aminy aromatyczne,
- związków uodparniających na zapalenie (TRIS, TEPA, PBB, PCB, PCT),
- włókna azbestu,
- metali ciężkich (kadm, ołów, rtęć, arsen, chrom),
- pentachlorofenolu,
- związków cynoorganicznych,
- niklu (dot. akcesoriów mających kontakt ze skórą),
- ftalanów (dot. zabawek),
- nonylofenol, oksyetylenowanego nonylofenolu.

Obowiązkiem wprowadzającego wyrób jest zapewnienie, że wyroby są bezpieczne, tzn. nie zawierają substancji niebezpiecznych dla zdrowia i życia człowieka. Bardzo często producenci tekstyliów zastanawiają się w jaki sposób „spełnić wymagania REACH-a?”.

Rozporządzenie REACH nie wymaga uzyskania żadnego certyfikatu „dopuszczającego” gotowy wyrób do obrotu, jednakże jedną z metod potwierdzenia spełnienia w/w wymagania jest uzyskanie dobrowolnego certyfikatu wydanego przez jednostkę niezależną w oparciu o opracowane kryteria. Przykładem takich certyfikatów są certyfikat wydawane przez Zakład Certyfikacji Textil-Cert Instytutu Włókiennictwa:

- Bezpieczny dla niemowląt,
- Bezpieczny dla dziecka,
- Przyjazny dla człowieka,
- Oeko-Tex Standard 100.

Wszystkie w/w certyfikaty uwzględniają wymagania zawarte w Rozporządzeniu REACH, a także zawierają inne kryteria, istotne z punktu widzenia użytkownika, np. pH wyrobu, zawartość formaldehydu, zawartość pestycydów, odporności wybarwień.

Proces certyfikacji

Podstawą procesu certyfikacji są normy i/lub kryteria. Kryteria opracowane są przez jednostki certyfikujące w oparciu o wymagania stawiane tekstyliom np. w zakresie jakości czy bezpieczeństwa ich użytkowania.

Elementami systemu certyfikacji wyrobów są:

- pobranie próbek do badań,
- ocena procesu produkcji,
- badania wyrobu,
- przeprowadzenie oceny (ocena raportów z badań i/lub raportów z kontroli),
- podjęcie decyzji o udzieleniu certyfikatu,
- udzielenie zezwolenia na posługiwanie się znakiem (opcjonalnie).

W trakcie ważności certyfikatu może być prowadzony nadzór na wydanym certyfikatem, który obejmuje:

- pobranie próbek do badań,
- ocenę procesu produkcji,

- badania wyrobu,
- ocenę prawidłowości posługiwania się certyfikatem.

Które z ww. elementów mają zastosowanie zależy od przyjętego systemu certyfikacji.

Certyfikacja upoważniająca do oznaczania wyrobu znakiem

Jest to szczególny rodzaj certyfikacji. O ile głównym zadaniem certyfikacji obowiązkowej jest potwierdzenie spełnienia wymagań prawnych, to certyfikacja upoważniająca do oznaczania wyrobu znakiem jest certyfikacją dobrowolną i potwierdza spełnienie wymagań określonych w kryteriach opracowanych przez jednostki certyfikujące.

Kryteria mogą odnosić się do różnych cech, uwzględniać różne wymagania, np. użytkowe, jakościowe, ekologiczne. Jednakże każdorazowo powinny być uwzględnione wymagania prawne dotyczące wyrobu i jego przeznaczenia. Ten rodzaj certyfikatu ma również charakter marketingowy. Umieszczenie znaku na wyrobie informuje odbiorcę m.in. o tym, że wyrób został przebadany przez niezależną jednostkę, która wydając certyfikat poświadcza spełnienie wymagań.

Działalność certyfikacyjna Zakładu Certyfikacji Textil-Cert

Zakład Certyfikacji Textil-Cert działający w Instytucie Włókiennictwa jest jednostką certyfikującą wyroby i usługi zarówno w obszarze obowiązkowym jak i dobrowolnym.

Certyfikacja w obszarze obowiązkowym obejmuje certyfikację zgodności z wymaganiami dyrektyw:

- odzieży ochronnej (dyrektywa 89/686/EEC)
- zabawek z materiałów włókienniczych i skóry (dyrektywa 2009/48/WE)
- wyrobów medycznych (93/42/EEC zmieniona dyrektywą 2007/47/WE)

Działalność certyfikacyjna w tym obszarze jest prowadzona na podstawie posiadanej notyfikacji (nr 1435)

Certyfikacja dobrowolna obejmuje:

- wyroby włókiennicze (m.in. włókna, przędze, tkaniny, dzianiny i włókniny),
- bieliznę i odzież,
- włókiennicze i elastyczne pokrycia podłogowe,
- zabawki z materiałów włókienniczych,
- elementy tapicerowane,
- odzież ochronną i roboczą,
- wyroby do użytku medycznego i higienicznego,
- usługi w zakresie wykończania i konserwacji wyrobów włókienniczych.

Zakład Certyfikacji udziela certyfikatów zgodności z wymaganiami norm krajowych, europejskich, międzynarodowych, dyrektyw Unii Europejskiej, przepisów prawnych oraz certyfikatów uprawniających do oznaczania znakami:

- Bezpieczny dla dziecka,
- Bezpieczny dla niemowląt,
- Przyjazny dla człowieka,
- Eko-znak,
- Bezpieczeństwa „B”,
- Jakości „Q”.

Kompetencje Zakładu Certyfikacji Textil-Cert do certyfikacji wyrobów zostały potwierdzone przez Polskie Centrum Akredytacji (Certyfikat Akredytacji nr AC 017) oraz Komisję Europejską w odniesieniu do notyfikacji.

Oprócz w/w certyfikacji ujętej w zakresie akredytacji AC017 i notyfikacji (nr 1435) prowadzona jest również certyfikacja na znak Oeko-Tex Standard 100.

Instytut Włókiennictwa jest członkiem Stowarzyszenia Oeko-Tex. Od 01.05.2010r. w ramach posiadanych uprawnień Zakład Certyfikacji prowadzi procesy certyfikacji wyrobów włókienniczych i wydaje certyfikaty upoważniające do oznakowania wyrobów etykietami Oeko-Tex Standard 100. W tym zakresie działalność prowadzona jest zgodnie z procedurami Stowarzyszenia Oeko-Tex. Zakład Certyfikacji ściśle współpracuje z Laboratorium Badań Ekologii Wyrobów i Środowiska IW.

Znaki Bezpieczny dla dziecka, Bezpieczny dla niemowląt, Przyjazny dla człowieka, Oeko-Tex® Standard 100 są znakami ekologicznymi potwierdzającymi, że wyrób nie zawiera substancji szkodliwych dla zdrowia człowieka. W kryteriach stosowanych do certyfikacji uwzględniono m.in. przepisy wynikające z Rozporządzenia REACH.

Certyfikacja na Eko-znak jest prowadzona na mocy porozumienia z PCBC i stanowi krajowy odpowiednik europejskiego certyfikatu Eco-label.

Znaki Jakości „Q” i Bezpieczeństwa „B” uwzględniają wymagania użytkowe, jakościowe, bezpieczeństwa użytkowania dla różnych rodzajów wyrobów. W chwili obecnej Zakład Certyfikacji Textil-Cert posiada opracowane kryteria na znak Jakości „Q” dla ręczników frotte, dzianin typu polar.

Znaki przyznawane przez Zakład Certyfikacji Textil-Cert są rozpoznawalne na rynku Polskim i za granicą. Niejednokrotnie posiadanie znaku jest warunkiem jaki jest stawiany producentowi przez jego odbiorcę.

Ponadto Zakład Certyfikacji Textil-Cert prowadzi certyfikację zgodności potwierdzającą właściwości trudnozapalne wykładzin podłogowych, nici, układów tapicerskich, tekstyliów przeznaczonych na elementy wyposażenia wnętrza.

W okresie ostatnich czterech lat klientami Zakładu Certyfikacji Textil-Cert byli producenci, importerzy oraz eksporterzy różnego rodzaju wyrobów. Na podstawie ilości wydanych certyfikatów można wyróżnić trzy najważniejsze rodzaje certyfikacji prowadzonej przez Zakład Certyfikacji Textil-Cert. Jest to certyfikacja odzieży ochronnej, certyfikacja Oeko-Tex® Standard 100, certyfikacja na znak Bezpieczny dla dziecka, Bezpieczny dla niemowląt, Przyjazny dla człowieka. W tabeli 2 zamieszczono wykaz ilości certyfikatów wydanych w ciągu ostatnich 4 lat.

Tabela 2. Ilość certyfikatów udzielonych przez Zakład Certyfikacji Textil-Cert w latach 2008-2011 roku (w układzie rodzajowym).

Certyfikat	Nazwa	2008	2009	2010	2011
	Certyfikat uprawniający do oznaczania znakiem Oeko-Tex Standard 100	76	65	76	77
	Certyfikat uprawniający do oznaczania znakiem „Bezpieczny dla niemowląt”	7	2	3	7
	Certyfikat uprawniający do oznaczania znakiem „Bezpieczny dla dziecka”	23	23	27	15
	Certyfikat uprawniający do oznaczania znakiem „Przyjazny dla człowieka”	18	15	17	15

	Certyfikat uprawniający do oznaczania znakiem Jakości „Q”	3	1	0	2
	Certyfikat uprawniający do oznaczania znakiem ekologicznym „Eko-znak”		16	0	0
	Certyfikat Zgodności	56	53	34	37
	Certyfikat WE Dyrektywa 93/42/EWG Wyroby Medyczne	8	4	5	4
	Certyfikat WE Dyrektywa 89/686/EWG Środki ochrony indywidualnej	41	57	34	70
	Razem	240	238	196	227

Podsumowanie

Różnorodność zastosowania tekstyliów powoduje, że w zależności od ich przeznaczenia konieczne jest odniesienie do różnych przepisów prawnych. Potwierdzeniem spełnienia wymagań jest m.in. certyfikat (obowiązkowy lub dobrowolny).

Certyfikaty upoważniające do oznaczania wyrobu znakiem są jednym z ważniejszych działań marketingowych, które pozwalają wypromować wyrób lepszy, bezpieczniejszy spośród wielu dostępnych na rynku.

Zakład Certyfikacji Textil-Cert jest największą, działającą w obszarze przemysłu tekstylnego, jednostką w Polsce. Jako niezależna, kompetentna jednostka certyfikująca wyroby, pracująca w oparciu o wykwalifikowany i kompetentny personel, świadczy usługi certyfikacyjne w bardzo szerokim zakresie.

Dane kontaktowe:

Instytut Włókiennictwa
Zakład Certyfikacji Textil-Cert
90-520 Łódź, ul. Gdańska 118
tel. 42 253 44 32, 42 253 44 33, 42 253 44 60
fax 42 253 44 09
e-mail: cert@iw.lodz.pl
www.iw.lodz.pl

Natalia Meissner*

Lucyna Herczyńska**

*Politechnika Łódzka, Katedra Włókien Sztucznych

**Politechnika Łódzka, Wydział Technologii Materiałowych i Wzornictwa Tekstyliów,
Katedra Materiałoznawstwa, Towaroznawstwa i Metrologii Włókienniczej

Wpływ monomerów hydrofilowych i hydrofobowych na właściwości polimerów czułych na temperaturę

The influence of hydrophilic and hydrophobic monomers on the properties of the temperature-sensitive polymer

Streszczenie

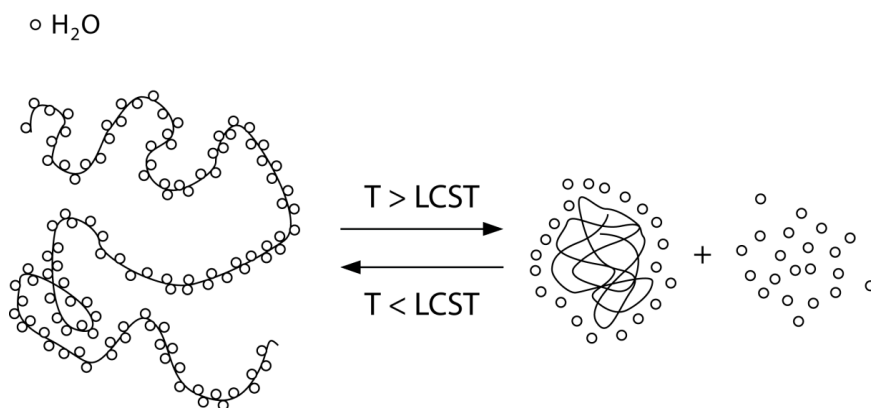
Seria kopolimerów na bazie N-izopropylakryloamidu z użyciem takich monomerów jak kwas akrylowy, kwas itakonowy, N,N-dimetyloakryloamid, akryloamid, N-winylo-2-pirolidon oraz alginian sodu została otrzymana w wyniku reakcji polimeryzacji rodnikowej oraz polimeryzacji rodnikowej z sieciowaniem. Zbadano wpływ użytych monomerów na temperaturę przejścia fazowego (LCST) otrzymanych hydrożeli oraz polimerów liniowych metodą Różnicowej Kalorimetrii Skaningowej (DSC) oraz metodą spektroskopii UV-VIS. Wykonano badania stopnia pęcznienia otrzymanych hydrożeli metodą grawimetryczną. Wykonano analizę termogravimetryczną wybranych próbek hydrożeli. Stwierdzono, że dodatek monomeru hydrofilowego wpływa na podwyższenie LCST. Dodatek alginianu sodu nie ma wpływu na LCST, wpływa natomiast korzystnie na uwalnianie się wody z hydrożelu.

Abstract

A series polymers and hydrogels based on N-isopropylacrylamide with 1-vinyl-2-pyrrolidone, itaconic acid, acrylic acid, N,N-dimethylacrylamide, acrylamide, sodium alginate were synthesized by free radical polymerization in a water. The influence of the used monomers on the phase transition temperature of derived hydrogels and linear polymers was examined by differential scanning calorimetry (DSC) and by UV-VIS spectroscopy. The swelling behavior was studied with gravimetric method. The thermogravimetric analysis was performed on selected samples of hydrogels. The lower critical solution temperature (LCST) of the copolymers can be adjusted by changing the chemical composition of the polymers. The addition of sodium alginate did not affect the LCST but had a positive impact on the release of water from the hydrogel.

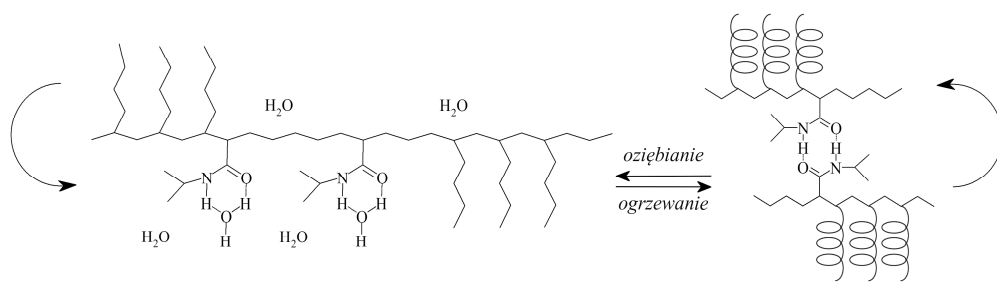
Wprowadzenie

Polimery wrażliwe na bodźce, w ostatnim czasie zaczęły cieszyć się coraz większą popularnością. Mianem polimerów wrażliwych na bodźce możemy nazwać substancje reagujące skokowymi zmianami na niewielkie bodźce takie jak: temperatura, pH, światło, pole elektryczne czy substancje biochemiczne. Polimery czułe na temperaturę są rozpuszczalne tylko poniżej pewnej temperatury, a po jej przekroczeniu przestają się rozpuszczać. Najniższą temperaturę, w której następuje separacja fazowa pomiędzy rozpuszczalnikiem a polimerem nazwano dolną krytyczną temperaturą rozpuszczania (z ang. Lower Critical Solution Temperature - LCST)[1]. Temperaturę tę można modyfikować kontrolując skład oraz budowę makrocząsteczki co przedstawił Xiaowei Li i inni [3] na przykładzie terpolimerów N-izopropylakryloamid-ko-N propylakryloamid-ko-winylopirolidonu. J. Lutz i inni [4] stwierdzili, że wraz ze wzrostem długości łańcucha polimeru obniża się wartość jego LCST.



Rysunek 1. Mechanizm przejścia fazowego [2].

Temperatura przejścia fazowego zależy na ogół od masy molowej polimeru, choć w sposób dość złożony. Powszechnie znanymi, najczęściej opisywanymi jak i najlepiej zbadanymi polimerami wykazującymi LCST w środowisku wodnym są poli(N-podstawione akryloamidy), a przede wszystkim poli(N-izopropylakryloamid) (PNIPAM), który wykazuje nagłą przemianę i ulega wytrąceniu z roztworu o temperaturze około 32°C. W temperaturze poniżej LCST dominują oddziaływania hydrofilowe, które tworzą się między grupami amidowymi a cząsteczkami wody (wiązania wodorowe), natomiast powyżej tej temperatury następuje zwiększenie oddziaływań hydrofobowych, zerwanie wiązań wodorowych i wykluczenie wody z kłębków polimerowych.



Rysunek 2. Schematyczne przejście fazowe PNIPAM'u indukowane temperaturą [5].

