

Stanisław Pruś

Bogumił Gajdzicki

Stowarzyszenie Polskich Chemików Kolorystów

„Zrównoważone” działania w uprawie i chemicznej obróbce bawełny

Streszczenie

W referacie przedstawiono niektóre kierunki prac podejmowanych przez naukowców, producentów i konsumentów zmierzające do zachowania „zrównoważonego” działania w zakresie zmniejszania ryzyka dla zdrowia ludzi i szkodliwego wpływu na środowisko naturalne. O ile dotyczy to wszystkich rodzajów włókien, o tyle w głównej mierze uwaga kolorystów koncentruje się na bawełnie. Włókno to stanowi co najmniej 40% światowej konsumpcji wszystkich włókien do celów włókienniczych, tj. około 30 milionów ton rocznie. Ze względu na naturalne pochodzenie, możliwość corocznej odnowy i łatwej uprawy bawełna ma bardzo duży udział w gospodarce światowej. Do jej uprawy wykorzystuje się ok. 10% światowego zużycia wszystkich agrochemikaliów i 25% – insektycydów. Wprowadzenie nowych sposobów upraw, takich jak GMO czy bioinżynieria, pozwala znacznie zredukować ilości zużywanych chemikaliów i uzyskać wzrost wydajności o 10-30%, jednak przy wzroście kosztów o ok. 10-45%. Tak duże ilości bawełny powodują, że do jej przerobu zużywa się ogromne ilości wody, barwników i innych chemikaliów, co wywołuje konieczność oczyszczenia ścieków zawierających niezużyte chemikalia i barwniki. Kationizacja bawełny może być jedną z metod znacznej poprawy sytuacji w tym zakresie.

1. Bawełna = „białe złoto”

Stosowanie bawełny do produkcji tekstyliów jest znane od czasów prehistorycznych [1, 2]. Mówi się, że Egipcjanie znali bawełnę już 12 tys. lat p.n.e., ślady włókien bawełnianych z ok. 7.000 p.n.e. znaleziono w jaskiniach w Meksyku. Badania archeologiczne dowodzą, że różne gatunki bawełnicy uprawiano w Ameryce Południowej i Indiach kilka tysięcy lat temu.

Najstarsza wzmianka o bawełnie w źródłach pisanych pochodzi sprzed ponad 3 tysięcy lat - jest zawarta w Rygwedzie [(*Księga hymnów*, dosłownie: *Wiedza o hymnach*), pierwsza z czterech sanhit, z których składają się *Wedy*, najstarsze księgi Indii]. Tysiąc lat później grecki historyk Herodot tak pisał o indyjskiej bawełnie: „...Rosną tam dziko drzewa, których owocem jest wełna piękniejsza i lepsza od owczej. Mieszkańcy Indii wytwarzają z tej drzewnej wełny swe odzienie...”



Fot. 1. Zdjęcie włókien bawełny



Fot. 2. Kwiat bawełnicy



Fot. 3. Zawiązany owocostan bawełnicy

Pod koniec XVI w. p.n.e. bawełnica zadomowiła się w cieplejszych regionach obu Ameryk, Afryki i Eurazji. Od XII wieku handel bawełną z Bliskiego Wschodu rozprzestrzenił się na cały Półwysep Apeniński, a Wenecja, Mediolan, Genua i Florencja stały się głównymi ośrodkami jego handlu. Co więcej, dalszy rozwój handlu bawełną został kontynuowany przez europejskich osadników w Ameryce Północnej w XVII wieku. W roku 1786 rozpoczęto uprawę bawełny Sea Island w Południowej Karolinie i Georgii. Miejscowe plemiona Indian Pima, które pracowały przy zbiorach bawełny zostały uhonorowane i najlepszy gatunek amerykańskiej bawełny nosi do dziś nazwę PIMA.



Fot. 4. Zbieranie bawełny, Oklahoma (USA), 1890 r.



*Fot. 5. Zbieranie bawełny, Armenia, 1930 r.
Aktualnie bawełna nie jest uprawiana
w tym regionie*



Fot. 6. Mechaniczny zbiór bawełny obecnie



Fot. 7. Bawełna przygotowana do wysyłki, Huston (Texas) około 1911 r.

Znanych jest około 40 gatunków bawełny, z których 4 mają znaczenie gospodarcze [3]:

- bawełna afrykańska pochodzi z Pakistanu, uprawiana w Azji,
- bawełna indyjska występuje w Azji i Afryce, uprawiana głównie w Azji,
- bawełna egipska pochodzi z Ameryki Południowej, uprawiana w USA, Egipcie i Sudanie,
- bawełna zwyczajna z Meksyku i Antyli, najczęściej uprawiana w Ameryce, Afryce i Australii.

Kilka gatunków bawełny jest wykorzystywane do celów handlowych. Są one podzielone na trzy grupy główne:

Typ 1: Bawełna długowłóknista (ELS cotton - przeciętnie od 35 do 60 mm). Najwyższa jakość włókien, przykładowo do tej grupy należą: bawełna egipska - **GIZA**, północnoamerykańska **PIMA**, **Sea Island Cotton**, Indyjska - **Suvin**, sudańska - **Barakat**,

Typ 2: Gatunek bawełny, którego włókna mają od 13 do 33 mm długości. Większość amerykańskich gatunków bawełny należy do tej grupy,

Typ 3: Krótsze włókna mierzące od 9 do 25 mm długości. Występują one najczęściej w krajach azjatyckich.