W ostatnich latach zostało przeprowadzonych wiele badań w celu otrzymania polimerów z temperaturą przejścia fazowego właściwą dla systemów dostarczania leków, oraz także do otrzymania polimerów zdolnych do odpowiednich reakcji na bodźce środowiskowe takie jak pH. Hoffman i inni [5, 6, 7] opisali zachowanie się serii kopolimerów NIPAM z relatywnie hydrofilowymi komonomerami takimi jak kwas akrylowy (AAc), akryloamid (AM), N-metakryloamid (NMA), lub z relatywnie hydrofobowymi monomerami jak N-butylakrylamid (NBAM) i N-tert-butylakrylamid (NTBAM). Zaobserwowano [5], że dla kopolimerów NIPAM z kwasem maleinowym (Mac) wraz ze wzrostem zawartości cząsteczek kwasu LCST zmienia się w granicach od 39,2°C do 53,7°C wraz ze wzrostem pH odpowiednio od 4,0 do 7,4. Tuncel i inni [8] oraz Kalaycioğlu i inni [9] otrzymali kopolimery o różnym molowym stosunku N – izopropylakryloamidu z N-[3-(dimetyloamino)propylo] metakryloamidem (DMAPM) w wyniku kopolimeryzacji w roztworze 1,4-dioksanu w 60°C. Otrzymany przez nich kopolimer wykazywał odpowiedzi zarówno na bodźce temperaturowe jak i pH środowiska. Lee i Vernon [10] opisali syntezę i temperaturę przejścia fazowego terpolimerów N-izopropylakryloamidu (NIPAM), mleczanu metakrylanu 2-hydroksyetylu (HEMA-lactate) i kwasu akrylowego (AAc) o różnym skła-

dzie.. Kopolimery NIPAM zawierające bor wykazują pH i termowrażliwość w roztworach wodnych. Ich temperatura przejścia fazowego w zależności od pH była oznaczona za pomocą spektroskopii UV [11, 12, 13]. Często wymaga się, aby termowrażliwy polimer był usieciowany ze względu na lepsze właściwości materiałowe. Do najczęściej otrzymywanych, badanych i stosowanych żeli należą hydrożele ulegające objętościowemu przejściu fazowemu indukowanemu temperaturą z uwagi na to, że czynnik ten jest stosunkowo prosty do kontroli w warunkach laboratoryjnych oraz jego zmiany często towarzyszą zjawiskom zachodzącym w przyrodzie [14]. Hydrożel otrzymany na bazie poli(*N*-izopropylakryloamid) jest typowym termoczułym materiałem, który posiada temperaturę przejścia fazowego około 32°C. T. Caykara, S. Kiper i G. Demirel [15] na przykładzie hydrożelu otrzymanego w reakcji kopolimeryzacji z sieciowaniem *N*-izopropylakryloamid z akryloamidem, ukazali różnice w sorpcji wody w zależności od temperatury oraz składu hydrożeli. C. Ni i X. Zhu opisali syntezę oraz sorpcję hydrożeli *N* podstawionych akryloamidów [16]. Li i inni [17] opisali syntezę biokompatybilnego termoczułego hydrożelu blokowego kopolimeru ABA, gdzie blok A reprezentuje poli(*N*-izopropylakryloamid) a blok centralny B poli(2-metakryloksyetyl fosforu cholicy). Liniowe oraz usieciowane dimetakrylanem glikolu etylenowego kopolimery poli(*N* izopropylakryloamid-ko-kwas akrylowy) (poli(NIPA-ko-AAc)) , z różną zawartością AAc, otrzymano w wyniku polimeryzacji rodnikowej w roztworze [18, 19, 20]. Kiedy do żelu polimerowego zostają wprowadzone jednostki jonowego monomeru wrażliwego na pH, to oprócz wrażliwości na pH, żele takie wykazują wyższą temperaturę oraz szersze przejście fazowe. Żele poli(NIPA-ko-AAc), w których kwas akrylowy wprowadzono jako składnik wrażliwy na pH, wykazują zarówno termowrażliwość jak i wrażliwość na pH. Jednakże przy wyższym pH oraz wyższej zawartości składnika AAc, zanika przejściowe pęcznienie [6]. Zhou i Chu [21] otrzymali szereg usieciowanych kopolimerów poli(*N*-izopropylakryloamid-ko-kwas maleinowy). Zaproponowali oni model mikrostruktury skórki rdzeń, gdzie rdzeń tworzył kwas maleinowy. Kokufuta i inni [22, 23] otrzymali żele polimerowe o podobnej budowie jak Zhou i Chu lecz o różnym stosunku molowym *N*-izopropylakryloamidu i kwasu akrylowego.

Metodyka badań

Charakterystyka stosowanych materiałów i odczynników

N-izopropylakryloamid (NIPAM), kwas akrylowy (AAc), bezwodny, akryloamid (AAM), *N,N*-dimetyloakryloamid (DMAAM), alginian sodu (SA), dietylenotriamina (DETA), *N*-winylo-2-pirolidon (VPL), *N,N*-metyleno-bis-akrylamid (MBA) użyte w doświadczeniu zostały wyprodukowane przez firmę Sigma-Aldrich Co. LLC. Kwas itakonowy (IAc), bezwodny, został wyprodukowany przez firmę Koch-Light Laboratories Ltd. Nadsiarczan amonu (APS) oraz *n*-heksan zostały wyprodukowane przez firmę Chempur. NIPAM został oczyszczony przez krystalizację z *n*-heksanu, AAc został oczyszczony przez destylację próżniową, reszta odczynników została użyta bez uprzedniego oczyszczania.

Przygotowanie kopolimerów

Kopolimery zostały otrzymane w wyniku reakcji kopolimeryzacji rodnikowej z sieciowaniem. Procedura kopolimeryzacji była następująca: odważone monomery, środek sieciujący, oraz alginian sodu - dla polimerów żelowanych fizycznie, zostały rozpuszczone w zlewce zawierającej 6 ml wody destylowanej. Następnie zlewkę z mieszaniną umieszczono w wodzie z lodem i przedmuchiwano azotem przez 10 minut w celu usunięcia tlenu. Po upływie tego czasu dodano

aktywator, roztwór przeniesiono do probówek i szczelnie zamknięto. Probówki były pozostawione w zlewce z wodą destylowaną w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Próbkę wyjęto z probówek i przeniesiono do zlewki z wodą destylowaną w celu usunięcia zanieczyszczeń. Wodę wymieniano codziennie przez 6 kolejnych dni. Po tym czasie próbki pocięto w plastry i wysuszono w suszarce do stałej masy. Skład mieszaniny reakcyjnej dla poszczególnych serii przedstawia Tabela 1.

Tabela 1. Skład mieszaniny reakcyjnej kopolimeryzacji rodnikowej z sieciowaniem.

Składnik	Nazwa próbki											
	K1	K1SA	K2SA	K3SA	T1	T1SA	T2	T2SA	T3	T3SA	T4	T4SA
H ₂ O (ml)	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
NIPAM (mg)	613,2	613,2	616,5	609,9	613,2	613,2	613,2	613,2	613,2	613,2	613,2	613,2
MBA (mg)	9,6	9,6	9,6	9,6	9,6	9,6	9,6	9,6	9,6	9,6	9,6	9,6
DETA (mg)	23,9	23,9	23,9	23,9	23,9	23,9	23,9	23,9	23,9	23,9	23,9	23,9
APS (mg)	15,4	15,4	15,4	15,4	15,4	15,4	15,4	15,4	15,4	15,4	15,4	15,4
SA (mg)	-	24,5	24,5	24,5	-	24,5	-	24,5	-	24,5	-	24,5
AAm (mg)	33,5	33,5	30,2	36,8	17,8	17,8	17,8	17,8	17,8	17,8	17,8	17,8
VPL (mg)	-	-	-	-	27,8	27,8	-	-	-	-	-	-
DMAAm (mg)	-	-	-	-	-	-	-	-	24,8	24,8	-	-
IAc (mg)	-	-	-	-	-	-	32,5	32,5	-	-	-	-
AAc (mg)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	18,0	18,0

Kopolimery liniowe zostały przygotowane w analogiczny sposób jak kopolimery usieciowane. Jednakże przypadku kopolimerów liniowych, po 24 godzinach trwania reakcji kopolimeryzacji, płynny polimer rozpuszczono w około 25 ml wody destylowanej a następnie podgrzewając roztwór do temperatury około 60°C wyjęto wytrącony polimer do czystej zlewki aby ponownie go rozpuścić w 25 ml wody destylowanej w celu usunięcia zanieczyszczeń. Ponownie podgrzano roztwór do temperatury około 60°C, przeniesiono wytrącony kopolimer na szkielko i pozostawiono do wyschnięcia, następnie w suszarce wysuszono do stałej masy. Skład mieszaniny reakcyjnej dla poszczególnych serii przedstawia Tabela 2.

Tabela 2. Skład mieszaniny reakcyjnej kopolimeryzacji rodnikowej.

Składnik	Nazwa próbki			
	TL1	TL2	TL3	TL4
H ₂ O (ml)	6,0	6,0	6,0	6,0
NIPAM (mg)	613,2	613,2	613,2	613,2
DETA (mg)	23,9	23,9	23,9	23,9
APS (mg)	15,4	15,4	15,4	15,4
SA (mg)	-	-	-	-

AAM (mg)	17,8	17,8	17,8	17,8
VPL (mg)	27,8	-	-	-
DMAAm (mg)	-	-	24,8	-
IAC (mg)	-	32,5	-	-
AAc (mg)	-	-	-	18,0

Metody oznaczania LCST otrzymanych kopolimerów

Aby zbadać LCST kopolimerów liniowych wykorzystano spektroskopię UV-VIS. Widma transmitancji UV-VIS otrzymanych produktów rejestrowano na spektrometrze firmy UV-VIS Perkin – Elmer (USA) Lambda 2 z oprogramowaniem komputerowym (USA). Roztwory o stężeniach 10 g/dm³ znajdujące się w kuwecie kwarcowej były ogrzewane w zakresie temperatur od 26°C do 70°C. W stałych określonych odstępach czasu dokonywany był pomiar transmitancji przy długości fali równej 500 nm. W celu określenia LCST otrzymanych hydrożeli wykorzystano metodę różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC). Spęcnione hydrożele o masie ok. 10 mg umieszczone w szczelnym aluminiowym naczynku były ogrzewane w zakresie temperatur od 20°C do 80°C z prędkością ogrzewania 5°C/min, w atmosferze azotu o prędkości przepływu 35 ml/min.

Analiza termograwimetryczna

Analizę termograwimetryczną (TG) przeprowadzono używając termowagi TGA 7 firmy Perkin – Elmer (USA). Pomiary przeprowadzono w atmosferze azotu. Próbkę o masach od 4 mg do 18 mg były ogrzewane z prędkością 15 °C/min w zakresie temperatur od 34°C do 520°C – dla suchych hydrożeli, oraz od 34°C do 250°C - dla spęcnionych.

Badanie pęcznienia hydrożeli polimerowych

Hydrożele wysuszone do stałej masy umieszczano na 24 godziny w probówkach z wodą destylowaną o temperaturze 25°C. Następnie spęcnione hydrożele umieszczano w wodzie o określonej temperaturze i termostatowano je przez 2 godziny, po upływie tego czasu próbki wyjmowano z wody, usuwano nadmiarową wodę za pomocą bibuły a następnie ważono i obliczano stopień pęcznienia z poniższego wzoru. Stopień pęcznienia w zależności od temperatury badano w zakresie temperatur od 20°C do 64°C.

Stopień pęcznienia Z:

$$Z = \frac{m_M - m_S}{m_S}$$

gdzie: m_M – masa próbki spęcniałej, m_S – masa suchej próbki

Wyniki i dyskusja

Badanie wpływu ilości użytych monomerów na LCST

Jednym ze sposobów modyfikacji temperatury przejścia fazowego jest zmiana stosunków molowych użytych monomerów. W celu modyfikacji temperatury przejścia fazowego sporządzono kopolimery o różnym wyjściowym stosunku molowym NIPAM do AAm, co ilustruje Tab. 3. Otrzymane kopolimery usieciowane były żelowane z alginianem sodu.

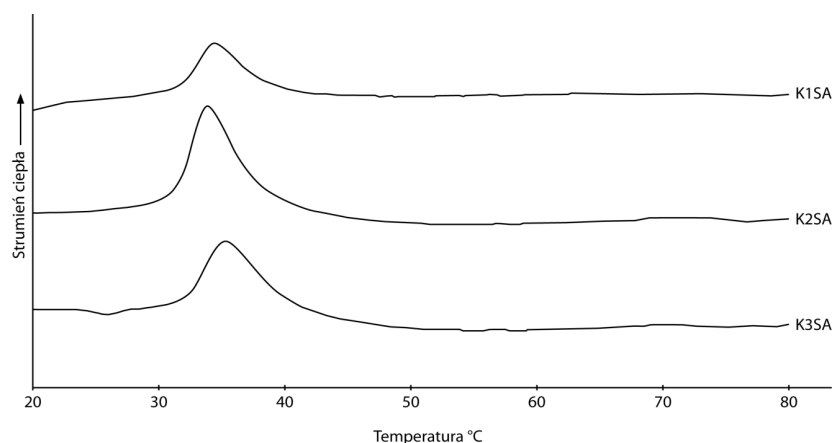
Tabela 3. Stosunki molowe monomerów NIPAM i AAm oraz udział procentowy AAm w stosunku do NIPAM.

L.p.	Nazwa próbki	NIPAM [mol · 10 ⁻³]	AAm [mol · 10 ⁻³]	% AAm
1.	K2SA	5,46	0,42	4,9 %
2.	K1SA	5,43	0,47	5,5 %
3.	K3SA	5,40	0,52	6%

Do oznaczenia temperatury przejścia fazowego usieciowanych kopolimerów wykorzystano metodę DSC. W analizie DSC mierzymy ciepło dostarczone głównie w wyniku przemiany endotermicznej pochodzącej od zerwania wiązań wodorowych pomiędzy związaną wodą a polimerem podczas przejścia fazowego hydrożeli. Temperaturę przejścia fazowego określono jako temperaturę, przy której krzywa endotermiczna otrzymana podczas badania DSC spęcznionych hydrożeli osiąga najwyższą wartość. W Tabeli 4. umieszczono wyniki pomiarów temperatury przejścia fazowego dla kopolimerów w zależności od składu. Poniżej tabeli znajduje się termogram dla trzech próbek kopolimerów przedstawiający przepływ strumienia ciepła w zależności od temperatury.

Tabela 4. Wartości temperatury przejścia fazowego dla kopolimerów o różnym stosunku molowym monomerów NIPAM i AAm oznaczone metodą DSC.

L.p.	Nazwa próbki	Temperatura [°C]
1.	K2SA	33,92
2.	K1SA	34,32
3.	K3SA	35,55



Rysunek 3. Termogram DSC przedstawiający temperaturę przejścia fazowego próbek hydrożeli o różnej zawartości procentowej AAm w stosunku do NIPAM.

Zarówno w tabeli jak i na Rys. 3. widać wpływ ilości użytych monomerów na temperaturę przejścia fazowego kopolimerów. Dla kopolimerów z większym udziałem AAm w stosunku do NIPAM, temperatura przejścia fazowego jest większa niż dla kopolimerów z mniejszym udziałem AAm w stosunku do NIPAM i zmienia się wprost proporcjonalnie do ilości użytego akryloamidu.

Badanie wpływu dodatku różnego rodzaju trzeciego monomeru na temperaturę przejścia fazowego oraz pęcznienie hydrożeli

Temperaturę przejścia fazowego oraz stopień pęcznienia hydrożeli można modyfikować poprzez niewielki dodatek monomeru hydrofilowego lub hydrofobowego. W celu modyfikacji temperatury przejścia fazowego oraz stopnia pęcznienia sporządzono terpolimery o jednakowym stosunku molowym monomerów, zmieniając jedynie rodzaj trzeciego monomeru. Jako punkt odniesienia obrano kopolimer K1. W Tabeli 5. przedstawiono stosunki molowe oraz rodzaje użytych monomerów.

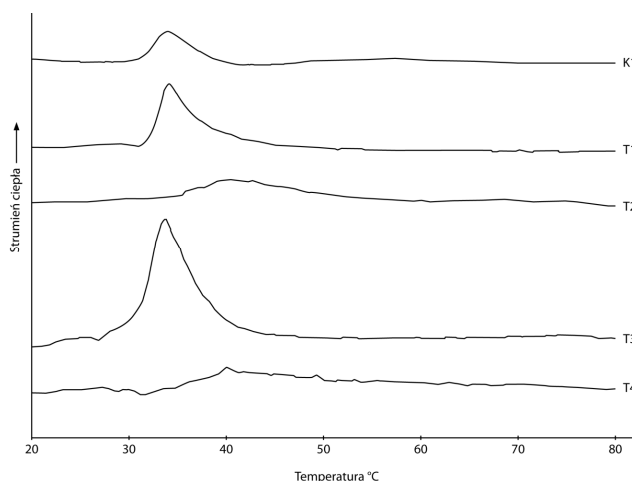
Tabela 5. Rodzaje oraz stosunki molowe monomerów.

Składnik	Nazwa próbki				
	K1 [mol · 10 ⁻³]	T1 [mol · 10 ⁻³]	T2 [mol · 10 ⁻³]	T3 [mol · 10 ⁻³]	T4 [mol · 10 ⁻³]
NIPAM	5,43	5,43	5,43	5,43	5,43
AAM	0,47	0,25	0,25	0,25	0,25
VPL	-	0,25	-	-	-
IAC	-	-	0,25	-	-
DMAAM	-	-	-	0,25	-
AAc	-	-	-	-	0,25

Metodę DSC wykorzystano do oznaczenia temperatury przejścia fazowego terpolimerów usieciowanych. Sposób badania był analogiczny jak dla próbek kopolimerów. W Tabeli 6. umieszczono wyniki pomiarów temperatury przejścia fazowego dla terpolimerów w zależności od rodzaju użytego monomeru. Poniżej tabeli znajduje się wykres przedstawiający przebiegi krzywych endotermicznych dla próbki kopolimeru oraz próbek terpolimerów.

Tabela 6. Wartości temperatury przejścia fazowego dla kopolimeru i terpolimerów o różnym składzie oznaczone metodą DSC.

L.p.	Nazwa próbki	Temperatura [°C]
1.	K1	34,05
2.	T1	34,07
3.	T2	40,17
4.	T3	33,62
5.	T4	40,07

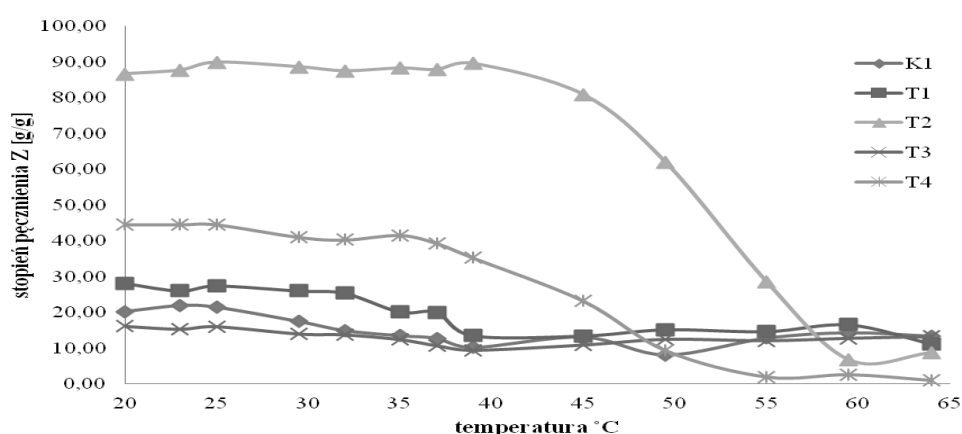


Rysunek 4. Termogram DSC przedstawiający temperaturę przejścia fazowego próbek hydrożeli w zależności od rodzaju trzeciego monomeru.

Zarówno w tabeli jak i na Rys. 4. widać wpływ rodzaju użytych monomerów na temperaturę przejścia fazowego terpolimerów. Dla terpolimerów T2 i T4 temperatura przejścia fazowego jest wyraźnie większa niż dla terpolimerów z udziałem pozostałych monomerów. Najniższą temperaturę przejścia fazowego zaobserwowano dla próbki T3. Na Rysunku 7. można zaobserwować, że przebiegi krzywych endotermicznych różnią się od siebie w zależności od rodzaju użytego trzeciego monomeru.

Badanie pęcznienia hydrożeli

Poniżej umieszczono wykres z wartościami stopnia pęcznienia uzyskanymi podczas badania sorpcji otrzymanych próbek hydrożeli.



Rysunek 5. Zestawienia wyników pomiarów pęcznienia w zależności od temperatury dla próbek: K1, T1, T2, T3, T4.