Najlepsze parametry wytrzymałościowe i organoleptyczne posiada bawełna długowłóknista. Wśród znawców największą popularnością cieszy się bawełna egipska, gdyż tylko ta bawełna charakteryzuje się wyjątkowo długimi włóknami i jest to materiał najwyższej jakości. Egipt jest wyjątkowym miejscem dla produkcji bawełny, ponieważ plantacje leżą w bardzo unikalnym klimacie występującym tu przez cały rok. Dzięki temu bawełna egipska jest zachwycająco miękką, zmysłową i komfortową nicią. Wygląda atrakcyjnie, jest szlachetna - o bogatym składzie. Bawełna egipska jest praktycznie niezniszczalna, a jej miękkość faktycznie udoskonala się wraz z praniem i użytkowaniem. Bieżącą produkcję bawełny ocenia się na około 27 milionów ton w skali roku [1, 4]. Uprawia się ją na ok. 2,5% światowej uprawy ziemi. Największym światowym producentem bawełny są Chiny, będąc jednocześnie jej największym konsumentem. Według danych z 2011 roku czołowa dziesiątka głównych producentów przedstawia się następująco [1, 2]:

Tab. 1. Najwięksi producenci bawełny w 2011 r. – dane w belach [1]

**Top ten cotton producers—2011
(480-pound bales)**

<u>People's Republic of China</u>	33.0 million bales
<u>India</u>	27.0 million bales
<u>United States</u>	18.0 million bales
<u>Pakistan</u>	10.3 million bales
<u>Brazil</u>	9.3 million bales
<u>Uzbekistan</u>	4.6 million bales
<u>Australia</u>	4.2 million bales
<u>Turkey</u>	2.8 million bales
<u>Turkmenistan</u>	1.6 million bales
<u>Greece</u>	1.4 million bales

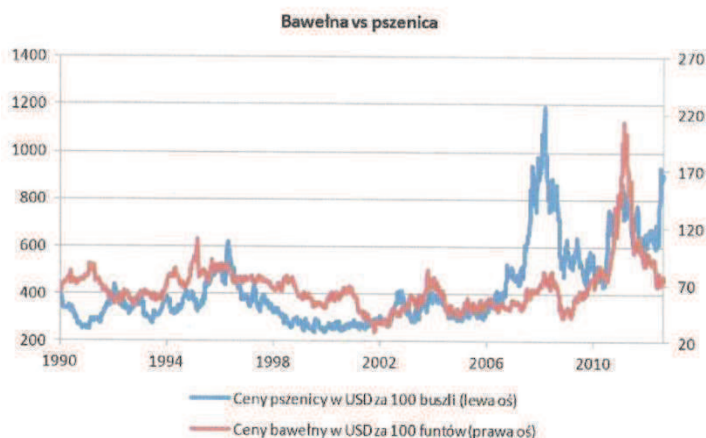
Tab. 2. Najwięksi producenci bawełny w latach 2009 - 2011 r. – dane w tonach [2]

**Top 10 Cotton Producing Countries
(in million metric tons)**

Rank	Country	2009	2010	2011
1	<u>China</u>	6,377,00	5,970,000	6,588,959
2	<u>India</u>	4,083,400	5,683,000	5,984,000
3	<u>United States</u>	2,653,520	3,941,700	3,412,550
4	<u>Pakistan</u>	2,111,400	1,869,000	2,312,000
5	<u>Brazil</u>	956,189	973,449	1,673,337
6	<u>Uzbekistan</u>	1,128,200	1,136,120	983,400
7	<u>Turkey</u>	638,250	816,705	954,600
8	<u>Australia</u>	329,000	386,800	843,572
9	<u>Turkmenistan</u>	220,100	330,000	330,000
10	<u>Argentina</u>	135,000	230,000	295,000
—	<u>World</u>	19,848,921	22,714,154	24,941,738

Bawełna jest najważniejszym naturalnym włóknem stosowanym do produkcji tekstyliów. Drugim jest wełna z włosów zwierzęcych stanowiąc tylko 2% udziału [5].

Od 1800 roku bawełna stała się najważniejszym surowcem włókienniczym i jest ona – oprócz zboża - najważniejszym towarem handlowym [1], stąd w notowaniach giełdowych cen bardzo często obserwowana jest np. z pszenicą.



Fot. 8. Średnie ceny giełdowe bawełny [6]

2. Bawełna organiczna

Jedna z zasad Zielonej Chemii [7] zaleca stosowanie surowców ze źródeł odnawialnych wszędzie tam, gdzie istnieją ku temu techniczne i ekonomiczne uzasadnione warunki. Jest coraz więcej przykładów świadczących o tym, że surowce te mogą być bardzo przydatne do otrzymywania wielu nowych produktów. Prowadzi to nie tylko do oszczędności surowców kopalnych, ale umożliwia również eliminację często uciążliwych dla środowiska metod ich przerobu [8]. Nowe produkty wprowadzane na rynek powinny spełniać wymóg zawarty w zasadzie nr 10 Zielonej Chemii [7] – po użyciu nie powinny one zalegać trwale w środowisku, lecz podlegać degradacji do produktów nieszkodliwych dla ekosystemów, w których się znalazły. Celuloza jest takim łatwo dostępnym i tanim surowcem chemicznym o wszechstronnym zastosowaniu.

Jednym z wielu wspaniałych dzieł Matki Natury jest bawełna naturalnie kolorowa.