Na Rysunku 5. widać spadek wartości stopnia pęcznienia dla próbki K1 już po przekroczeniu temperatury 29,5°C. Spadek wartości stopnia pęcznienia utrzymuje się wraz ze wzrostem temperatury do 39°C, a po jej przekroczeniu wartość stopnia pęcznienia wzrasta wraz ze wzrostem temperatury do 45°C. Po przekroczeniu temperatury 45°C wartość stopnia pęcznienia dla próbki K1 nieznacznie maleje a po przekroczeniu 49,5°C wzrasta i utrzymuje się na stałym poziomie wraz ze wzrostem temperatury powyżej 55°C. Na Rysunku 5. można zaobserwować spadek wartości stopnia pęcznienia dla próbki T1 przy temperaturze około 35°C, który utrzymuje się wraz ze wzrostem temperatury do 39°C. Po przekroczeniu 39°C nie obserwuje się istotnych zmian wartości stopnia pęcznienia wraz ze wzrostem temperatury dla próbki T1. Dla próbki T2 widać spadek wartości stopnia pęcznienia dopiero po przekroczeniu temperatury 40°C, który utrzymuje się wraz ze wzrostem temperatury do 60°C, w której stopień pęcznienia przyjmuje najniższą wartość. Po przekroczeniu tej temperatury nie obserwuje się istotnych zmian stopnia pęcznienia dla próbki T2. Dla próbki T3 można zauważyć spadek wartości stopnia pęcznienia po przekroczeniu temperatury 29,5°C, który utrzymuje się wraz ze wzrostem temperatury do 39°C, gdzie stopień pęcznienia przyjmuje najniższą wartość 9,35. Po przekroczeniu temperatury 39°C można zaobserwować wzrost wartości stopnia pęcznienia wraz ze wzrostem temperatury do około 50°C. Można także zauważyć, że przy temperaturze około 37°C nastąpił spadek wartości stopnia pęcznienia dla próbki T4 wraz ze wzrostem temperatury do 55°C. Po przekroczeniu temperatury 55°C nie zauważono istotnych zmian wartości stopnia pęcznienia. Analizując Rysunek 5. widać, że wraz ze wzrostem temperatury woda najłatwiej uwalnia się z próbek T2 oraz T4. Dla próbek polimerów K1, T1 oraz T3 zawierających mniej grup hydrofilowych wartość stopnia

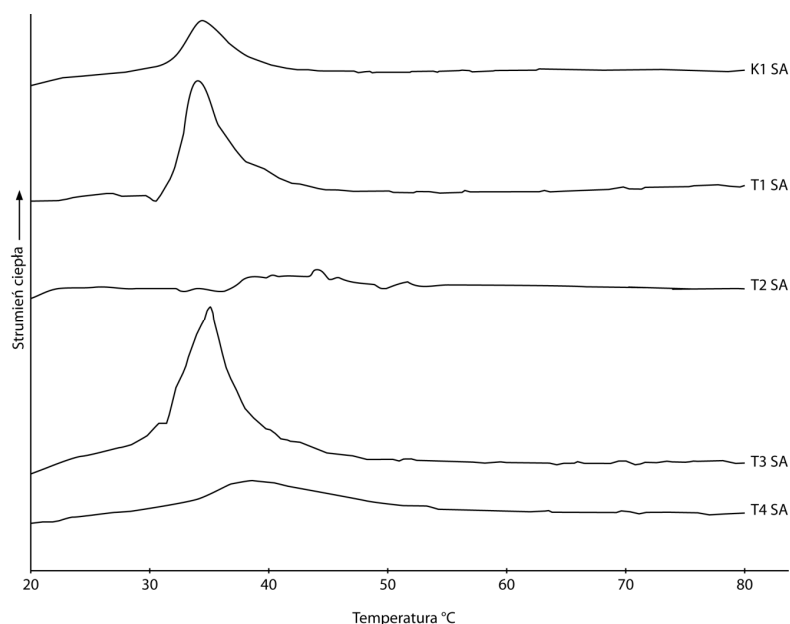
pęcznienia malała wraz ze wzrostem temperatury, by po przekroczeniu pewnej temperatury granicznej nieznacznie wzrastać (próbka T3) lub utrzymywać się na relatywnie równym poziomie (próbki K1 oraz T1) wraz ze wzrostem temperatury. Widać, że próbka T2 charakteryzuje się wyraźnie większym stopniem pęcznienia niż pozostałe hydrożele. Najmniejszy stopień pęcznienia natomiast wykazała próbka T3.

Badanie wpływu struktury hydrożelu na temperaturę przejścia fazowego

W celu zbadania wpływu struktury polimerów na temperaturę przejścia fazowego zastosowano żelowanie fizyczne z użyciem alginianu sodu dla próbek kopolimerów i terpolimerów. W celu określenia wpływu struktury hydrożeli na temperaturę przejścia fazowego wykonano pomiary LCST metodą DSC. Metoda pomiaru przebiegała analogicznie jak dla kopolimerów i terpolimerów usieciowanych bez dodatku alginianu sodu. W Tabeli 7. umieszczono wyniki pomiarów temperatury przejścia fazowego dla terpolimerów w zależności od rodzaju użytego monomeru oraz od budowy fizycznej. Termogram DSC przedstawiający temperaturę przejścia fazowego dla poszczególnych próbek hydrożeli ukazuje Rysunek 6.

Tabela 7. Porównanie wartości temperatury przejścia fazowego żeli polimerowych o różnym składzie z udziałem alginianu sodu i bez jego udziału.

L.p.	Nazwa próbki	Temperatura [°C]
1.	K1	34,05
2.	K1SA	34,32
3.	T1	34,07
4.	T1SA	34,17
5.	T2	40,17
6.	T2SA	40,39
7.	T3	33,62
8.	T3SA	33,67
9.	T4	40,07
10.	T4SA	39,87

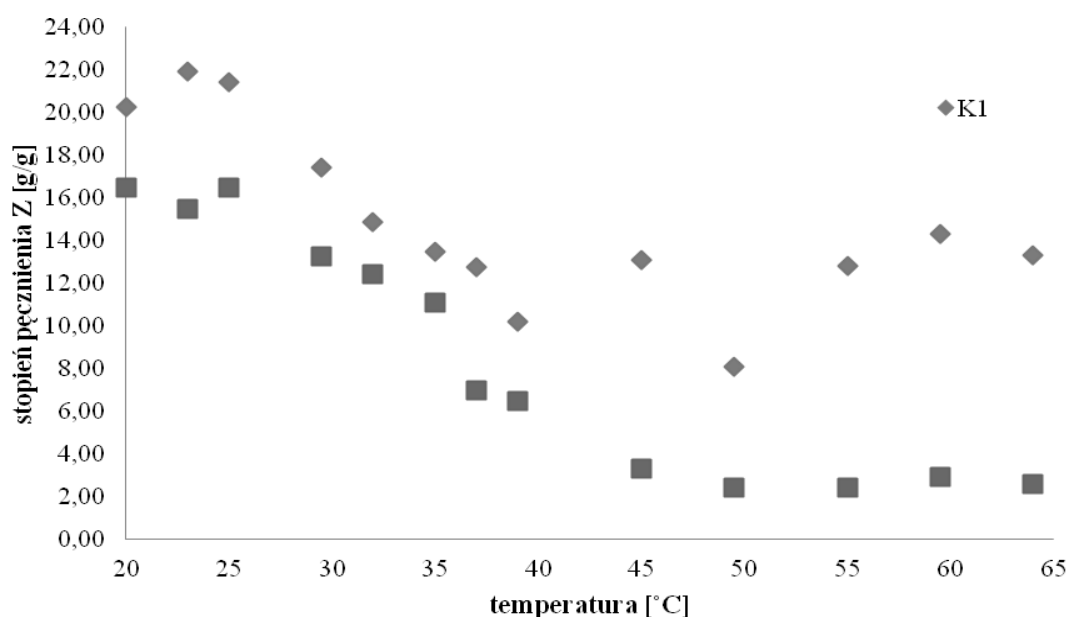


Rysunek 6. Termogram DSC przedstawiający temperaturę przejścia fazowego próbek hydrożeli z udziałem alginianu sodu w zależności od użytego monomeru.

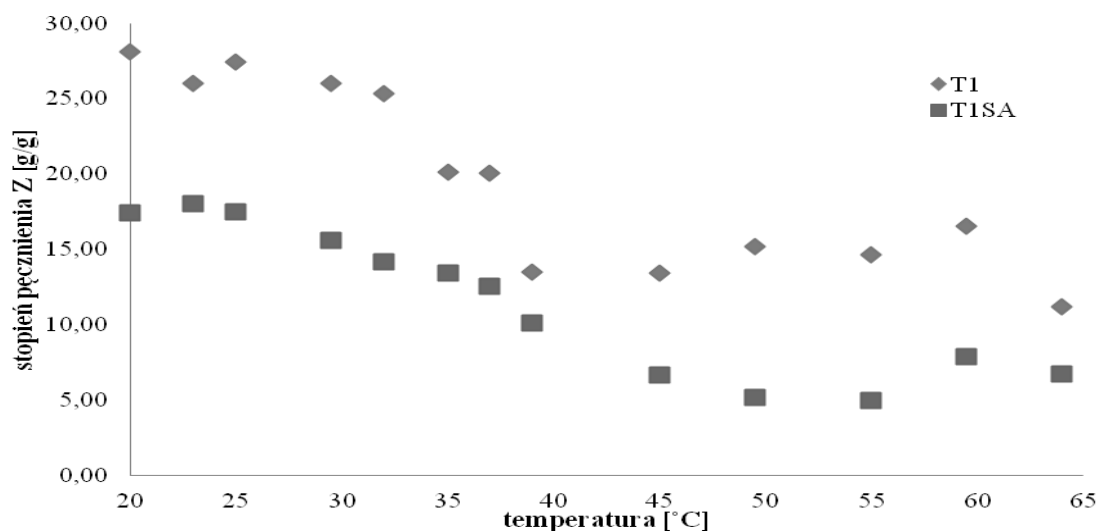
Na podstawie wyników przedstawionych w Tabeli 7. widać, że wartości temperatury przejścia fazowego dla hydrożeli z alginianem sodu oraz bez alginianu sodu nie odbiegają znacząco od siebie.

Badanie wpływu alginianu sodu na pęcznienie hydrożeli

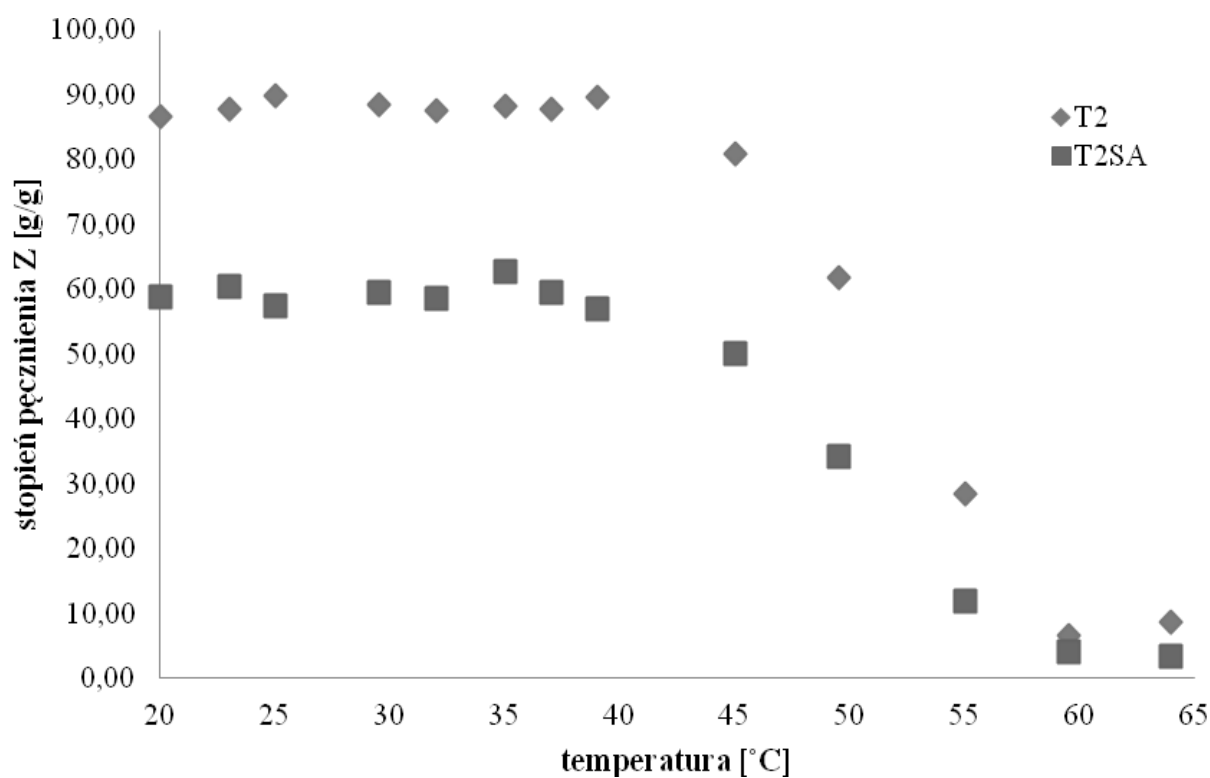
W celu zbadania wpływu struktury hydrożelu na jego pęcznienie wykorzystano przygotowaną wcześniej serię hydrożeli z udziałem alginianu sodu oraz bez jego udziału. Wyniki pomiarów stopnia pęcznienia w zależności od temperatury roztworu umieszczono na wykresach.



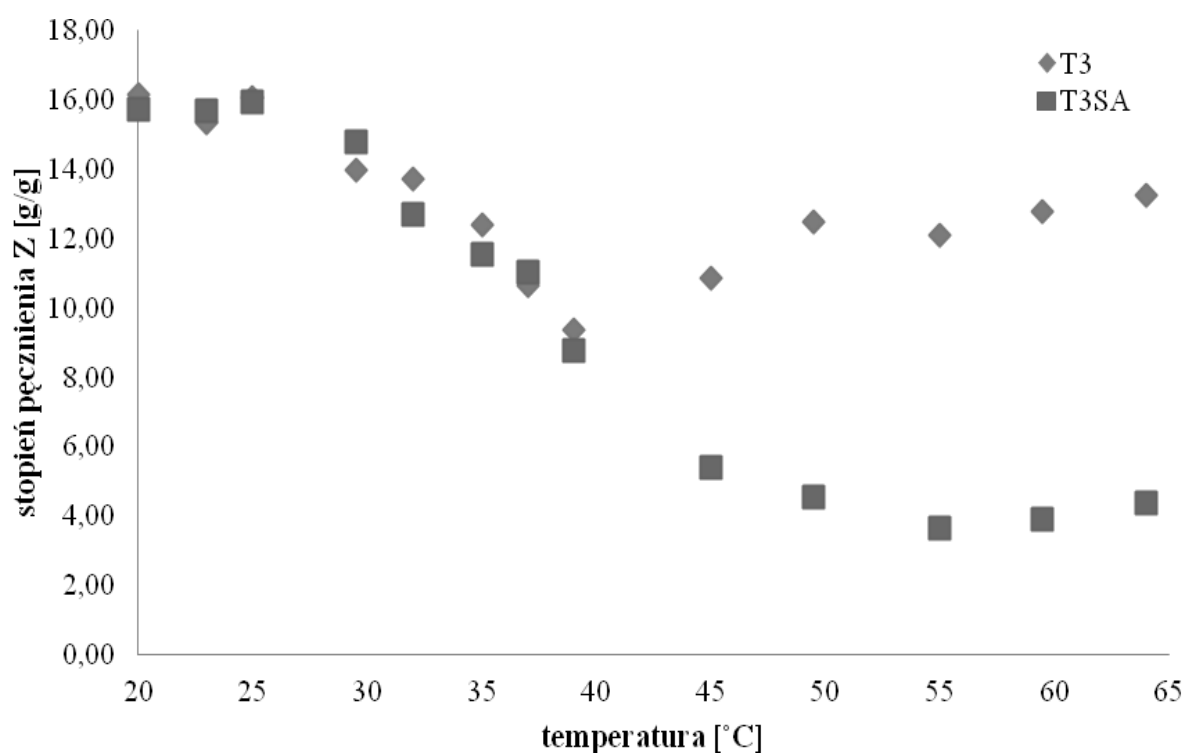
Rysunek 7. Zależność stopnia pęcznienia od temperatury roztworu dla hydrożeli z udziałem alginianu sodu K1SA i bez udziału alginianu sodu K1.



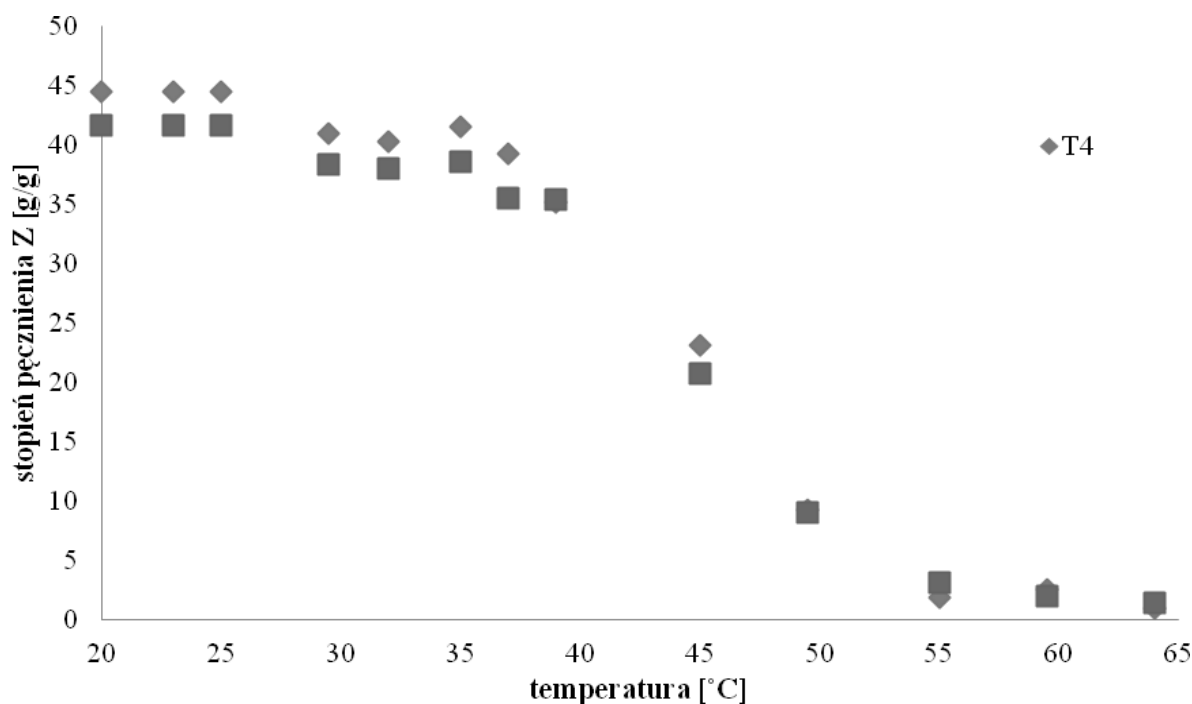
Rysunek 8. Zależność stopnia pęcznienia od temperatury roztworu dla hydrożeli z udziałem alginianu sodu T1SA i bez udziału alginianu sodu T1.