Fot. 9, 10. Włókna bawełny organicznej naturalnej (<http://www.beloved.com.pl/pl/content/11-bawełna-organiczna-naturalnie-kolorowa>)



Fot.11. Przędza wykonana z bawełny naturalnej (<http://www.thoughtfulgems.com>)

Naturalnie kolorowa bawełna organiczna znana była już ok. 5 000 lat temu na terenach dzisiejszej Ameryki Północnej oraz Peru. Kiedyś - bardzo popularna [9]. Dziś - trochę zapomniana. Zapomniana niesłusznie gdyż z racji swych właściwości jest najbardziej wartościową ze wszystkich odmian bawełny. Współcześnie największymi dostawcami naturalnie kolorowej bawełny organicznej są Chiny oraz Peru. Bawełna kolorowa w przyrodzie występuje w odcieniach beżu, brązu i zieleni. Mimo iż jest niezwykle przyjazna dla skóry bardzo niewiele osób w ogóle wie o jej istnieniu. Naturalnie kolorowa bawełna to przede wszystkim bezpieczeństwo dla skóry. Zwłaszcza dla delikatnej skóry noworodków, niemowląt i małych dzieci.

Naturalnie kolorowa bawełna organiczna na nowo zaiśniała w świadomości wielu ludzi, dzięki wytrwałej pracy swojej propagatorki - Sally Fox. Ta amerykańska badaczka poświęciła ponad 20 lat swojego życia na to, by móc ponownie określać bawełnę mianem „naturalna” oraz by zaczęła być traktowana tak jak na to zasługuje.

Na początku lat 80-tych XX wieku, Sally Fox rozpoczęła badania nad bardzo starymi, kolorowymi odmianami bawełny, które z biegiem czasu zostały zastąpione przez masową produkcję białego odcienia, który idealnie nadawał się do chemicznego barwienia. Kilka lat badań i jej ogromna determinacja sprawiła, że na plantacje powróciła bawełna w naturalnych odcieniach beżu, zieleni oraz brązu. Uprawa naturalnie kolorowej bawełny wymagała przede wszystkim zmiany sposobu uprawy roślin oraz innego podejścia do jej przetworzenia. To z kolei wymagało poniesienia pewnych kosztów. Jednak dzięki swojej determinacji Sally znalazła wśród producentów bawełny zwolenników swojej idei. Ludzi, którzy tak jak Sally dostrzegli problem z podrażnieniami skórnymi wywołanymi syntetycznymi barwnikami, a przede wszystkim ogromny problem jakim było i jest zanieczyszczenie środowiska przy uprawie bawełny konwencjonalnej. Ubranka uszyte z naturalnie kolorowej bawełny są miękkie, delikatne w dotyku oraz przyjemnie pachnące. Włókna kolorowej bawełny są naturalnie mocne, nie osłabione silnymi chemicznymi środkami czyszczącymi. Dzięki temu ubrania z niej uszyte nie tracą fasonu nawet po wielokrotnym praniu. Nie rozciągają się, szwy nie skręcają się, a same włókna pozostają sprężyste. Należy jednak pamiętać o praniu ubrań w delikatnych proszkach lub zwykłych płatkach mydlnych, które zabezpieczą włókna przed wniknięciem w nie syntetycznych substancji.

Bawełna organiczna pochodzi z kontrolowanych plantacji, na których nie są stosowane pestycydy. Plantacje organiczne stawiają na metody przyjazne środowisku. Aby plantacja stała się

organiczna, musi przejść trzyletnią „kwarantannę” – co najmniej przez tyle lat gleba nie może przyjmować substancji chemicznych, aby na niej mogła rosnąć bawełna organiczna. Po tym czasie rozpoczyna się plantacja przyjazna naturze i może ubiegać się o odpowiedni certyfikat. W hodowli bawełny wykorzystuje się substancje podlegające biodegradacji, jak kwas cytrynowy, czosnek, lucerna, obornik oraz pożyteczne owady. Bawełna jest zbierana rotacyjnie, zgodnie z jej naturalnym cyklem rozwoju. Uprawa organiczna zabiera więcej czasu, jest wspierana nowymi badaniami nad zachowaniem jej „naturalnej czystości” i w efekcie jest bardziej kosztowna.

Bawełna organiczna jest zbierana ręcznie. Jest niedopuszczalne, aby bawełna organiczna była farbowana konwencjonalnymi barwnikami, które są szkodliwe dla skóry, gdyż w efekcie cały proces hodowli bawełny w jej naturalnych warunkach będzie zaprzeczony. Bawełna organiczna jest farbowana naturalnymi barwnikami, dzięki czemu jej włókna są silniejsze, a ich struktura jest wygładzona. Nasza skóra odczuwa je jako miękkie i delikatne.

Od 1996 roku International Cotton Advisory Committee (ICAC) [4,10] prowadzi działania promujące produkcję „sustainable cotton”, biorąc pod uwagę oczekiwania konsumentów i producentów, ryzyko dla zdrowia ludzi i wpływ na środowisko naturalne. Podstawą jest współpraca pomiędzy innowacyjnymi farmerami uprawiającymi bawełnę bez stosowania najbardziej toksycznych pestycydów oraz producentami i konsumentami wyrobów tekstylnych z wytworzeniem przyjaznego łańcucha tzw. Czystej Bawełny™.



Fot. 12. Zdjęcia promujące uprawy bawełny „zrównoważonej”

W Stanach Zjednoczonych takie plantacje objęte są programem NPO (National Organic Program). Ta instytucja określa dozwolone praktyki dla kontroli szkodników, uprawy, nawożenia i obrotu produktami naturalnymi. Jednakże przy jej uprawie są niezbędne znacznie większe ilości wody. Już w 2007 r. zostało wyprodukowane 265.517 bel organicznej bawełny w 24 krajach, a światowa produkcja rosła w tempie powyżej 50 % rocznie.

3. Bawełna modyfikowana genetycznie (transgeniczna)

W uprawie konwencjonalnej bawełny zużywa się ok. 10% wszystkich środków chemicznych stosowanych w rolnictwie oraz 25% światowego zużycia insektycydów. Rozwiązaniem miała być bawełna zmodyfikowana genetycznie [1, 11, 12, 13, 14].

Przemysł bawełniany z wielu prób modyfikacji genetycznych wykorzystuje 3 odmiany. Pierwsze dwie zostały wprowadzone przez koncern Monsanto:

Bawełna Bollgard II®

Bawełna Bollgard II® zawiera 2 różne geny wyizolowane z naturalnie znajdujących się w glebie bakterii *Bacillus thuringiensis* (Bt) nadających uprawom odporność na *Helicoverpa caterpillar*. Ta odmiana bawełny zwana jest też Bawełną Bt. Bakteria Bt została odkryta w 1911 r. w Turynii jako patogen mola mącznego. Po raz pierwszy została zastosowana komercyjnie we Francji w 1938 r. jako biopestycyd. Od 1950 roku w USA stała się dość powszechnie stosowana przez ekologicznych farmerów jako środek owadobójczy w czasie plag szkodników. Tymczasem naukowcy z Monsanto wyizolowali i zmienili gen produkujący toksynę Bt i umieścili go w DNA bawełny tak, żeby każda komórka bawełny Bt produkowała toksyczne białko. W 1992 r. gen odpowiedzialny za produkcję toksyn został wprowadzony do upraw bawełny w 6 lokalizacjach USA. Zaopatrzona w niego bawełna działała jak doskonała pułapka: szkodniki składają na niej jaja, z których wylęgają się larwy, a gdy te zaczynają zjadać liście, wchłaniają takie ilości toksyny, że wkrótce giną. Nie trzeba żadnej „chemii”.

Kiedyś najwięcej szkód wyrządzał mały chrząszcz – kwieciak bawełnowiec (*Anthonomus grandis*).



Fot. 13. Kwieciak bawełnowiec

By się go pozbyć, na całym świecie zaczęto masowo stosować środki chemiczne. Kwieciaki rzeczywiście wyeliminowano, ale spokój nie trwał długo. Odporność na pestycydy pojawiła się u słonecznicy orężówki (*Helicoverpa armigera*) – motyla nocnego, którego gąsienice są wielkimi amatorami liści pomidorów, tytoniu, kukurydzy i właśnie bawełny. W latach 70. XX wieku zastosowano więc pestycydy, które miały wyniszczyć tego szkodnika. I znów – udało się, ale jego miejsce zajęła mszyca ogórkowa (*Aphis gossypii*). W Chinach zaś nadal głównym szkodnikiem pozostawała słonecznica. „Pestycydy używane do walki z nią niszczyły środowisko i powodowały tysiące zgonów w wyniku zatrucia każdego roku” – pisała chińska dziennikarka Jane Qiu na łamach magazynu „Nature”. „To nie jest przesada!” – dodała w rozmowie z „Focusem”.

Dlatego też, tak wielki entuzjazm wzbudziło opracowanie genetycznie zmodyfikowanej bawełny. Zyskała popularność w ponad 20 krajach, a w Chinach, gdzie wprowadzono ją w roku 1997, zaczęła spełniać pokładane w niej nadzieje. Gąsienice słonecznicy masowo ginęły we wczesnych stadiach rozwojowych. Nie niszczyły bawełny, nie przepoczwaczały się w dorosłe

motyle i dzięki temu nie przenosiły się na inne rośliny. Szkody powodowane przez tego motyla zmniejszyły się zatem także w uprawach kukurydzy, soi, orzeszków ziemnych i rozmaitych warzyw. Jednocześnie wyraźnie spadło zużycie pestycydów. I to doprowadziło do kolejnej katastrofy. Opisał ją w magazynie „Science” Yanhui Lu i Kongming Wu z Instytutu Ochrony Roślin Chińskiej Akademii Nauk w Pekinie wraz z zespołem. Spadek zużycia pestycydów wykorzystywały tasznikowate (*Miridae*) – owady z grupy pluskwiaków różnoskrzydłych. Były już znane z tego, że żerowały na roślinach uprawnych: warzywach, zbożach czy drzewach owocowych. Nie gardziły bawełną, ale nigdy nie stały się dla niej poważnym zagrożeniem. Rolnicy je więc lekceważyli. Niesłusznie – pluskwiaki okazały się bowiem odporne na bakteryjną toksynę. Uprawy zmodyfikowanej genetycznie bawełny stały się rajem dla tasznikowatych. Nie miały tam rywali, nie truto ich tam pestycydami – mogły jeść i mnożyć się bez ograniczeń. Ich liczebność w Chinach od 1997 do 2008 r. zwiększyła się aż 12-krotnie! Przenosiły się z bawełny na inne rośliny: winogrona, jabłonie, brzoskwinie i grusze. Przerażeni chińscy rolnicy znów sięgnęli po pestycydy. Obecnie używają ok. 2/3 tego, co przed wprowadzeniem do uprawy genetycznie zmodyfikowanej bawełny. Wu przewiduje, że niedługo wrócą do dawnego poziomu. Czy oznacza to, że nadzieje pokładane w genetycznie modyfikowanych roślinach są płonne? „Osobiście uważam, że uprawy genetycznie modyfikowanych roślin są ważnym narzędziem dla rozwiązania wielu problemów rolnictwa” – mówi „Focusowi” Kongming Wu. Trzeba jednak zawsze myśleć o konsekwencjach ich stosowania i szacować ryzyko z tym związane.