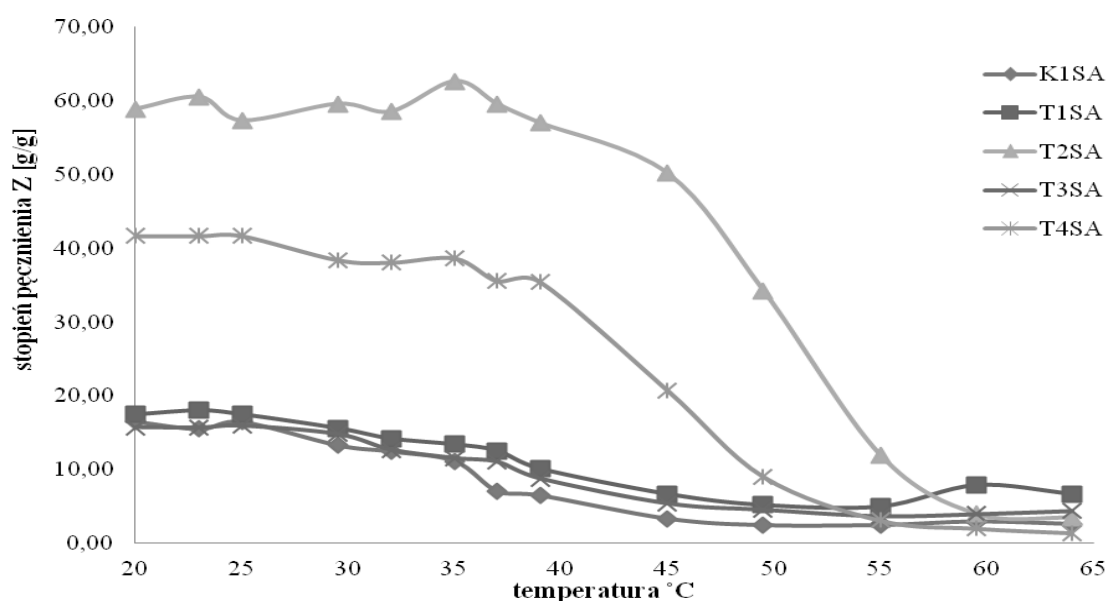
Rysunek 9. Zależność stopnia pęcznienia od temperatury roztworu dla hydrożeli z udziałem alginianu sodu T2SA i bez udziału alginianu sodu T2.



Rysunek 10. Zależność stopnia pęcznienia od temperatury roztworu dla hydrożeli z udziałem alginianu sodu T3SA i bez udziału alginianu sodu T3.



Rysunek 11. Zależność stopnia pęcznienia od temperatury roztworu dla hydrożeli z udziałem alginianu sodu T4SA i bez udziału alginianu sodu T4.



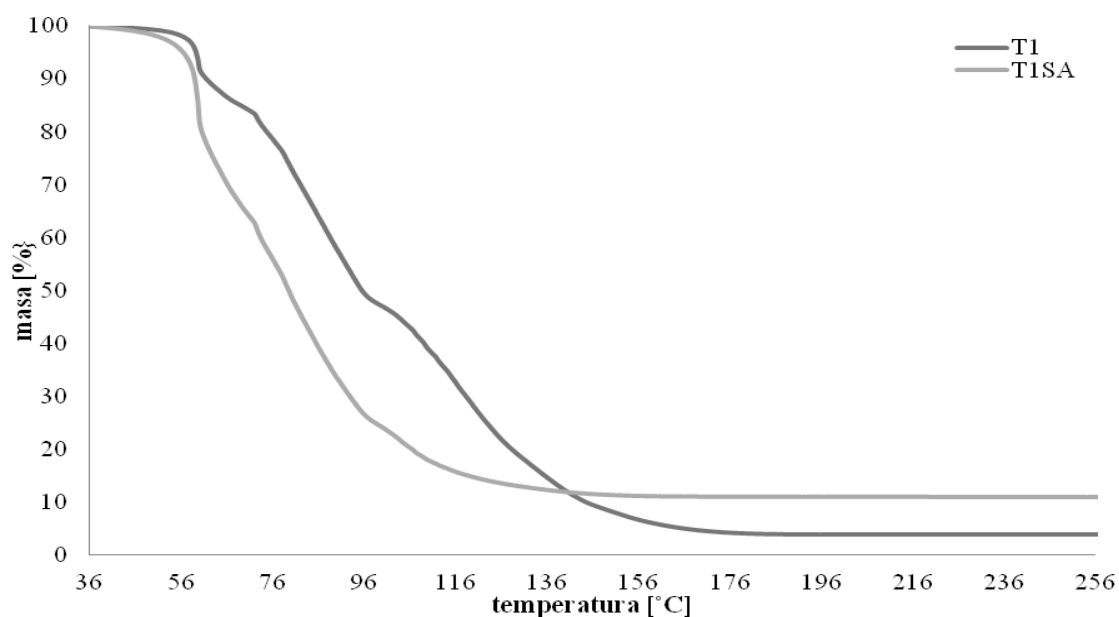
Rysunek 12. Zestawienia wyników pomiarów pęcznienia w zależności od temperatury dla próbek z udziałem alginianu sodu: K1SA, T1SA, T2SA, T3SA, T4SA.

Na powyższych rysunkach widać wyraźny wpływ dodatku alginianu sodu na hydrożele. Na Rysunku 7. można zaobserwować analogiczny spadek wartości stopnia pęcznienia próbki K1 i K1SA wraz ze wzrostem temperatury do 39°C. Po przekroczeniu tej temperatury w przeciwieństwie do próbki K1 bez udziału alginianu sodu, dla próbki K1SA z udziałem alginianu sodu następował dalszy spadek wartości stopnia pęcznienia wraz ze wzrostem temperatury do 50°C, by po jej przekroczeniu utrzymywać się na stałym poziomie. Na powyższym rysunku możemy zaobserwować, że alginian sodu miał wpływ na obniżenie wartości stopnia pęcznienia poniżej temperatury przejścia fazowego kopolimeru. Na Rysunku 8. podobnie jak dla próbek kopolimerów

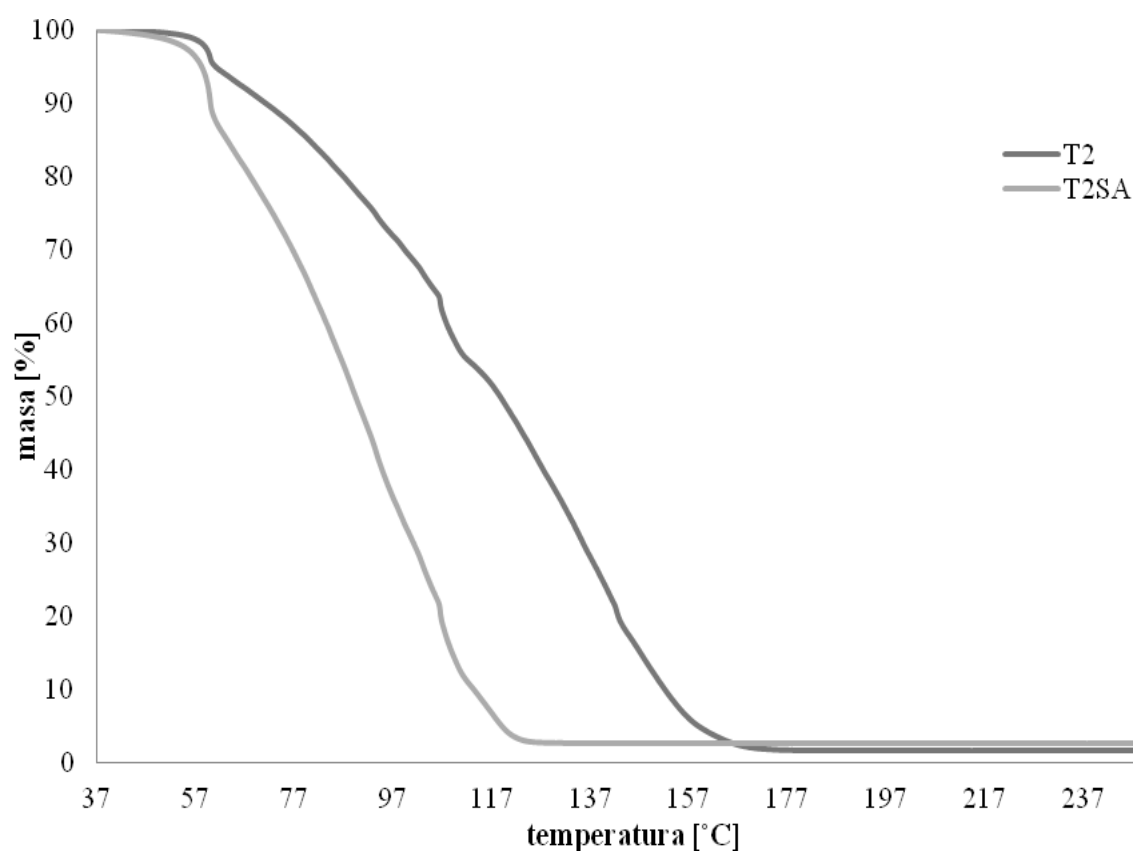
próbka T1SA zachowuje się tak jak próbka T1 wraz ze wzrostem temperatury do 39°C. Po przekroczeniu temperatury 39°C wartość stopnia pęcznienia dla próbki T1SA (w przeciwieństwie do próbki T1) wraz ze wzrostem temperatury do 55°C maleje, by po jej przekroczeniu utrzymywać się na relatywnie równym poziomie. Na powyższym rysunku możemy także zaobserwować, że alginian sodu miał wpływ na obniżenie wartości stopnia pęcznienia poniżej temperatury przejścia fazowego terpolimeru. W próbce T3SA dodatek alginianu sodu spowodował o wiele łatwiejsze uwalnianie się cząsteczek wody z żelu, który kurczył się wraz ze wzrostem temperatury roztworu (Rysunek 10.). Podobny wpływ alginianu sodu jak na próbkę T3SA można zaobserwować dla próbek K1SA oraz T1SA. Alginian w tym przypadku również spowodował o wiele lepsze uwalnianie się wody z hydrożelu wraz ze wzrostem temperatury, jednakże w przeciwieństwie do próbek K1SA oraz T1SA nie wpłynął na wartość stopnia pęcznienia poniżej temperatury przejścia fazowego. W przypadku próbki T2SA (Rysunek 9.), alginian sodu nie miał wpływu na uwalnianie się wody z hydrożelu, jedynie wpłynął na zmniejszenie się wartości stopnia pęcznienia poniżej temperatury przejścia fazowego próbki T2SA w porównaniu z próbką o takim samym składzie chemicznym lecz bez alginianu sodu (T2). Na próbkę T4SA alginian nie wykazał żadnego wpływu w porównaniu do próbki T4 bez alginianu sodu co ilustruje nam Rysunek 11. Na podstawie danych przedstawionych na Rysunkach 7. – 11. widać, że dodatek alginianu sodu nie powoduje zmiany temperatury przejścia fazowego hydrożeli, a jedynie wpływa na pęcznienie.

Analiza termograwimetryczna wybranych terpolimerów usieciowanych

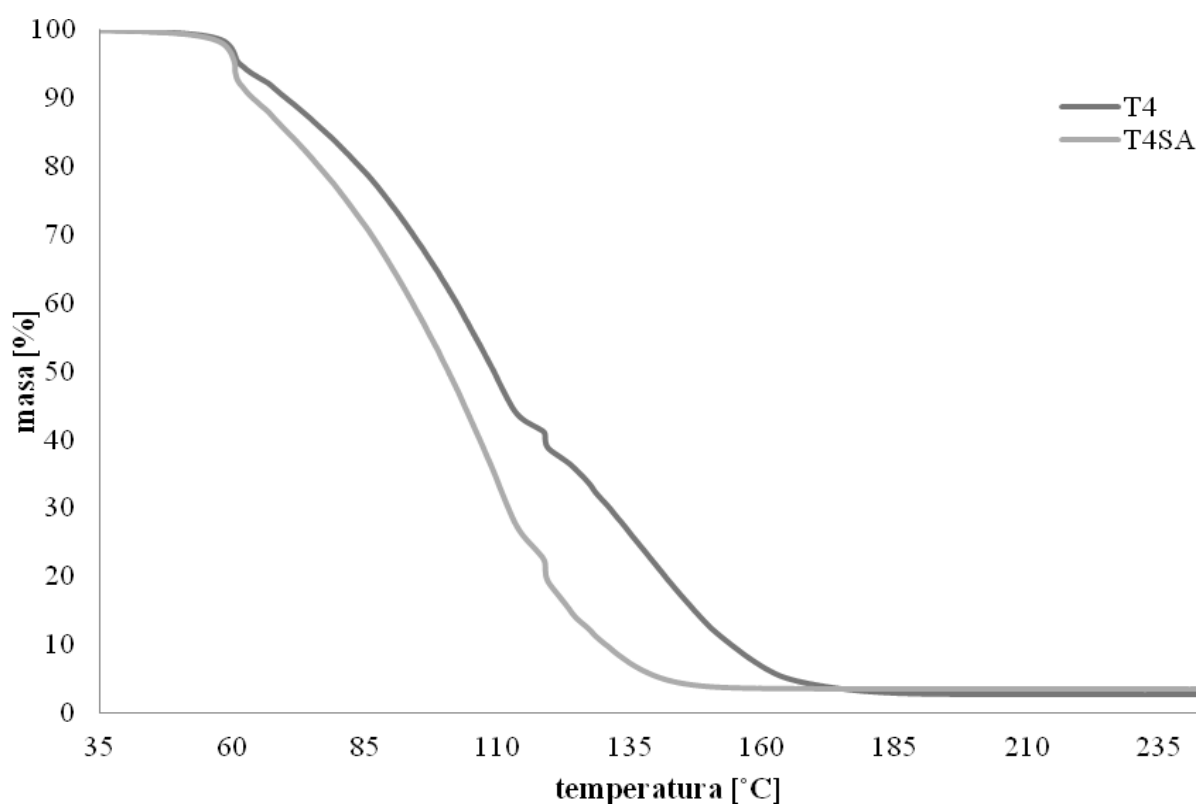
Analizę termograwimetryczną przeprowadzono dla wybranych terpolimerów usieciowanych z zawartością alginianu sodu i bez alginianu sodu. Badaniu poddano próbki spęcznione. Podczas badania DSC zaobserwowano, że przebiegi krzywych endotermicznych dla próbek z kwasem itakonowym oraz akrylowym odbiegają od przebiegów krzywych dla pozostałych próbek co dało powody do przeprowadzenia dla próbek hydrożeli zawierających kwas jako trzeci monomer analizy termograwimetrycznej. Jako próbkę porównawczą wybrano hydrożel T1. Celem było sprawdzenie rodzaju użytego komonomeru na siłę wiązania cząsteczek wody z hydrożelem.



Rysunek 13. Termogram TG dla próbek hydrożeli spęcznionych z alginianem sodu T1SA i bez alginianu sodu T1.



Rysunek 14. Termogram TG dla próbek spęcznionych z alginianem sodu T2SA i bez alginianu sodu T2.



Rysunek 15. Termogram TG dla próbek spęcznionych z alginianem sodu T4SA i bez alginianu sodu T4.

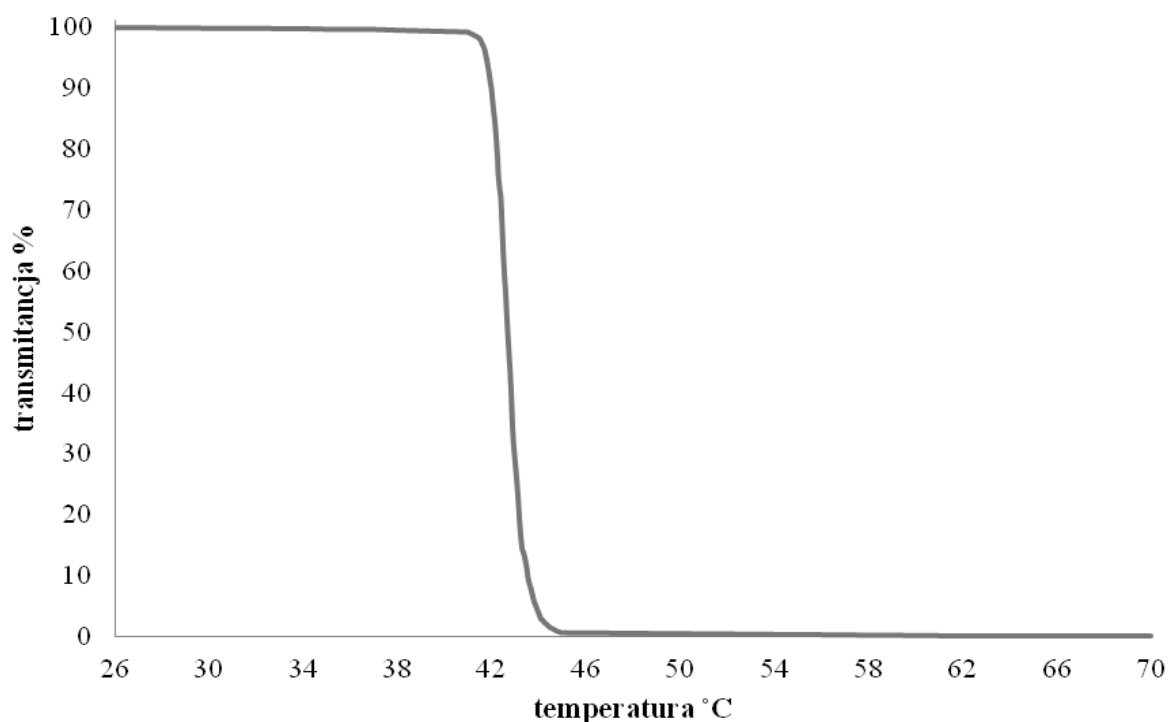
Z otrzymanych wyników widać wyraźnie, że dodatek alginianu sodu wpływa na lepsze uwalnianie się wody z hydrożelu. Na otrzymanych termogramach możemy zaobserwować, że próbki T2 i T4 wiążą wodę silniej niż próbka T1.

Badanie punktu zmętnienia polimerów liniowych metodą spektroskopii UV-VIS

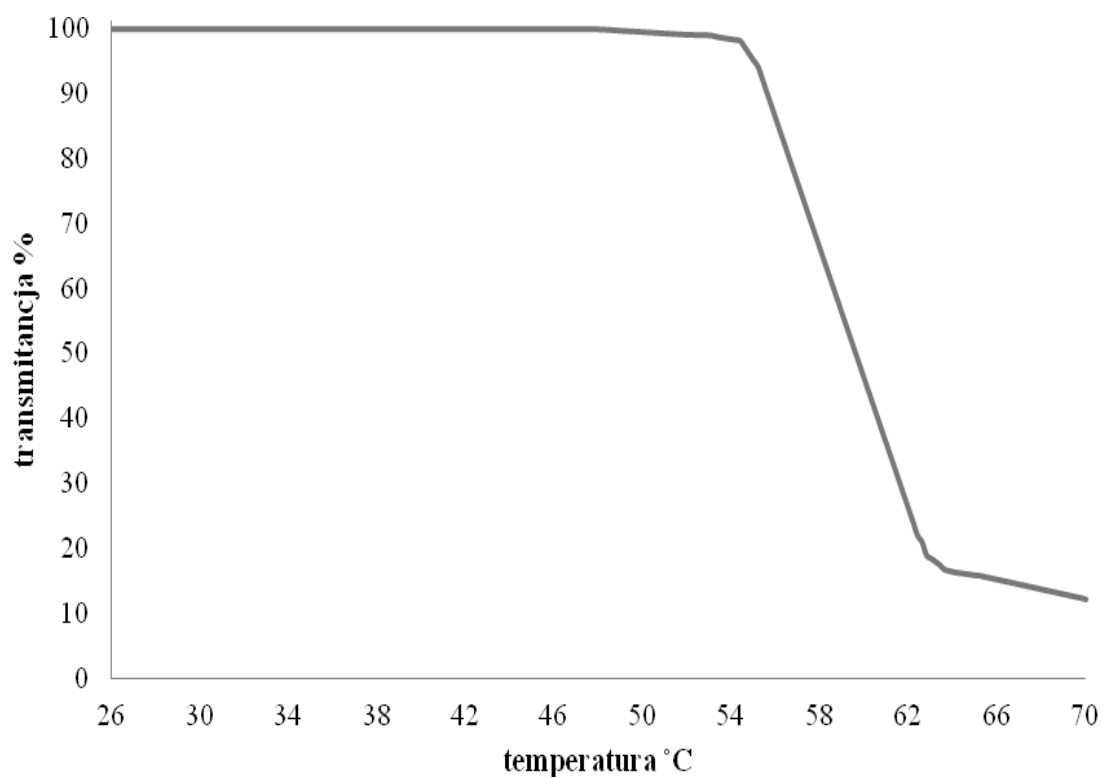
Metodę spektroskopii UV-VIS wykorzystano do oznaczenia punktu zmętnienia roztworów polimerów liniowych. Za temperaturę przejścia fazowego terpolimerów liniowych obrano punkt, w którym pojawiało się zmętnienie roztworu powodujące gwałtowny spadek wartości transmitancji. Wyniki pomiarów umieszczono w Tabeli 8. Przebiegi krzywej transmitancji w zależności od temperatury umieszczono na Rysunkach 16 – 19.

Tabela 8. Temperatura punktu zmętniania dla terpolimerów liniowych różniących się rodzajem użytego trzeciego monomeru.

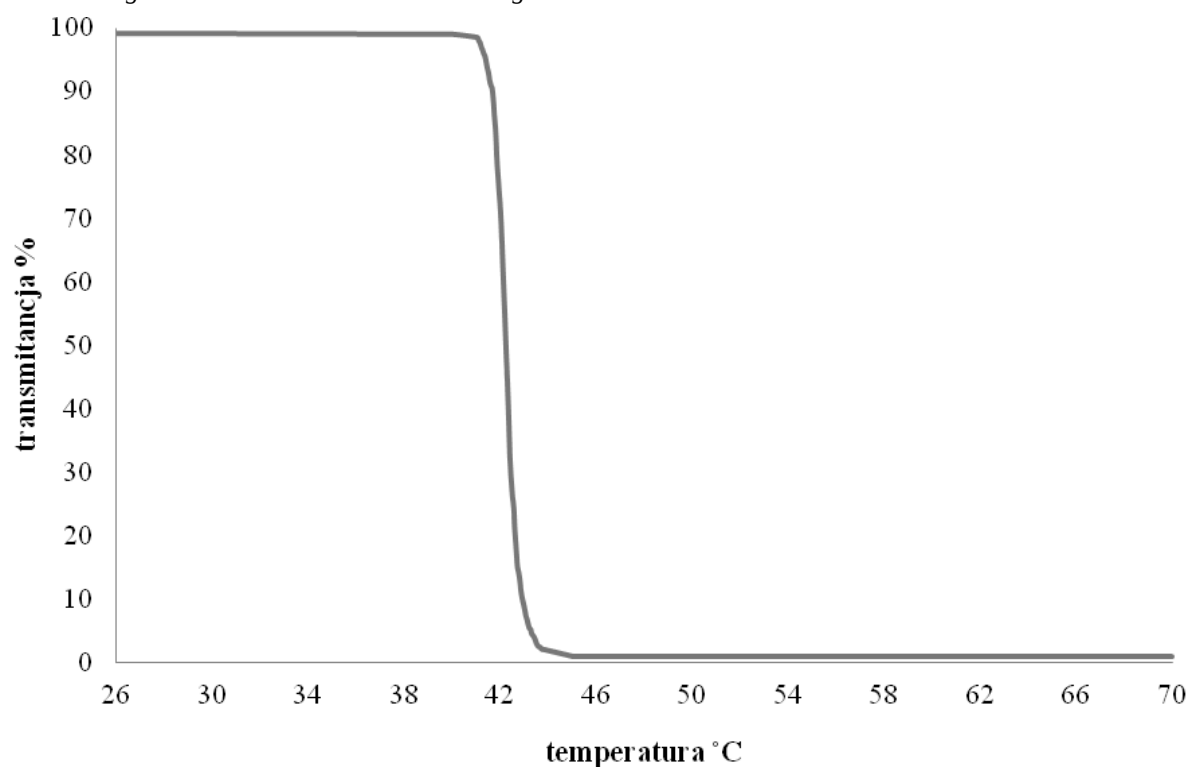
L.p.	Nazwa próbki	Temperatura [°C]
1.	TL1	42,5
2.	TL2	54,5
3.	TL3	41,5
4.	TL4	43,0



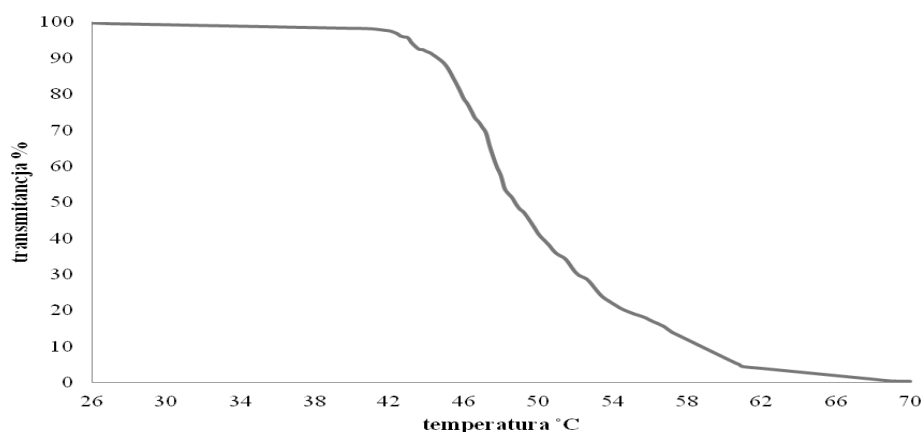
Rysunek 16. Widmo transmitancji UV-VIS w zależności od temperatury przy długości fali 500nm dla roztworu terpolimeru liniowego TL1 z udziałem N-winylo-2-pirolidonu.



Rysunek 17. Widmo transmitancji UV-VIS w zależności od temperatury przy długości fali 500nm dla roztworu terpolimeru liniowego TL2 z udziałem kwasu itakonowego.



Rysunek 18. Widmo transmitancji UV-VIS w zależności od temperatury przy długości fali 500nm dla roztworu terpolimeru liniowego TL3 z udziałem *N,N*-dimetyloakryloamidu.



Rysunek 19. Widmo transmitancji UV-VIS w zależności od temperatury przy długości fali 500nm dla roztworu terpolimeru liniowego TL4 z udziałem kwasu akrylowego.

Na powyższych Rysunkach 16 – 19 można zaobserwować wyraźny wpływ rodzaju monomeru na przebieg krzywej transmitancji. Najwyższą temperaturę przejścia fazowego, która wynosiła 54,5°C, wykazała próbka TL2. Najniższą zaś temperaturę przejścia fazowego wynoszącą 41,5°C zaobserwowano dla próbki TL3. Dla próbek TL2 i TL4 widać, że zmętnienie nie następowało gwałtownie jak w przypadku próbki T1 oraz próbki T3.

Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski:

- dodatek monomeru hydrofilowego do polimerów wrażliwych na bodźce temperaturowe podwyższa wartość ich temperatury przejścia fazowego,
- dodatek monomeru hydrofobowego do polimerów wrażliwych na bodźce temperaturowe obniża ich temperaturę przejścia fazowego,
- nawet niewielka ilość monomeru hydrofilowego bądź hydrofobowego wyraźnie wpływa na temperaturę przejścia fazowego polimerów wrażliwych na temperaturę,
- wartością temperatury przejścia fazowego można sterować poprzez modyfikację ilościowego lub jakościowego stosunku komonomerów,
- stosunkowo niewielka ilość dodatku hydrofilowego monomeru ma wyraźny wpływ na zwiększenie się sorpcji wody przez hydrożel wrażliwy na temperaturę, podczas gdy dodatek hydrofobowego monomeru ma wpływ na obniżenie się sorpcji wody przez hydrożel wrażliwy na temperaturę,
- struktura nie ma wpływu na temperaturę przejścia fazowego hydrożeli wrażliwych na temperaturę, wpływa jedynie na ich stopień pęcznienia,
- pomiędzy alginianem sodu a poli(*N*-izopropylakryloamidem) nie tworzą się wiązania chemiczne tylko wzajemnie przenikająca się sieć polimerowa,
- polimery wrażliwe na temperaturę z dodatkiem monomeru hydrofilowego wiążą wodę o wiele silniej niż polimery z dodatkiem mniej hydrofilowych monomerów.

Literatura

1. M. El Fray,; *Multiblokowe elastomery termoplastyczne i żele polimerowe reagujące na bodźce zewnętrzne*; Elastomery nr 4 TOM 9, lipiec-sierpień 2005.
2. A. Utrata-Wesołek, B. Trzebicka. A. Dworak : *Polimery wrażliwe na bodźce*, Polimery 2008, 53, nr 10

3. X. Li, W. Liu, G. Ye, B. Zhang, D. Zhu, K. Yao, Z. Liu, X. Sheng: *Thermosensitive N-isopropylacrylamide-N-propylacrylamide-vinyl pyrrolidone terpolymers: Synthesis, characterization and preliminary application as embolic agents*, Biomaterials 26 (2005) 7001 – 7011
4. J. Lutz, Ö. Akdemir, A. Hoth: *Point by Point Comparison of Two Thermosensitive Polymers Exhibing a Similar LCST: Is the Age of Poly(NIPAM) Over?* J. AM. CHEM. SOC. 2006, 128, 13046 – 13047
5. Z. M.O. Rzaev, S. Dinçer, E. Pişkin, *Funcional copolymers of N-isopropylacrylamide for bioengineering applications*, Prog. Polym. Sci. 32 (2007) 534-595.
6. G. Chen, A.S. Hoffman.: *Graft-copolymers that exhibit temperature-induced phase-transitions over a wide-range of pH*. Nature 1995; 373–375: 49–52.
7. J.H. Priest, R.J. Murray, R.J. Nelson, A.S. Hoffman.: *Lower critical solution temperatures of aqueous copolymers of N-isopropylacrylamide and other N-substituted acrylamides*. ACS Symp Ser 1987; 350: 255–64.
8. C. Tuncel, D. Demirgöz, S. Patir, E. Pişkin : *A novel approach for albumin determination in aqueous media by using temperature-and pH-sensitive N-isopropylacrylamide-co-N-[3-(dimethylamino)-propyl]methacrylamide random copolymers*; J Appl Polym Sci 2002; 84: 2060–71
9. E. Kalaycıoğlu, S. Patır, E. Pişkin : *Poly(N-isopropylacrylamide-co-2-methacryloamide-histidine) copolymers and their interaction with human immunoglobulin*; Langmuir 2003; 19: 9538–41
10. H. Lee, B. Vernon : *Copolymers of N-isopropylacrylamide, HEMA-lactate and acrylic acid with time-dependent lower critical solution temperature as a bioresorbable carrier*. Polym Int 2005; 54: 418–22
11. E.K. Çimen, Z.M.O. Rzaev, E. Pişkin E.: *Bioengineering functional copolymers. V. Synthesis, LCST, and thermal behavior of poly(N-isopropylacrylamide-co-p-vinylphenylboronic acid)*. J Appl Polym Sci 2005; 95: 573–82.
12. E.K. Çimen, Z.M.O. Rzaev, E. Pişkin : *Stimuli-responsive copolymers of N-isopropylacrylamide and p-vinylphenylboronic acid as water-soluble polymeric carriers*. In: Abstract of Biomed-2003, Biomedical science and technology symposium, Northern Cyprus, 10–12 October 2003.
13. I.V. Berlinova, I.V. Dimitrov, N.G. Vladimirov, V. Samichkov, Ya. Ivanov .: *Associative graft copolymers comprising a poly(N-isopropylacrylamide) backbone and end-functionalized polyoxyethylene side chains. Synthesis and aqueous solution properties*. Polymer 2001;42:5963–71
14. A. Łukaszek, M. Karbarz, Z. Stojek, *Przejścia fazowe środowiskowo podatnych żeli polimerowych. Część I: Ogólna charakterystyka, podział i metody otrzymywania żeli*, Zeszyty Naukowe SGSP 2009, nr 38.
15. T. Caykara, S. Kiper, G. Demirel.: *Thermosensitive poly(N-isopropylacrylamide-co-acrylamide) hydrogels: Synthesis, swelling and interaction with ionic surfactants*; European Polymer Journal 42 (2006) 348-355
16. Ni, X. Zhu.: *Synthesis and swelling behavior of thermosensitive hydrogels based on N-substituted acrylamides and sodium acrylate*; European Polymer Journal 40 (2004) 1075-1080
17. Y. Li, Y. Tang, S.P. Armes : *Synthesis and characterization of biocompatible thermo-responsive gelators based on ABA triblock copolymers*. Biomacromolecules 2005; 6: 994–9
18. M.K. Yoo, C.S. Cho, Y.M. Lee, Y.K. Sung : *Effect of polymer complex formation on the cloud-point of poly(isopropylacrylamide) (PNIPAAm) in the poly(NIPAAm-co-acrylic acid): polyelectrolyte complex between poly(acrylic acid) and poly(allylamine)*. Polymer 1997; 38: 2759–65.
19. M.K. Yoo, C.S. Cho, Y.M. Lee, Y.K. Sung.: *Effect of polymer complex formation on the cloud-point of poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAAm) in the poly(NIPAAm-co-acrylic acid): polyelectrolyte complex between poly(acrylic acid) and poly(L-lysine)*. Polymer 1998; 39: 3703–8.
20. M.K. Yoo, C.S. Cho, Y.M. Lee, Y.K. Sung.: *Effect of polyelectrolyte on the lower critical solution temperature of poly(N-isopropyl acrylamide) in the poly(NIPAAm-coacrylic acid) hydrogel*. Polymer 2000; 41: 5713–9
21. S. Zhou, B. Chu : *Synthesis and volume phase transition of poly(methacrylic acid-co-N-isopropylacrylamide) Microgel particles in water*. J Phys Chem 1998; 102: 1364–71
22. H. Suzuki, B. Wang, E. Kokufuta : *Potentiometric titration behaviors of a polymer and gel consisting of N-isopropylacrylamide and acrylic acid*. Langmuir 1999;15:4283–8.
23. S. Ito, K. Ogawa, H. Suzuki, B. Wang, R. Yoshida, E. Kokufuta : *Preparation of thermosensitive submicrometer gel particles with anionic and cationic charges*. Langmuir 1999; 15: 4289–94

Metody analizy niektórych substancji zakazanych na wyrobach włókienniczych w krajach Unii Europejskiej w aktualnych dokumentach normalizacyjnych

Test methods for the analysis of certain EC restricted substances in textiles according to standards

Streszczenie

W opracowaniu podano aktualny stan dokumentów normalizacyjnych opracowywanych przez Europejski Komitet Normalizacyjny CEN, jak i norm międzynarodowych ISO dotyczących wypełnienia zaleceń związanych z Dyrektywą 2002/61/EC Parlamentu Europejskiego w odniesieniu do niebezpiecznych amin aromatycznych na wyrobach włókienniczych. Przedstawiono kolejne etapy tworzenia tych norm, wskazując na różne uwagi i problemy eksponowane podczas procedury głosowania nad kolejnymi dokumentami przez ekspertów z krajów członkowskich organizacji normalizacyjnych. Przedstawiony materiał, w intencji autora, winien inspirować osoby związane z taką tematyką do włączenia się w udoskonalanie opisanych w normach metod analitycznych.

Abstract

In the paper are given the current state of standardization documents prepared by the European Committee for Standardization CEN and ISO international standards regarding the recommendations relating to the Directive 2002/61/EC of the European Parliament with regard to hazardous aromatic amines on textiles. Presented the steps to create these standards, pointing to the various comments and problems exposed during the voting process on new document by experts from member countries of standardization organizations. The material presented in the author's intention, should inspire the people associated with the subject matter to include in the improvement of the standards described in the analytical methods.

1. Organizacja i zadania normalizacji w Polsce

Ustawa z 12 września 2002 r. o normalizacji [1] sprecyzowała następujące cele norm:

- racjonalizacja produkcji i usług poprzez stosowanie uznanych reguł technicznych lub rozwiązań organizacyjnych,
- usuwanie barier technicznych w handlu i zapobieganie ich powstawaniu,
- zapewnienie ochrony życia, zdrowia, środowiska i interesu konsumentów oraz bezpieczeństwa pracy,
- poprawa funkcjonalności, kompatybilności i zamienności wyrobów, procesów i usług oraz regulowania ich różnorodności,
- zapewnienie jakości i niezawodności wyrobów, procesów i usług,
- działanie na rzecz uwzględnienia interesów krajowych w normalizacji europejskiej i międzynarodowej,
- ułatwienie porozumiewania się przez określanie terminów, definicji, oznaczeń i symboli do powszechnego stosowania.

Polski Komitet Normalizacyjny – powstały w 1924 r.- jest, zgodnie z aktualną ustawą, państwową jednostką budżetową, co nieco koliduje z zasadą bezstronności tworzenia Polskiej Normy. W założeniach PKN ma stać się osobą prawną zrzeszającą na równych prawach podmioty zainteresowane procesem tworzenia norm, podobnie jak to istnieje w innych krajach.

W 2011 r. wydatki PKN wynosiły 32,5 mln zł, dochody 9,6 mln zł. Przeciętne zatrudnienie w przeliczeniu na pełne etaty wynosiło 271 osób, a średnie miesięczne wynagrodzenie brutto 4686 zł [2].

Obecnie stosowane w Polsce normy wydawane przez Polski Komitet Normalizacyjny są tworzone zgodnie z określonymi zasadami: jawności i powszechnej dostępności, uwzględniania interesu publicznego, dobrowolności uczestnictwa w procesie opracowywania i stosowania norm, zapewnienia możliwości uczestnictwa wszystkich zainteresowanych w procesie opracowywania norm, konsensu jako podstawy procesu uzgadniania treści norm, niezależności od administracji publicznej oraz jakiejkolwiek grupy interesów, jednolitości i spójności postanowień norm, wykorzystywania sprawdzonych osiągnięć nauki i techniki, zgodności z zasadami normalizacji europejskiej i międzynarodowej.