Wprowadzając do bawełny geny z bakterii *Bacillus thuringiensis* uzyskano na początku, genetycznie zmodyfikowaną odmianę pozwalającą ograniczyć użycie pestycydów niemal o 80%. Areal uprawy zmodyfikowanej rośliny szacowano na 20% – 67 tys. km² w 2002 r.

W 2003 r. ilość bawełny uzyskana z upraw zmodyfikowanych genetycznie wyniosła w USA 67% całości. Wprowadzenie genetycznie zmodyfikowanej bawełnicy w Australii początkowo okazało się porażką. Zbiory były o wiele niższe od przewidywanych, a rośliny zapylały się wzajemnie z innymi odmianami, co było przyczyną prawnych kłopotów plantatorów. W Indiach areal uprawy bawełny GM wzrósł w szybkim tempie z 50.000 hektarów w 2002 roku do 10,6 miliona hektarów w 2011 roku, przy całkowitym obszarze upraw bawełny wynoszącym 12,1 miliona hektarów. Tak więc w Indiach bawełna GM w uprawach stanowi 88%. Daje to Indiom pozycję zdecydowanego lidera w uprawie bawełny GM.

Długoterminowe badania ekonomicznego wpływu stosowania bakterii Bt przy uprawie bawełny w Indiach, opublikowane w Journal PNAS (Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America) w 2012 r. [15] wykazały wzrost wydajności, zysku i podniesienie poziomu bytu u małych producentów.

Kolejne miejsca w uprawie bawełny GM w świecie wg danych z 2011 r zajmują:

- USA z 4 milionami ha powierzchni,

- Chiny z 3,9 miliona ha,

- Pakistan z 2,6 miliona ha,

- Australia, gdzie już w 2009 r. uprawy bawełny GM stanowiły 95 %,

- inne kraje, które wprowadziły od 2011 roku na swoim obszarze uprawę bawełny GM to Argentyna, Myanmar, Burkina Faso, Brazylia, Meksyk, Kolumbia, Południowa Afryka i Kostaryka.

Bawełna Roundap Ready Flex®

Drugim rodzajem bawełny modyfikowanej genetycznie jest odmiana Roundap Ready Flex®. Zawiera ona gen pochodzący od bakterii zwanej *Agrobacterium tumefaciens*, który pozwala roślinie przetrwać dawki herbicydu Roundup® firmy Monsanto, które w normalnych warunkach byłyby dla niej zabójcze. Po wygaśnięciu w 2000 roku patentu na główny składnik herbicydu Roundup - glyphosatu, koncern wprowadził do sprzedaży modyfikowane nasiona bawełny nafaszerowane herbicydem Roundup, chcąc w ten sposób nie tylko utrzymać, ale nawet zwiększyć wpływy swojej marki na rynku herbicydów. Genetycznie modyfikowana bawełna w ten sposób zawiera nie tylko białka produkowane przez gen Roundap Ready Flex®, ale również inne białka, które nie występują w jej tradycyjnych odmianach. Te nieznane białka powstawały podczas insercji. Insercja genu została przeprowadzona przy użyciu pistoletu genowego (bombardowania cząsteczkowego).

Bawełna Liberty Link®

Bawełna zawierająca geny wyizolowane z mikroorganizmów glebowych *Streptomyces hygroscopicus*. Odmiana ta odporna na glyphosat została opracowana przez firmę Bayer Cropscience.

Toksyny a GMO

Okazuje się, że w wyniku tworzenia organizmów modyfikowanych genetycznie (GMO) dochodzi do uszkodzenia ich DNA w dużo większym stopniu niż początkowo przypuszczano. W roślinach modyfikowanych genetycznie powstają nadprogramowe białka, które zmieniają poziom białek już istniejących, a nawet kształt i skład białek utworzonych przez wstawiony gen. Trudno również przewidzieć wydajność upraw bawełny GM. Kiedy rozpoczęto wysiewy bawełny Monsanto w Stanach Zjednoczonych, na setkach tysięcy akrów wystąpiła deformacja korzeni tych roślin i pojawiły się inne nieoczekiwane problemy. W rezultacie Monsanto wypłaciło farmerom miliony odszkodowań. Kiedy testowano Bawełnę Bt w Indonezji, na skutek zarazy i suszy zaprzestano kultywację tej rośliny, mimo że Monsanto przez lata opłacało co najmniej 140 osób, żeby uzyskać pozwolenie na jej uprawę. W Indiach kapryśność plonów spowodowała straty rzędu 80 milionów dolarów. Tysiące zadłużonych hodowców Bawełny Bt popełniło samobójstwo.

W dystrykcie Vidarbha, na północy stanu Maharashtra, od czerwca do sierpnia 2006 co osiem godzin jedna osoba popełniała samobójstwo. Lista negatywnych skutków uprawy genetycznie modyfikowanych roślin i ich spożycia przez zwierzęta laboratoryjne, hodowlane oraz ludzi jest znacznie dłuższa. Raporty dotyczące nieprzewidzianych skutków ubocznych wywołanych przez genetycznie modyfikowaną bawełnę są bardzo obszerne [14]. W kwietniu 2006 roku ponad 70 farmerów z Indii poinformowało, że 25% osobników z ich stad padło w ciągu 5-7 dni ciągłego karmienia Bawełną Bt. Setki farmerów skarży się na wzrost reakcji alergicznych. Kilkoro zbieraczy bawełny było hospitalizowanych, a wielu pracowników obsługujących odziarniarki musi przed pracą przyjmować leki antyhistaminowe.