Normy z zakresu włókiennictwa tworzone w ostatniej dekadzie dotyczą głównie:

- norm badań, w których zawarte są metody prowadzenia określonych badań,
- norm terminologicznych podających definicje terminów wraz z objaśnieniami.

Polskie Normy są opracowywane przez Komitety Techniczne – zespoły złożone z ekspertów delegowanych przez instytucje zainteresowane normalizacją. Członkami KT mogą zostać podmioty prawne, zgodnie z art. 23 ust. 2 ustawy o normalizacji z 2002 roku, działające na terenie Polski, zainteresowane tematyką danego komitetu technicznego. Członkiem Komitetu Technicznego KT 26 ds. Wyrobów Włókienniczych jest Stowarzyszenie Polskich Chemików Kolorystów.

W zakresie włókiennictwa aktualnie w PKN pracują następujące Komitety Techniczne:

KT 22 ds. Odzieżownictwa,

KT 23 ds. Maszyn Włókienniczych,

KT 24 ds. Surowców Włókienniczych,

KT 25 ds. Mas Włóknistych, Papieru, Tektury i ich Przetworów,

KT 26 ds. Wyrobów Włókienniczych,

KT 27 Pokryć Podłogowych i Palności Wyrobów Włókienniczych.

Zgodnie z Zarządzeniem nr 24 Prezesa Polskiego Komitetu Normalizacyjnego z dniem 1. czerwca 2010 r. w sprawie wprowadzenia do stosowania systemu e-KT, członkowie KT wykorzystują dostępny internetowo **Moduł KT** systemu e-KT. Z jednej strony takie rozwiązanie znacznie ułatwia dostęp do dokumentów normalizacyjnych z zakresu danego komitetu technicznego, ale z drugiej strony brak spotkań członków komitetu ogranicza wspólną dyskusję nad przedkładanymi propozycjami norm. Jedną z konsekwencji takiej sytuacji jest raczej biernie uczestnictwo ekspertów z Polski w powstających normach z zakresu włókiennictwa.

Krajowe organizacje normalizacyjne, w tym PKN, nie są odpowiedzialne za treść powstających norm. PKN organizuje jedynie proces uczestnictwa członków odpowiedniego Komitetu Technicznego w etapie powstawania normy – zwykle w formie elektronicznego zgłaszania poprawek i głosowania – i opracowywania krajowej wersji normy.

Teksty polskich norm na podstawie aktualnej ustawy o normalizacji, są chronione prawem autorskim scedowanym na PKN, konsekwencją czego jest między innymi ograniczony ich bezpłatny dostęp w bibliotekach publicznych [3].

Od chwili ratyfikacji Traktatu Ateńskiego 1 maja 2004 r., na mocy którego Polska stała się członkiem Unii Europejskiej, Polski Komitet Normalizacyjny zajmuje się przede wszystkim wprowadzaniem do zbioru polskich norm (PN) Norm Europejskich (EN), tworzonych przez Europejski Komitet Normalizacyjny CEN. Jednym z warunków do spełnienia była harmonizacja polskiego systemu norm technicznych w procesie akcesyjnym.

W Unii Europejskiej, a tym samym w Polsce, funkcjonuje system harmonizacji prawa technicznego warunkujący swobodny obrót towarów gwarantujących bezpieczeństwo produktu dla ludzi i środowiska. System ten jest nazwany „nowym podejściem” (ang. New Approach), a podstawowym jego elementem są dyrektywy wydane przez Komisję Europejską. Dyrektywy nowego podejścia to regulacje prawne obowiązkowe do jednakowego wdrożenia przez wszystkich członków UE, opracowane w celu stworzenia jednolitego systemu przepisów pozwalających na zlikwidowanie barier technicznych. W Polsce najważniejszym aktem prawnym transponującym dyrektywy nowego podejścia do prawa krajowego jest ustawa o systemie zgodności. Normy zharmonizowane to te Europejskie Normy, opracowane przez Europejskie Organizacje Normalizacyjne, które uwzględniają zasadnicze wymagania poszczególnych dyrektyw. Dyrektywa 2002/61/EC Parlamentu Europejskiego z 19 czerwca 2002 roku dotyczy ograniczenia sprzedaży i stosowania niektórych niebezpiecznych substancji i dodatków, głównie barwników azowych. Między innymi w p. 5. Dyrektywy napisano, że dla ochrony zdrowia ludzi należy zakazać obecności niebezpiecznych barwników azowych w barwnych wyrobach włókienniczych i ze skóry na rynku. W p. 7. dla stosowania tej Dyrektywy konieczne jest opracowanie najlepiej przez Europejski Komitet Normalizacyjny zharmonizowanych metod badawczych, nie później jak w 2003 roku. W p. 8. opracowane metody badań powinny być nowelizowane, a ich zakres obejmować również nowe związki, zgodnie z najnowszą wiedzą naukową, w tym możliwość wykrywania 4-aminoazobenzenu (nie później jak do sierpnia 2005 r.).

Normy Europejskie nie są powszechnie dostępne (nie można kupić Normy Europejskiej), są natomiast dostępne w implementacjach krajowych. W każdym kraju członkowskim UE i EFTA teksty norm krajowych wprowadzających Normy Europejskie są takie same. Polska Norma wprowadzająca Normę Europejską ma oznaczenie **PN-EN**, niemiecka **DIN-EN** itd. Obywatel na przykład Estonii posługujący się swoją normą krajową ma pewność, że wypełniając jej postanowienia spełnia jednocześnie postanowienia norm pozostałych krajów UE i EFTA. Liczba norm zharmonizowanych tylko w 2005 r. wynosiła około 3100 na ogólną liczbę około 14500 funkcjonujących w Unii Europejskiej [4].

W zakresie włókiennictwa w normalizacji europejskiej CEN opracowaniem norm zajmuje się Komitet Techniczny TC 248, powołując na regularnie odbywanych spotkaniach ekspertów, odpowiednie grupy robocze (WG). W normalizacji międzynarodowej ISO zagadnieniami włókiennictwa zajmuje się Komitet Techniczny TC 38.

W opracowywaniu dokumentów normalizacyjnych bierze udział zbyt mała reprezentacja małych i średnich przedsiębiorstw. Może to skutkować nie do końca właściwą reprezentacją tego sektora wytwórczości w redagowaniu norm. Dla zrozumienia i ułatwienia redakcji potrzebnych dla tego sektora norm, CEN/CENELEC opracowało przewodnik numer 17 zatytułowany "Przewodnik dla piszących normy z uwzględnieniem potrzeb małych i średnich przedsiębiorstw (*Guidance for writing standards taking into account micro, small and medium-sized enterprises (SMEs) needs*)" co powinno zachęcić i ułatwić włączenie się reprezentantów tych przedsiębiorstw w prace komitetów technicznych.

Należy jednocześnie podkreślić, że europejski przemysł tekstyliów, odzieży i obuwia jest realizowany w ponad 95 % przez małe i średnie zakłady SME, razem z łańcuchem kooperantów to wartość produkcji ponad 180 bilionów euro i zatrudnieniu około 3 mil. ludzi [5]. Zagadnienie oceny właściwości wyrobów włókienniczych, zgodnie z opracowanymi normami, wielokrotnie przedstawiano na spotkaniach z przedstawicielami firm tekstylnych [6,7].

2. Normy europejskie dotyczące oznaczania uwalnianych z barwników azowych amin aromatycznych

Zgodnie z wymogami Dyrektywy 2002/61/EC Europejski Komitet Normalizacyjny, z uczestnictwem wszystkich aktywnych ekspertów w tej dziedzinie z krajów członkowskich Unii

Europejskiej do 2003 roku opracował dwie normy umożliwiające oznaczenie obecnych na włóknie, wymienionych w Dyrektywie, amin aromatycznych. Rozróżnienia dokonano ze względu na dostępność barwników azowych na włóknie w wodnym roztworze środka redukującego – podsiarczyny sodu. Norma PN EN 14362-1:2003 Metody oznaczania niektórych amin aromatycznych powstałych z barwników azowych – Część 1: Wykrywanie zastosowania niektórych barwników azowych bez ekstrakcji. Metodę należy stosować do oznaczania amin aromatycznych na wyrobach włókienniczych pochodzenia naturalnego takich jak włókna celulozowe i wełna.

Druga norma PN EN 14362-2: 2003 Metody oznaczania niektórych amin aromatycznych powstałych z barwników azowych – Część 2: Wykrywanie zastosowania niektórych barwników azowych dostępnych poprzez ekstrakcję włókien.

Zakres norm określa ich zastosowanie do wykrywania niektórych barwników azowych, których użycie do barwienia lub drukowania wyrobów włókienniczych jest zabronione ze względu na uwalnianie amin aromatycznych wymienionych w Dyrektywie 2002/61/EC. Tę samą listę amin podano w zaleceniu, z 18 grudnia 2006 r. REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals) załącznik XVII. Wyroby włókiennicze w obrocie handlowym nie powinny zawierać amin aromatycznych podanych w tabeli 1.

Tabela 1. Aminy aromatyczne wymienione w Dyrektywie 2002/61/EC.

Lp.	Nazwa aminy	Numer CAS	76/769/EEC* 2002/61/EC	Numer indeksu	Numer EC	IARC**
1	4-aminobifenyl	92-67-1	kat.1	612-072-00-6	202-177-1	1
2	benzydyna	92-87-5	kat.1	612-072-00-6	202-177-1	1
3	p-chloro-o-toluidyna	95-69-2	+	612-042-00-2	202-199-1	2A
4	2-naftyloamina	91-59-8	kat.1		202-441-6	1
5	o-aminoazotoluen*	97-56-3	kat.2	612-022-00-3	202-080-4	2B
6	5-nitro-o-toluidyn	99-55-8	+	611-006-00-3	202-591-2	3
7	p-chloroanilina	106-47-8	kat.2		202-765-8	2B
8	2,4-diaminoanizol	615-05-4	+	612-137-00-9	203-401-0	2B
9	4,4'-metylenodianilina	101-77-9	kat.2	612-051-00-1	202-974-4	2B
10	3,3'-dichlorobenzydyna	91-94-1	kat.2	612-068-00-4	202-109-0	2B
11	3,3'-dimetoksybenzydyna	119-90-4	kat.2	612-036-00-x	204-355-4	2B
12	3,3'-dimetylobenzydyna	119-93-7	kat.2	612-041-00-7	204-358-0	2B
13	3,3'-dimetylo-4,4'-diamino difenylometan	838-88-0	kat.2	612-085-00-7	212-658-8	2B
14	p-krezydyna	120-71-8	+		204-419-1	2B
15	4,4'-metylenobis (2-chloro-anilina)	101-14-4	kat.2	612-078-00-9	202-918-9	2A
16	eter 4,4'-diaminodifenyłowy	101-80-4	+		202-977-0	2B
17	4,4'-tidianilina	139-65-1	+		205-370-9	2B
18	o-toluidyna	95-53-4	kat.2	612-091-00-x	202-429-0	2A
19	2,4-diaminotoluen	95-80-7	kat.2	612-099-00-3	202-453-1	2B
20	2,4,5-trimetyloanilina	137-17-7	+		205-282-0	3
21	o-anizydyna	90-04-0	kat 2	612-035-00-4	201-963-1	2B
22	4-aminoazobenzen	60-09-3	kat.2	611-008-00-4	200-453-6	2B

*+ obecna na liście,

** **Międzynarodowa Agencja Badań nad Nowotworami (IARC** z ang. *International Agency for Research on Cancer*) - agenda WHO mieszcząca się w Lyonie we Francji i zajmująca się klasyfikacją czynników i substancji rakotwórczych.

Klasyfikacja zaproponowana przez IARC obejmuje 4 klasy podzielone na 5 kategorii.

Grupa 1 substancje rakotwórcze dla człowieka.

Grupa 2A substancje prawdopodobnie rakotwórcze dla człowieka.

Grupa 2B substancje możliwie rakotwórcze dla człowieka.

Grupa 3 substancje niemożliwe do zaklasyfikowania, jako rakotwórcze dla człowieka.

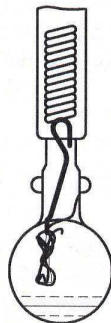
Grupa 4 substancje prawdopodobnie nierakotwórcze dla człowieka.

Założenie opracowanych metod badawczych polega na oznaczeniu obecności wymienionych w tabeli 1 zakazanych amin aromatycznych powstających w wyniku redukcji grupy lub grup azowych niektórych barwników stosowanych do barwienia wyrobu włókienniczego. Badanie należy wykonać na próbce wyrobu włókienniczego osobno w zależności od barwy i rodzaju włókna. Według metody PN EN 14362-1:2003 próbka wyrobu włókienniczego (1 g) jest poddawana w zamkniętej kolbie reakcyjnej działaniu wodnego roztworu (17 ml) buforowego cytrynian – wodorotlenek sodu o pH 6 w temperaturze 70 °C w czasie 30 minut. Następnie do roztworu w kolbie należy dodać 3,0 ml roztworu ditionianu (III) sodu (200 mg/ml) i zredukować barwnik w czasie kolejnych 30 minut, utrzymując stałą temperaturę kąpeli (70 ± 2)°C. Po tym czasie roztwór schłodzić do temperatury pokojowej.

Powstałe w tym procesie aminy aromatyczne są rozdzielane do fazy rozpuszczalnika organicznego jakim jest eter t-butyłometylowy (40 ml) na kolumnie wypełnionej ziemią okrzemkową. Ilościowo uzyskany ekstrakt następnie jest zatężany do około 1 ml. stosując wyparkę próżniową, w temperaturze nie wyższej jak 50 °C. Pozostałość osuszyć gazem obojętnym. Z suchej pozostałości, aminy są rozpuszczane w metanolu, octanie etylu lub eterze t-butyłometylowym odpowiednio dla potrzeb ilościowego oznaczania amin za pomocą chromatografii i niezwłocznie badane. Polecane metody oznaczania to HPLC/DAD lub GC/MSD.

Jeśli aminy zostały oznaczone jedną metodą chromatograficzną, należy potwierdzić ich obecność jeszcze jedną lub dwiema metodami alternatywnymi.

W normie PN EN 14362-2: 2003 opisano metodykę wykrywania stosowania barwników azowych do barwienia niektórych wyrobów włókienniczych z włókien syntetycznych. Dla umożliwienia redukcji barwnika jest konieczna wcześniejsza ekstrakcja barwnika z włókna w odpowiednim rozpuszczalniku. Ekstrakcję zaleca się wykonać pod chłodnicą zwrotną w aparacie, którego schemat przedstawiono na rysunku 1.



Rysunek 1. Aparat do ekstrakcji próbki włókienniczej.

Próbkę z włókna poliestrowego (1,0 g), oddzielnie dla każdego koloru, umieścić w aparacie do ekstrakcji, a do kolby wlać 25 ml chlorobenzenu. Ekstrakcję wykonać w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika w czasie 30 min. Ekstrakt z barwnikiem zatężyć w wyparce w temperaturze nie przekraczającej 60°C. Z suchej pozostałości rozpuścić barwnik w niewielkiej ilości metanolu.

Dalsze postępowanie, w celu oznaczenia aminy aromatycznej, wykonuje się analogicznie jak opisano powyżej w normie PN EN 14362-1: 2003.

Przedstawiona w normach metodyka oznaczania amin aromatycznych jest procedurą ilościową i relatywnie skomplikowaną, a wynik może decydować o posądzeniu użycia niewłaściwego barwnika w procesie barwienia wyrobu włókienniczego. Dlatego bardzo ważną sprawą jest powtarzalność metody zarówno w jednym laboratorium jak i w różnych jednostkach. W normach przedstawiono wyniki badań międzylaboratoryjnych wykonanych w 11 laboratoriach.

Tabela 2. Wyniki badań międzylaboratoryjnych oznaczania aminy zgodnie z procedurą opisaną w normie PN EN 14362-1: 2003.

Metoda	Włókno	Amina	$\bar{x}$	$S_{(r)}$	R	$S_{(R)}$
HPLC	Wełna	3,3'-dimetylobenzydyna	25,9	1,7	12,7 (49,1)	4,5
HPLC	Bawełna	benzydyna	29,7	1,9	11,5 (38,7)	4,1
HPLC	wiskoza	3,3'-dimetoksybenzydyna	22,5	1,0	7,9 (35,1)	2,8
HPLC	Wełna	4,4'-diaminodifenylometan	17,7	1,1	7,5 (42,4)	2,6
HPLC	wełna	o-toluidyna	22,6	1,6	13,8 (61,1)	4,9

$\bar{x}$ - wartość średnia;

R - odtwarzalność;

$S_{(r)}$ - odchylenie standardowe powtarzalności;

$S_{(R)}$ - odchylenie standardowe odtwarzalności.

Zgodnie z Dyrektywą 2002/61/EC określono graniczną wartość wykrywanych amin na poziomie 30 mg/kg. Jeśli analizowana zawartość aminy jest wyższa niż 30 mg/kg., należy przyjąć, że określony barwnik azowy był zastosowany. Jeśli natomiast wynik analizy jest mniejszy jak 30 mg/kg wyrobu, bez dodatkowych informacji takich jak rodzaj i czystość zastosowanych barwników nie można z całą pewnością stwierdzić, że zastosowano barwnik azowy uwalniający zakazane aminy aromatyczne.

Dalsze prace badawcze w różnych ośrodkach krajowych UE i dyskusje w gronie ekspertów spowodowały, że w 2009 roku na spotkaniu TC 248 podjęto uchwałę nowelizacji opisanych wyżej norm. Postanowiono połączyć metodykę oznaczania amin, z norm PN EN 14362-1: 2003 i PN EN 14362-2: 2003 w jedną normę EN 14362-1: 2012 Tekstylnia - Metody oznaczania niektórych amin aromatycznych powstałych z barwników azowych – Część 1: Wykrywanie zastosowania niektórych barwników azowych dostępnymi metodą z ekstrakcją i bez ekstrakcji włókien. Jednocześnie do treści tej normy postanowiono włączyć merytoryczną zawartość normy EN ISO 12313 Metoda wykrywania i oznaczania niektórych amin pochodzących z barwników azowych (*Method for the detection and determination of certain listed amines derived from azo colorants in dyestuffs*). Norma PN EN 14362-1: 2012 jest wprowadzona do zbioru polskich norm tak zwaną metodą „okładkową” co oznacza, że jej treść nie jest oficjalnie tłumaczona na język polski, a jedynie dołączono pierwszą stronę podając tłumaczenie tytułu normy.