Jadalne nasiona bawełny

Naukowcy z Texas A&M University [16, 17] uzyskali nasiona bawełny pozbawione toksycznego gossypolu. Dr Keerti Rathore wyjaśnia – „posłużyliśmy się inżynierią genetyczną, by wyciszyć gen, który nakazuje nasionom, by wytwarzały gossypol”. W nasionach bawełny występuje ok. 22 % białka. Z nasion bawełny do tej pory produkowano olej, który był wykorzystywany przy produkcji majonezów czy sosów sałatkowych. Pozbawioną gossypolu bawełnę wyhodowano po raz pierwszy w latach 50. Wtedy całkowicie wyłączono gen odpowiadający za wytwarzanie tej substancji, ale uprawy były całkowicie niszczone przez szkodniki. Wg Amerykanów, w ciągu 10 lat nasiona tej zmodyfikowanej odmiany zostaną wykorzystane w batonikach proteinowych, koktajlach, chlebach i ciastkach. Jądra nasion mają orzechowy smak, warto je więc podawać po podprażeniu w wersji solonej. Ocenia się, że już teraz na świecie uprawia się tyle bawełny, że dzięki niej rocznie można by wykarmić 500 mln ludzi. Tym bardziej jest to ważne, że rośnie ona głównie w krajach Trzeciego Świata.

Jadalna celuloza

Naukowcy zamienili niejadalną celulozę w skrobię, cenny element diety [69]. Jak twierdzą na łamach PNAS [70], umiejętność ta może oznaczać pozyskiwanie składników odżywczych z produktów tak niejadalnych, jak słoma. Y.H. Percival Zhang z Virginia Tech. wraz z zespołem zamienił celulozę w amylozę - związek, który stanowi jeden ze składników skrobi, która jest jednym z ważniejszych składników diety i zaspokaja od 20 do 40 proc. naszego zapotrzebowania na kalorie. Zawartość amylozy w skrobi wynosi od 10 do 35 proc. W skrobi ziemniaczanej jest jej 21 proc., w kukurydzianej i pszennej - po 28 proc., w tapiokowej - 17 proc. W procesie trawienia amyloza nie ulega rozkładowi, dlatego stanowi dobre źródło błonnika w diecie. Naukowcy przekształcili celulozę w amylozę dzięki tzw. enzymatycznej reakcji kaskadowej. Celuloza i skrobia mają ten sam wzór chemiczny - zauważa Zhang. - Różnica tkwi w ich wiązaniach chemicznych. Nasz pomysł polega na wykorzystaniu enzymatycznej reakcji kaskadowej do rozkładania wiązań w cząsteczce celulozy, co pozwala na jej rekonfigurację do postaci skrobi. Nowa metoda pozwala zamienić około jednej trzeciej celulozy zawartej w materiale niejadalnym (np. łodygach i wymłóconych kolbach kukurydzy) - w amylozę. To, co pozostanie, zamienia się w glukozę, z której można uzyskać etanol. Proces ten może posłużyć do obróbki celulozy obecnej właściwie w każdym rodzaju roślin. Zdaniem jego twórców nowy proces łatwo jest przeprowadzić na dużą skalę związaną z produkcją przemysłową. Jak zapewniają, jest on przyjazny dla środowiska, gdyż nie wymaga drogiego sprzętu, podgrzewania ani odczynników, nie powoduje też powstawania odpadów.

4. Bawełna transgeniczna z wbudowanymi grupami aminowymi i acetyloaminowymi

Stwierdzono, że są naturalne celulozy typu włókienniczego zawierające grupy aminowe: chityna (grupa acetyloaminowa - NH-COCH_3) i chitozan (grupa aminowa - NH_2) [5]. Nowe włókna bawełniane z powłoką chitozanu zostały po raz pierwszy wprowadzone w Japonii. Patent USA [18]

opisuje metody powlekania naturalnych włókien za pomocą chitozanu. W innej pracy Liu et al. [19] opisuje metodę powlekania włókien bawełnianych chitozanem w drodze utleniającej obróbki bawełny z nadjodanem potasu w temp. 60⁰C i następnie traktowaniem roztworem chitozanu w kwasie octowym.

Wprowadzenie grupy aminowej jest także możliwe w procesie bioinżynierii. Szczególnie interesujący jest patent firmy Bayer Cropscience, który podaje sposób pozwalający na wprowadzenie grupy aminowej do włókna bawełny na drodze biosyntezy z użyciem polimeru N -acetylo-glukozaminowego (GlcNAc) [20]. Patent opisuje metody dla poprawy reaktywności komórek w ściankach roślin, szczególnie tych, które znajdują się w naturalnych włóknach lub wytwarzających włókna roślinne. Dokonuje się to poprzez inkluzję dodatnio naładowanych transferaz oligo- lub polisacharydów do ścianek wtórnych rośliny. Wykorzystuje się w tym celu ekspresję chimerycznego genu zakodowanego w transferazie N-acetyloglukozaminy z użyciem aparatu Golgi. Podobny patent USA [21] tej samej firmy zastrzega metody i sposoby dla modyfikacji reaktywności komórek w ściankach wtórnych celulozowych włókien bawełny przez ekspresję chimerycznego genu zakodowanego na *Saprolegnia monoica* syntazy chitiny w roślinie bawełny. Ponieważ reaktywność grupy aminowej jest wyższa niż hydroksylowej modyfikowane włókno bawełny łatwiej się barwi oraz ma wyższy potencjał do innych modyfikacji wykończalniczych.