Ze względu na redukcję wszystkich wiązań azowych w warunkach opisanych w powyższej metodzie, nie jest możliwe oznaczenie wszystkich amin aromatycznych wymienionych w tabeli 1. Jeśli wyrób włókienniczy zawierał barwnik uwalniający 4-aminoazobenzen, to związek ten redukowany jest do aniliny i diaminobenzenu. Aminy z tabeli 1, o numerach CAS 97-56-3 (Nr 5) i 99-55-8 (Nr 6) ulegają dalszej redukcji do amin o numerach CAS 95-53-4 (Nr 18) i 95-80-7 (Nr 19). W związku z tym opracowano normę EN 14362-3 Tekstylnia - Metody oznaczania niektórych amin aromatycznych powstałych z barwników azowych – Część 3: Wykrywanie zastosowania niektórych barwników azowych, które mogą uwalniać 4-aminoazobenzen (*Textiles – Methods for determination of certain aromatic amines derived from azo colorants – Part 3: Detection of the use of certain azo colorants which may release 4-aminoazobenzene*).

Kluczowym problemem uzyskania powtarzalnych i wiarygodnych wyników analizy amin aromatycznych jest właściwe, ilościowe wykonanie ekstrakcji barwnika z włókna wówczas gdy barwnika nie można bezpośrednio zredukować środkiem redukującym. Barwniki azowe, które można redukować bez ekstrakcji z włókna są stosowane do barwienia:

- włókien celulozowych na przykład bawełny, wiskozy;
- włókien proteinowych na przykład wełny, jedwabiu naturalnego;
- włókien syntetycznych takich jak poliamid czy poliakrylonitryl.

Barwniki azowe, których oznaczenie jest możliwe po procesie ekstrakcji stosowane są do barwienia włókien syntetycznych i należą do grupy barwników zawieszinowych. Barwniki takie stosuje się do barwienia włókien poliestrowych, poliamidowych, octanowych, poliakrylowych. W normie szczegółowo opisano procedurę postępowania dla wyrobów wykonanych z różnych włókien.

Wyroby włókiennicze wykonane z mieszaniny włókien naturalnych i syntetycznych analizuje się wykonując w pierwszej kolejności ekstrakcję barwnika. Podstawą ilościowego oznaczenia uwalnianych amin aromatycznych jest całkowite odbarwienie analizowanej próbki wyrobu włókienniczego poprzez bezpośrednią redukcję barwnika na włóknie, ekstrakcję z włókna i redukcję lub stosując kombinację obu tych technik.

Jeśli próbka nie jest całkowicie odbarwiona po ekstrakcji, należy ją rozdrobnić i poddać działaniu środka redukującego razem z barwnikiem w ekstrakcie.

Podjęto starania jednoznacznego zdefiniowania, kiedy należy wykonać procedurę ekstrakcji barwnika z wyrobu włókienniczego. Wszystkie możliwe kombinacje bawionych włókien podzielono na cztery przypadki podane jak w tabeli 3.

Tabela 3. Zastosowanie techniki ekstrakcji barwnika zawieszinowego w zależności od rodzaju włókna w analizowanym wyrobie włókienniczym [EN 14362-1:2012].

Rodzaj włókna	Stosowanie barwnika zawieszinowego	przypadek	Czy ekstrakcja barwnika zawieszinowego jest konieczna?
Włókna naturalne	nie	A	nie
Włókna syntetyczne	nie	B	nie
	nieokreślone	C	tak
	tak	D	tak
Jeśli włókno nie jest barwione, nie wykonuje się badania.			
Wyroby drukowane pigmentami wybrać przypadek wyznaczony rodzajem włókna.			

Do analizy stosowania barwników zawieszinowych, próbka wyrobu włókienniczego jest w pierwszej kolejności poddana ekstrakcji chlorobenzenem w aparacie jak przedstawiono na rysunku 1. Ekstrakt jest zateżniony w wyparce, a barwnik rozpuszczany w metanolu i poddawany redukcji w warunkach jak opisano w normie z 2003 roku. Jeśli próbka wyrobu włókienniczego nie całkowicie odbarwiła się podczas ekstrakcji, należy ją umieścić wraz z ekstraktem barwnika w kąpieli redukującej.

W przypadku próbek należących do przypadku A i/lub B z tabeli 3 rozdrobnione próbki poddać bezpośrednio działaniu środka redukującego w kąpieli z dodatkiem 2 ml metanolu.

Redukcję wiązania azowego w barwniku wykonuje się w zamkniętym reaktorze stosując 15 ml roztworu buforowego i ditionianu (III) sodu w warunkach jak opisano w poprzedniej wersji normy.

Z roztworu po redukcji barwnika, powstałe aminy są wymywane na kolumnie za pomocą rozpuszczalnika – eteru t-butyłometylowego. Wysuszoną pozostałość rozpuścić w odpowiednim rozpuszczalniku i analizować zawartość amin chromatograficznie. Analizę należy wykonać w czasie nie dłuższym jak 24 godz.

Do analizy powinno się użyć wszystkie elementy odzieży włącznie z wszywką tekstylną, niemi czy haftem. Badaniu poddaje się próbki o masie 1 g., jeśli element odzieży posiada masę do 0,5 g (np. wszywka) należy uznać taki element za mało znaczący, a próbki poniżej 0,2 g nie poddaje się analizie.

Procedura dopuszcza jednoczesne badanie próbki składającej się z włókien o trzech różnych kolorach przy równym ich udziale.

Zawartość amin jest obliczana jako udział masowy „w” w mg/kg próbki włókienniczej zgodnie z poniższym równaniem.

$$w = \frac{\rho_s \times V}{m_E}$$

gdzie:

ρ_c stężenie aminy w roztworze kalibracyjnym, $\mu\text{g/ml}$;

V końcowa objętość analizowanej próbki, ml;

m_E masa próbki wyrobu włókienniczego, g.

Norma zawiera załączniki

- **A** (informacyjny) opisujący analizę chromatograficzną; TLC cienkowarstwową chromatografię, HPLC chromatografię cieczową wysokiej rozdzielczości, HPLC/MS chromatografię wraz z detektorem masowym, GC/MS chromatografię gazową i CE elektroforezę kapilarną. Podano chromatogram z pikami 22 wymienionych w tabeli amin aromatycznych.

- **B** (informacyjny) podano wyniki statystycznej oceny niezawodności metody na podstawie wykonanych badań międzylaboratoryjnych, podane w tabeli jak w poprzedniej wersji.

- **C** (informacyjny) interpretacja uzyskanych wyników – podobnie jak w poprzedniej wersji granicą stwierdzenia obecności aminy na włóknie jest 30 mg/kg. Metodą opisaną w tej metodzie nie można oznaczyć 4-aminoazobenzenu, który w tych warunkach redukuje się do aniliny i 1,4-fenylendiaminy.

- **D** (informacyjny) podano w tabeli rodzaj barwnika zwyczajowo stosowanego do barwienia określonych włókien. Kryteria analizy barwników na wyrobach drukowanych.

- **E** (informacyjny) opisano szczegółowo procedurę ekstrakcji ciecz/ciecz analizowanej aminy bez korzystania z kolumny z ziemią okrzemkową.

- **F** (normatywny) metoda oznaczania określonych amin bezpośrednio z barwnika handlowego. Analizę wykonuje się zgodnie z opisaną w normie EN ISO12313 procedurą z pominięciem ekstrakcji barwnika z próbki włókienniczej.

We wprowadzeniu do normy **EN 14362-3: 2012** wyjaśniono, że barwniki azowe, które mogą tworzyć 4-aminoazobenzen, w warunkach redukcji zdefiniowanych w procedurze opisanej w EN 14362-1:2012 tworzą się dwie aminy, a mianowicie anilinę i 1,4-fenylendiaminę. Tak więc stosując tylko pierwszą część tej normy nie jest możliwe oznaczenie barwników uwalniających

4-aminoazobenzen bez dodatkowych informacji na przykład o ich budowie chemicznej. Norma EN 14362-3 jest uzupełnieniem procedury z części 1 i opisuje specjalne warunki oznaczania niektórych barwników azowych w wyrobach odzieżowych, które mogą uwalniać 4-aminoazobenzen:

- bezpośrednio redukując barwnik na włóknie, bez ekstrakcji wstępnej – metoda szczególnie stosowana do wyrobów z włókien celulozowych i proteinowych,
- z wstępną ekstrakcją barwnika z włókna, szczególnie poliestrowego.

Norma ta powinna być stosowana wówczas, gdy po analizie metodą EN 14362-1 oznaczona była anilina i 1,4-fenylendiamina lub tylko anilina.

Dla wyrobów z mieszaniny włókien konieczne może być zastosowanie obu z powyższych sposobów oznaczania aminy.

Opisaną procedurę można stosować do oznaczania 4-aminoazobenzenu jako barwnika (Solvent Yellow 1) obecnego na wyrobie włókienniczym.

Zasada metody polega na wybraniu odpowiednich próbek do analizy (dla każdego koloru oddzielnie), które następnie są poddawane badaniu metodą ekstrakcji barwnika zawiesinowego i/lub bezpośredniej redukcji na włóknie dla innych rodzajów barwników – zgodnie z informacją podaną w normie EN 14362-1:2012 i tabeli 4.

Tabela 4. Zastosowanie techniki ekstrakcji barwnika zawiesinowego w zależności od mieszaniny włókien [EN 14362-1:2012].

Czy ekstrakcja barwnika zawiesinowego jest konieczna?		Drugi składnik mieszanki			
		A	B	C	D
Składnik mieszanki włókien	A	nie	nie	tak	tak
	B	nie	nie	tak	tak
	C	tak	tak	tak	tak
	D	tak	tak	tak	tak
Oznaczenia A, B, C i D takie same jak w tabeli 3					

Próbka włókiennicza z dodatkiem 7 ml metanolu lub barwnika po ekstrakcji z próbki rozpuszczony w metanolu, w kolbie reakcyjnej mieszana jest z 9 ml 2% roztworu wodnego wodorotlenku sodu. Następnie jest dodawany wodny roztwór podsiarczyny sodu i w temperaturze 40 °C, wykonywana redukcja w czasie 30 min. Powstający w tych warunkach 4-aminoazobenzen jest rozdzielany eterem t-butylo-metylowym, po dodaniu do roztworu 7 g chlorku sodu, i analizowana jego ilość chromatograficznie.

Dla bezpośredniej oceny obecności 4-aminoazobenzenu roztwór barwnika w metanolu można bezpośrednio poddać analizie chromatograficznej pomijając etap redukcji.

Podobnie jak w pierwszej części normy, wykrycie aminy jedną metodą wymaga potwierdzenia jej obecności chociaż jeszcze jedną metodą.

We wszystkich opisanych analizach stosuje się odczynniki o najwyższej czystości chemicznej. Szczególnie istotne jest stosowanie świeżego wodnego roztworu podsiarczyny sody o stężeniu $\rho=200$ mg/ml w czasie jednej godziny od przygotowania.

Poprawne wykonanie analizy chromatograficznej wymaga stosowania w laboratorium próbek substancji standardowych związków analizowanych na włóknie.

Podobnie jak część pierwsza, norma zawiera załączniki:

- **A** (informacyjny) warunki analizy chromatograficznej;
- **B** (normatywny) odpowiednie równania pozwalające na obliczenie zawartości 4-aminoazobenzenu;
- **C** (informacyjny) wyniki statystycznej oceny powtarzalności oznaczeń z wybarwionych próbek włókna poliestrowego i jedwabiu w badaniu międzylaboratoryjnym.
- **D** (informacyjny) interpretacja uzyskanych wyników z rozgraniczeniem na wynik poniżeji powyżej 30 mg/kg 4-aminoazobenzenu.

3. Metody oznaczania niektórych barwników w propozycji norm międzynarodowych ISO

Międzynarodowa Organizacja Normalizacyjna podczas jednego ze spotkań ekspertów Komitetu Technicznego TC38 w 2010 r. uzgodniła opracowanie trzech norm serii 16373 dotyczących oznaczania na wyrobie włókienniczym niektórych barwników. W tym celu powołano nową grupę roboczą WG26 “Chemicznej analizy barwników i barwionych wyrobów włókienniczych”.

Normy serii **16373 Textiles – Dyestuffs** opracowywane są wspólnie przez ekspertów ISO/TC38 Textiles i CEN/TC248 Textiles and textile products. Na obecnym etapie opracowania proponuje się podział tej normy na trzy części.

Część 1. ISO 16373-1 Tekstylnia – Barwniki – Część 1. Ogólne zasady badania barwionych wyrobów włókienniczych w celu identyfikacji barwnika.

Część 2. ISO 16373-2 Tekstylnia – Barwniki – Część 2. Ogólna procedura oznaczania określonych, w tym kancerogennych i alergennych barwników po ekstrakcji z włókna. Zasada metody polega na ekstrakcji barwnika w roztworze pirydyna woda. Rozpuszczalnik ten uznaje się za najbardziej skuteczny w stosunku do znacznej grupy barwników alergennych i kancerogennych.

Część 3. ISO 16373-3 Tekstylnia – Barwniki – Część 3. Ogólna procedura oznaczania określonych, w tym kancerogennych i alergennych barwników po ekstrakcji z włókna. Opisuje procedurę ekstrakcji określonych barwników kancerogennych, a ekstrakcję wykonuje się stosując mieszaninę trietyloaminy i metanolu.

W przedstawionych propozycjach część ekspertów nie zgadza się na opracowanie dwóch norm ISO 16373-2 i ISO 16373-3 dotyczących ilościowego oznaczania barwników metodą różniącą się zastosowanym rozpuszczalnikiem do ekstrakcji. Z doświadczenia wynika, że nie wszystkie barwniki da się ilościowo usunąć z włókna metodą ekstrakcji. Opracowanie dwóch norm dotyczących oceny tych samych barwników stosując różne rozpuszczalniki do ekstrakcji może być niezrozumiałe dla uczestników rynku wyrobów włókienniczych.

Norma ISO/DIS 16373-1 lipiec 2012 podaje procedurę jakościowej analizy barwnika. Przed dokonaniem identyfikacji barwnika należy określić rodzaj włókna jakie zostało zabarwione tym barwnikiem. Ustalając rodzaj włókna można bazować na informacji podanej przez producenta wyrobu włókienniczego lub powinna być wykonana identyfikacja włókna na przykład zgodnie z techniką opisaną w ISO/TR 11827.

Zgodnie z treścią normy barwniki stosowane we włókiennictwie dzieli się na niżej wymienione grupy.

1. **Barwniki kwasowe** – są rozpuszczalnymi w wodzie związkami o anionowym charakterze. Barwią włókno w kąpieli obojętnej lub kwaśnej, tworząc głównie wiązanie jonowe typu soli między anionowymi grupami barwnika a kationowymi grupami we włóknie.

2. **Barwniki azowe tworzone na włóknie** – są nierozpuszczalne w wodzie i powstają na włóknie w wyniku reakcji sprzęgania rozpuszczalnego w wodzie zdwuazowanego składnika czynnego z również rozpuszczalnym w alkalicznym roztworze wodnym składnikiem biernym posiadającym powinowactwo do bawełny.

3. **Barwniki kationowe** – są związkami o charakterze kationowym, rozpuszczalnymi w wodzie. Barwią włókno z kąpieli obojętnej lub kwaśnej tworząc, przynajmniej w znacznej części, wiązanie jonowe między kationowymi grupami barwnika i anionowymi grupami we włóknie.

4. **barwniki chromowe** – barwniki kwasowe, które można poddawać obróbce dwuchromianem potasu co skutkuje powstaniem na włóknie kompleksu barwnika z chromem. W uwadze podano, że ze względu na obecność w ściekach toksycznych jonów chromu, chromowanie barwników jest zakazane.

5. **Barwniki bezpośrednie** – bezpośrednio zabarwiają włókno celulozowe z kąpieli wodnej według mechanizmu sorpcji.

6. **Barwniki dyspersyjne** (zawiesinowe) – są nierozpuszczalne w wodzie. Produkt handlowy zawiera środek dyspersyjny i sprzedawane są w postaci pasty lub wysoko rozdrobnionego proszku.

7. **Barwniki metalokompleksowe** – są to kompleksy metalu, najczęściej chromu, z odpowiednim barwnikiem kwasowym. Wyróżnia się barwniki metalokompleksowe typu 1:1 i częściej obecnie stosowane barwniki typu 1:2.

8. **Barwniki reaktywne** – są to związki zawierające w cząsteczce chromofor i odpowiednią grupę reaktywną umożliwiającą reakcję chemiczną barwnika z włóknom. Powstaje wiązanie chemiczne między barwnikiem a włóknom.

9. Barwniki siarkowe

10. **Barwniki kadziowe**. Zarówno barwniki siarkowe jak i kadziowe są nierozpuszczalne w wodzie i przed procesem barwienia redukuje się barwnik do formy rozpuszczalnej i posiadającej powinowactwo do włókna. Barwnik we włóknie odpowiednio utlenia się ponownie do formy nierozpuszczalnej w wodzie.

Wśród wymienionych wyżej, z wyjątkiem barwników siarkowych i kadziowych, można wyróżnić **barwniki azowe** – to związki w których wyróżnia się grupę $R-N=N-R'$, gdzie R i R' może być odpowiednio arylem lub alkilem. $-N=N-$ to grupa azowa.

Identyfikację barwnika na włóknie rozpoczyna się od rozpoznania zastosowania pigmentu do zabarwienia włókna pod mikroskopem. Charakterystycznym jest widoczna warstwa pigmentu na powierzchni włókna i brak głębokiego przebarwienia włókna.

Przed kolejnymi etapami analizy z włókna należy usunąć preparacje wykonując dwukrotnie obróbkę próbki w wrzącym 1% wodnym roztworze kwasu solnego w czasie 5 min.

W kolejnych etapach, opisanej procedury, wykonuje się identyfikację barwników na włóknie w kilku krokach:

- dla barwników kwasowych, kationowych, bezpośrednich i reaktywnych przez kolejno następującą po sobie próbę mycia barwnika z próbki w 1% wrzącym roztworze wody amoniakalnej, 5% wrzącym roztworze kwasu octowego lub wrzącym roztworze 5% wodorotlenku sodu,
- dla barwników siarkowych, kadziowych, reaktywnych, czerni anilinowej, azowych tworzonych na włóknie, zawieszinowych i kwasochromowych z wykorzystaniem redukcji w wodnym alkalicznym roztworze ditionianu (III) sodu w temperaturze wrzenia,
- barwniki metalokompleksowe przez obserwację zmiany barwy w wyniku usunięcia metalu z kompleksu i zawieszinowe przez obserwację zabarwienia warstwy eteru dietylowego,
- ekstrakcja mieszaniną pirydyna woda – barwniki metalokompleksowe lub zawieszinowe,
- analizę popiołu po spalaniu.

W załączniku A (informacyjnym) zamieszczono tabelę przedstawiającą zastosowanie różnych grup barwników do barwienia indywidualnych rodzajów włókien. W załączniku B (informacyjnym) przedstawiono porównanie wyników ilościowej ekstrakcji barwników Acid Red 114, Acid Red 26, Basic Red 9, Disperse Orange 11, Disperse Yellow 3, Direct Red 28 i Direct Black 38 z odpowiedniego włókna stosując roztwór pirydyny z wodą oraz trietyloaminy i metanolu. Efektywność stosowania tych rozpuszczalników dla ekstrakcji przedstawionych barwników z wybarwionego włókna jest różna, generalnie bardziej skutecznym jest ten pierwszy rozpuszczalnik, chociaż jego stosowanie budzi wiele zastrzeżeń.