W wizji wynalazców pewnego dnia nowa reinżynierska łatwo zabarwiająca się bawełna będzie uprawiana i doprowadzi to do pełnej gamy nowych rozwiązań i wynalazków.

Międzynarodowa agencja – ISAAA (ang. *International Service for the Acquisition of Agri-biotech Applications* - *Międzynarodowy Instytut Propagowania Upraw Biotechnologicznych*) [22] - stwierdziła, że bawełna GM była uprawiana na świecie w 2011 roku na obszarze 25 milionów hektarów, a to stanowi 69% światowej całkowitej powierzchni upraw bawełny.

European Food Safety Authority w 2010 roku zezwoliła na import, przetwarzanie i wykorzystanie nowej odmiany transgenicznej bawełny odpornej na żerowanie szkodników. Niedozwolone jest jednak uprawianie tej bawełny na terenie Unii Europejskiej [23].

W 2003 r. w prasie ukazały się informacje, że banknoty euro drukuje się na papierze o dużej zawartości włókien bawełny modyfikowanej genetycznie [24]. Banknoty euro są drukowane na papierze wytwarzanym w 100% z celulozy. Włókna bawełniane używane do produkcji banknotów niczym nie różnią się od tych, z których wytwarza się tkaniny wykorzystywane do produkcji odzieży. Wszystkie papiernie uczestniczące w produkcji papieru, z którego wykonane są banknoty euro, wykorzystują jako surowiec wyczeski włókna bawełniane. Wyczeski kupuje się na zasadach wolnorynkowych bezpośrednio od producentów tekstyliów jako odpady włókiennicze lub od przedsiębiorstw zajmujących się zbiórką lub sprzedażą odpadów tekstylnych. Jest zatem możliwe, że surowiec używany do produkcji papieru banknotowego – podobnie jak te stosowane w przemyśle włókienniczym – zawiera włókna bawełny modyfikowanej genetycznie.

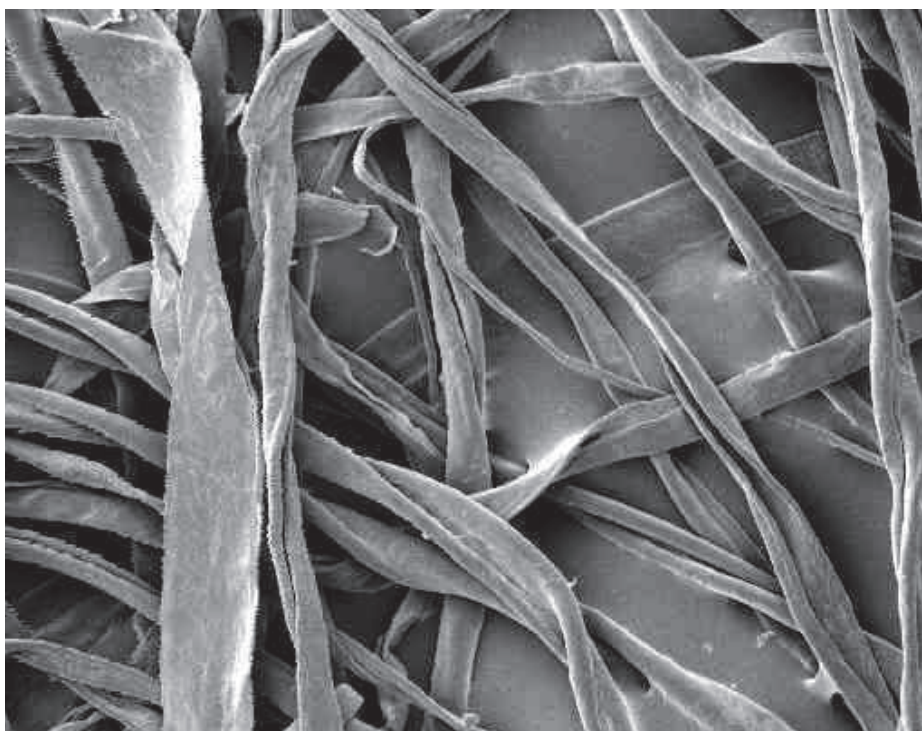
5. Morfologiczne cechy i właściwości bawełny

Charakterystyczna budowa włókna bawełnianego nadaje mu naturalną wytrzymałość, trwałość i zdolność absorpcji. Każde włókno tworzy 20-30 warstw celulozy w kształcie lekko skręconej tasiemki o szerokości od 10 do 30 μm .