Norma ISO/DIS 16373-2 lipiec 2012 Tekstylna – Barwniki – Część 2. Ogólna procedura oznaczania określonych, w tym kancerogennych i alergennych barwników po ekstrakcji z włókna. Opisana metoda pozwala na analizę barwnika na wyrobie włókienniczym poddanym ekstrakcji mieszaniną 50/50 pirydyny z wodą w temperaturze wrzenia. Barwnik z ekstraktu analizowany jest chromatograficznie. Wynik analizy wyrażany jest ilością barwnika w mg na kg analizowanego włókna. Jeśli wyznaczona wartość jest większa od 100 mg/kg należy stwierdzić, że wykryty barwnik był zastosowany do barwienia tego włókna.

W załącznikach A, B i C (normatywnym) podano listę barwników odpowiednio kancerogennych, alergennych i innych oraz wzór na obliczenie zawartości barwnika na włóknie. W załączniku D (informacyjnym) przykłady analizy chromatograficznej HPLC/DAD, HPLC/DAD/MS. Wyniki badań międzylaboratoryjnych, dla analizy DAD i MS podano w załączniku E. W opracowaniu, załącznik F (informacyjny), podano w tabeli wyniki wielokrotnego procesu ekstrakcji za-

barwionych próbek roztworem pirydyny z wodą aż do całkowitego odbarwienia. Dla większości analizowanych wybarwień po pierwszej ekstrakcji uzyskano całkowite odbarwienie próbki. Wyjątek stanowią barwniki kationowe na włóknie poliakrylonitrylowym. W pierwszej ekstrakcji takich wybarwień uzyskano prawie 50 % ekstrakcję barwnika z włókna.

Norma ISO/DIS 16373-3 lipiec 2012 Tekstylnia – Barwniki – Część 3. Ogólna procedura oznaczania określonych kancerogennych barwników po ekstrakcji z włókna (metoda z użyciem trietyloaminy/metanolu).

W procedurze tej opisano chromatograficzną ilościową analizę poniżej przedstawionych barwników kancerogennych po ekstrakcji z włókna 0,25 % roztworem trietyloaminy w metanolu. Norma dotyczy analizy następujących barwników:

- C. I. Basic Red 9, CAS No. 569-61-9,
- C. I. Disperse Orange 11, CAS No. 82-28-0,
- C. I. Disperse Yellow 3, CAS No. 2832-40-8,
- C. I. Acid Red 114, CAS No. 6459-9-5,
- C. I. Acid Red 26, CAS No. 3761-53-3,
- C. I. Direct Black 38, CAS No. 1937-37-7,
- C. I. Direct Red 28, CAS No. 573-58-0.

Próbkę wyrobu włókienniczego przed ekstrakcją oczyścić z preparacji tłuszczowych w heksanie wytrząsając w łaźni ultradźwiękowej. Ekstrakcję wykonuje się w zamkniętym naczyniu w 100 ml 0,25 % roztworu trietyloaminy w metanolu w temperaturze 50 °C w czasie 3 godzin w łaźni ultradźwiękowej. Barwnik ilościowo oznacza się w roztworze metanolu chromatograficznie HPLC/DAD lub HPLC/MS.

W załączniku A (informacyjnym) podano podstawowe parametry analizy chromatograficznej, a w załączniku B (informacyjnym) wyniki analizy wszystkich siedmiu barwników w laboratoriach Japonii, Chin, Niemiec, Włoch, Portugalii, UK i Turcji.

Przedstawione powyżej dokumenty normalizacyjne aktualnie przesłane są do oceny i głosowania przez członków ISO. Zakończenie procedury głosowania do końca 2012 roku.

4. Analiza substancji niebezpiecznych stosowanych w wykończeniu wyrobów włókienniczych

Aktualna norma EN 15777 Metody oznaczania ftalanów (*Test methods for phthalates*) dotyczy oznaczania sześciu związków. W regulacjach REACH dodatkowo dodano jeszcze siedemnaście związków (DIPB, lista SVHC) co powinno być ujęte w treści normy jako jej uzupełnienie. Dodatkowo norma wymaga przeglądu i uaktualnienia, szczególnie pod kątem usprawnienia metody ekstrakcji analizowanych substancji z włókna.

Propozycja nowej normy ISO Tekstylnia – Oznaczanie zakazanych środków zmniejszających palność (*Textiles – Determination of banned/restricted flame retardants*) przedstawiona w listopadzie 2011 roku dotyczy oznaczania obecności na wyrobie włókienniczym zakazanych środków stosowanych w wykończeniu zmniejszającym palność. Wyroby włókiennicze z takim wykończeniem są obecnie szeroko stosowane w odzieży ochronnej, pościeli dla dzieci, tkanin dekoracyjnych i meblowych szczególnie w środkach komunikacji publicznej. Niektóre ze stosowanych środków zmniejszających palność wyrobów włókienniczych mogą powodować niekorzystne oddziaływanie na zdrowie człowieka i środowisko. Z tego względu w Europie, USA czy Japonii obowiązują przepisy ograniczające lub zakazujące obecności takich związków na wyrobie włókienniczym. Jak do tej pory nie opracowano normy międzynarodowej pozwalającej wyznaczać obecność niebezpiecznych związków zmniejszających palność na włóknie. W Chinach opracowano taką krajową normę GB/T 24279 – 2009, która może służyć za podstawę do opracowania normy międzynarodowej.

Zasada proponowanej techniki oznaczania osiemnastu substancji stosowanych jako środki zmniejszające palność wyrobów włókienniczych polega na ekstrakcji analizowanego związku rozpuszczalnikami n-hexan/acetone i analizie z użyciem chromatografii gazowej z masowym detektorem spektralnym (GC – MSD), wykorzystując odpowiednią bibliotekę substancji standardowych.

Tabela 5. Środki chemiczne, zakazane, wymienione w normie GB/T 24279 – 2009, stosowane w wykończeniu zmniejszającym palność wyrobów włókienniczych.

Lp.	Nazwa chemiczna	Nazwa skrócona	Numer CAS
1	monobromobifenyl	MonoBB	2052-07-5
2	dibromobifenyl	DiBB	57422-14-2
3	tribromobifenyl	TriBB	59080-34-1
4	tetrabromobifenyl	TetraBB	60044-24-8
5	pentabromo-1,1'-bifenyl	PentaBB	14910-04-4
6	hexabromobifenyl	HexaBB	59080-40-9
7	Heptabromo-1,1'-bifenyl	HeptaBB	35194-78-6
8	oktabromobifenyl	OctaBB	27858-07-7
9	nonabromobifenyl	NonaBB	21453-52-2
10	decabromobifenyl	DecaBB	13654-09-6
11	tri-(2,3-dibromopropyl)-fosforan	TRIS	126-72-7
12	tris-(aziridynyl)-fosforan	TEPA	545-55-1
13	pentabromodifenyleter	PentaBDE	32534-81-9
14	oktabromodifenyleter	OctaBDE	32536-52-0
15	dekabromodifenyleter	DecaBDE	1163-19-5
16	hexabromocyklododekan	HBCDD	25637-99-4
17	parafiny o krótkim chlorowanym łańcuchu węglowym (C10 – C13)	SCCP	85535-84-8
18	tris(2-chloroetyl)fosforan	TCEP	115-96-8

Każdy z wskazanych w tabeli związków, jak również preparat handlowy stosowany w wykończeniu zmniejszającym palność rozpuszczany jest, w określonym stężeniu, w n-heksanie, metanolu lub acetonie. Te same rozpuszczalniki są stosowane do ekstrakcji wskazanych związków z włókna, w czasie 15 min w temperaturze pokojowej na wytrząsarce ultradźwiękowej. Równolegle należy wykonać ekstrakcje dwóch próbek po ok. 1g każda, a wynik porównać z roztworem kontrolnym bez próbki.

Wynik podawany jest jako stosunek masy substancji analizowanej do masy próbki włókienniczej.

$$X_i = \frac{A_i(C_i - C_0)V}{A_{is}m}$$

gdzie: X_i zawartość substancji w wykończonym włóknie, $\mu\text{g/g}$;

A_i powierzchnia pod pikiem chromatografu substancji analizowanej, jednostka powierzchni;

A_{is} powierzchnia pod pikiem chromatografu substancji analizowanej i w roztworze wzorcowym, jednostka powierzchni;

C_i stężenie i -tego środka zmniejszającego palność w roztworze wzorcowym, $\mu\text{g/ml}$;

C_0 stężenie i -tego środka zmniejszającego palność w roztworze kontrolnym, $\mu\text{g/ml}$;

V końcowa objętość roztworu analizowanego środka, ml ;

m masa ekstrahowanej próbki, g .

W kolejnym etapie uzgadniania treści normy proponuje się zmianę nazwy na „Oznaczanie niektórych związków zmniejszających palność” i podział na trzy części:

Część 1: Bromowane środki zmniejszające palność,

Część 2: Fosforanowe środki zmniejszające palność,

Część 3: Krótkołańcuchowe parafiny.

5. Podsumowanie

Przedstawione powyżej dokumenty normalizacyjne i etapy ich doskonalenia w trakcie procesu ustanawiania wskazują na istotność opracowania jednolitych metod ilościowej oceny zawartości niebezpiecznych substancji na wyrobach włókienniczych, szczególnie stosowanych na odzież dla dzieci. W procesie opracowania sprawdzonych metod analizy uczestniczy szereg ekspertów

z różnych ośrodków badawczych w Europie. W opracowaniu norm międzynarodowych obserwuje się znaczący wzrost aktywności ekspertów z Chin, tradycyjnie Japonii i innych krajów azjatyckich. Na tym tle należy odnotować raczej bierny udział ekspertów z Polski nie tylko w redagowaniu treści normy ale i uczestnictwa w pracach naukowych związanych z opracowaniem metod dających powtarzalne wyniki analizy ilościowej.

Zarówno w opracowaniach normalizacji europejskiej, gdzie nacisk położono na oznaczanie zakazanych amin aromatycznych, jak i w normach międzynarodowych kluczowym zagadnieniem oceny ilościowej jest proces ekstrakcji barwnika z włókna. Z własnych doświadczeń wiadomo, że pirydyna jest jednym z najbardziej efektywnych rozpuszczalników dla większości barwników, jednak znane są jej toksyczne i zapachowe dolegliwości i nie powinno się zmuszać w przepisach normalizacyjnych do jej bezwarunkowego stosowania.

6. Literatura

1. Dz.U. z 2002 r., nr 169, poz. 1386; ustawa o normalizacji.
2. Informacja o wynikach kontroli wykonania w 2011 roku budżetu państwa w części 65 – Polski Komitet Normalizacyjny (<http://www.nik.gov.pl/kontrole/wyniki-kontroli-nik/kontrole,9780.html>) (2012-07-11).
3. Ogłoszenie PKN w sprawie praw autorskich do tekstów polskich Norm (<http:pkn.pl/index.php?pid=popup>).
4. Ministerstwo Gospodarki (<http://mg.gov.pl>) Normy zharmonizowane (2012-03-05).
5. Dokument CEN/TC 248 N 1048, 24 January 2012.
6. Gajdzicki B. Problematyka jakości wyrobów włókienniczych w normach ISO; XV Seminarium Polskiego Komitetu Kolorystyki, Mikołajki, wrzesień 1999r.
7. Gajdzicki B. Kierunki zmian oceny odporności wybarwień na światło w normach ISO; XVII Seminarium Polskiego Komitetu Kolorystyki, Piła, wrzesień 2001r.

Lucyna Bilińska

Zakład Włókienniczy „Biliński” Sp. j.

Politechnika Łódzka, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska

Stanisław Ledakowicz

Politechnika Łódzka, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska

Optimalizacja odbarwiania ścieków przemysłowych i roztworów zawierających Ractive Black 5 odczynnikiem Fentona

Decolorization of industrial effluent and solutions containing Ractive Black 5 using Fenton treatment: process optimization

Streszczenie

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań skoncentrowanych na zastosowaniu mieszaniny $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i H_2O_2 czyli tzw. odczynnika Fentona pod kątem optymalizacji procesu odbarwiania roztworów wodnych, mieszanin odwzorowujących skład ścieków rzeczywistych i ścieków po procesie barwienia tekstyliów zawierających barwnik Reactive Black 5. Określono wpływ stężenia i stosunku użytych reagentów na wartość pseudopierwszorzędowej stałej szybkości reakcji odbarwiania k (s^{-1}) badanych roztworów i ścieków. Wyznaczono optymalne warunki odbarwiania odczynnikiem Fentona badanych prób. Wykazano jednocześnie inhibitujący wpływ na odbarwianie badanych roztworów i ścieków środka pomocniczego Perigen LDR i chlorku sodu, powszechnie używanych w procesach barwienia reaktywnego. Aby zachować optymalne warunki odbarwiania w przypadku próbki odwzorowującej skład ścieków należało użyć pięciokrotnie więcej siarczanu żelazawego niż dla roztworu samego barwnika natomiast w przypadku ścieków rzeczywistych była to wartość dwanaście razy większa. Ponadto obok reakcji odbarwiania w wyniku utleniania siarczanu żelazawego do siarczanu żelaza zaobserwowano zachodzenie koagulacji, szczególnie dla próbek, do których dozowano wyższe stężenia tej soli. Odnotowano znaczne ilości osadu tworzącego się w tych próbkach oraz znaczne stężenie nie przereagowanego ditlenku diwodoru. Wyniki uzyskane dla prób laboratoryjnych różniły się od tych uzyskanych dla ścieków rzeczywistych.

Abstract

In this paper the results of the usage of a mixture of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and H_2O_2 ie. Fenton's treatment for decolorization of aqueous solutions, mixtures imitating the composition of real wastewater and effluents from the dyeing process of textiles containing dye Reactive Black 5 was shown. The research was focused on optimizing decolorization process. The influence of the concentration and ratio of reagents on first order decolorization's reaction rate value k (s^{-1}) was tested for the solutions and effluents. The optimum conditions of Fenton's treatment were found. Also the inhibitory effect of Perigen LDR and sodium chloride presence, commonly used in reactive dyeing processes, on the Fenton treatment was shown. To maintain optimum conditions of Fenton treatment for mixtures imitating the composition of real wastewater five as much ferrous sulphate was used then in the case of the RB5 dye solution while this value found for real textile wastewater was twelve as much. Furthermore, in addition decolorization reaction due to the oxidation of ferrous sulfate to ferric sulfate coagulation occurrence was observed, especially for samples containing higher salt concentration. A significant amount of sludge and a significant concentration of unreacted hydrogen peroxide was present in these samples. The results obtained for laboratory samples were differed from those obtained for the real textile wastewater.

Julita Wrębiak

Politechnika Łódzka, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska

Lucyna Bilińska

Zakład Włókienniczy „Biliński” Sp. j.

Politechnika Łódzka, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska

Stanisław Ledakowicz

Politechnika Łódzka, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska

Analiza ścieków włókienniczych pod kątem wyboru najlepszej metody ich oczyszczania

Analysis of textile wastewater for selection of the best methods of their treatment

Streszczenie

Zaprezentowano wyniki analiz rzeczywistych ścieków farbiarskich pochodzących z jednego z zakładów włókienniczych okręgu łódzkiego. Na podstawie badań fizykochemicznych i efektywności odbarwiania kąpieli po procesie barwienia przedstawiono możliwość ich podziału na odrębne strumienie mniej i bardziej biodegradowalne. Odseparowanie mocno zasolonych strumieni ścieków i ich odrębna utylizacja pozwoli na oczyszczanie pozostałych np. metodą osadu czynnego. Wykazano, że badana kąpiel barwiarska z ostatniego płukania (podobnie jak płukanie po obróbce wstępnej) zawiera bardzo małą ilość zanieczyszczeń oraz jest niemal bezbarwna, co pozwala na jej powtórne zastosowanie w kolejnych procesach barwienia bez dodatkowej obróbki. Natomiast kąpiel po pierwszym płukaniu wybarwionego materiału, mimo że zawierała znaczną ilość barwnika, po ozonowaniu została niemal całkowicie odbarwiona, a ChZT i OWO zmniejszyło się o 17% i 16%, a BZT₅ o 62%. Najmocniej zasolone i bardzo intensywnie zabarwione ścieki można więc oczyszczać metodą ozonowania, która pozwala rozłożyć barwnik uzyskując niemal pełną dekoloryzację przy jednoczesnym braku redukcji zasolenia. Tak otrzymaną solankę można wykorzystywać do procesu barwienia (Christie R. M., 2007).

Abstract

The results of real wastewater from one of textile factories in Lodz district analyzes were presented. On the basis of physicochemical tests results and the sewage decolorization efficiency research the possibility of their division into separate streams, more and less biodegradable, was presented. Thanks to separation of highly saline wastewater streams and their disposal, the treatment such as activated sludge method will be possible to use for other waste streams. It was shown that the last rinse bath sample (the same like rinsing bath after pre-treatment) contains very small amount of pollutants, and is almost colorless, which allows to reuse it in subsequent dyeing processes without additional treatment. While the color of the first rinsing bath after dyeing, even though it contains a substantial amount of dye, after ozonation treatment was almost completely reduced, additionally the 17% COD reduction and 16% TOC reduction and 62% BOD₅ reduction was achieved. It seems to be comprehensible that the most salty and heavily colored wastewater can be purified by ozone treatment. This way almost complete dye discoloration can be achieved, without salinity reduction. Received brine can be reused in the dyeing process (RM Christie, 2007).

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:

1. Szara skala do oceny zmian barwy PN EN ISO 105 A02.
2. Szara skala do oceny stopnia zabrudzenia bieli, PN EN ISO 105 A03.
3. ECE detergent w opakowaniach po 2 kg, PN EN ISO 105 C06.
4. Mydło do prania w opakowaniach po 2 kg, PN EN ISO 105 C01-C05.
5. Tkanina towarzysząca wiskozowa (w metrach), PN EN ISO 105 F02.
6. Tkanina towarzysząca poliamidowa (w metrach), PN EN ISO 105 F03.
7. Tkanina towarzysząca poliestrowa (w metrach), PN EN ISO 105 F04.
8. Tkanina towarzysząca poliakrylonitrylowa (w metrach). PN EN ISO 105 F05.
9. Tkanina towarzysząca wieloskładnikowa (pocięta w paczkach), PN EN ISO 105 F10.
10. Tkanina towarzysząca bawełniana (pocięta w paczkach), PN EN ISO 105 F02.
11. Tkanina towarzysząca wełniana (pocięta w paczkach), PN EN ISO 105 F01.
12. Tkanina towarzysząca bawełniana do badania odporności wybarwień na tarcie (pocięta w paczkach), PN EN ISO 105 F09.
13. Błękitna skala do badania odporności barwy na światło, PN EN ISO 105 B01 do B06.
14. Tkanina do oceny rzeczywistej wilgotności podczas badania odporności na światło, ISO 105 seria B.
15. Skala do wizualnej oceny głębokości wybarwienia.

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

Informacji dotyczących składania zamówień i sposobu zakupu udziela

mgr inż. Teresa Basińska,

tel dom. 640 43 93 – wtorek, czwartek w godzinach 8.00 – 14.00.

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

ISBN 978-83-927176-4-5