Średni skład chemiczny włókien bawełny jest następujący[1]:

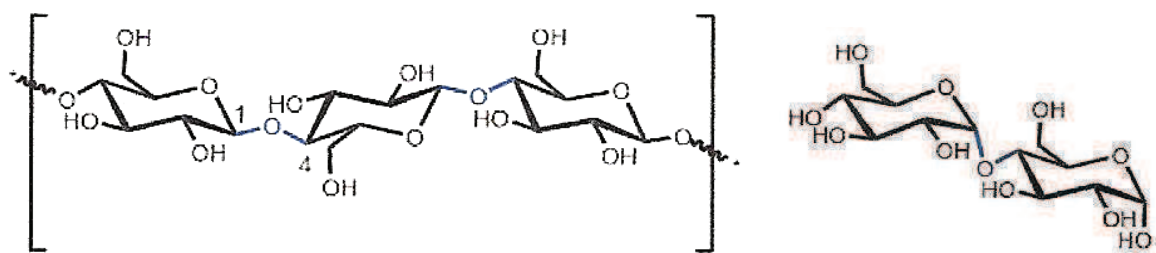
- celuloza 91 %,
- woda 7,85 %,
- pektyny, protoplazma 0,55 %,
- woski, substancje tłuszczowe 0,40 %,
- sole mineralne 0,20 %.

Po obróbce wstępnej i bieleniu udział czystej celulozy we włóknie bawełny wzrasta do 99%. Chemicznie czysta celuloza jest białym proszkiem, pozbawionym smaku i zapachu. Polisacharyd ten mimo dużej polarności jest nierozpuszczalny w wodzie i większości rozpuszczalników organicznych.



Fot. 14. Zdjęcie włókien bawełny wykonane mikroskopem skaningowym

Celuloza jest jednym z najpowszechniejszych biopolimerów spotykanym w przyrodzie. Jej producentami są rośliny, grzyby oraz mikroorganizmy. Polisacharyd ten zbudowany jest z jednostek cukrowych D-(+)-glukozy połączonych wiązaniem $\beta(1\rightarrow4)$ -glikozydowym. Taki sposób połączenia jest typowy dla celulozy, w innych, popularnych polisacharydach tj. skrobi oraz glikogenie występuje wiązanie $\alpha(1\rightarrow4)$ -glikozydowe [25].

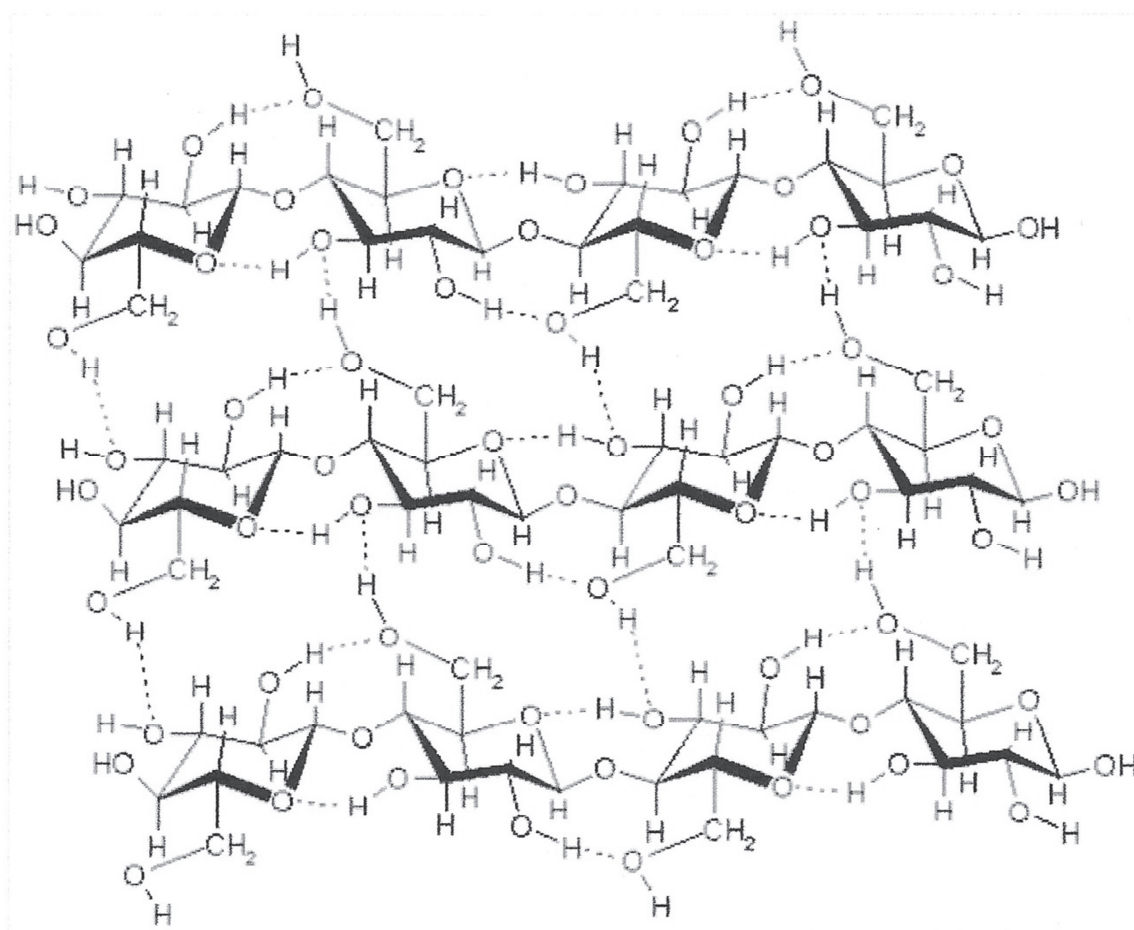


wiązanie β -(1,4)-glikozydowe
(celuloza)

wiązanie α -(1,4)-glikozydowe
(skrobia, glikogen)

Rys.1. Wiązania glikozydowe w celulozie, skrobi i glikogenie

Cechą charakterystyczną celulozy jest jej liniowa budowa, wysoka masa cząsteczkowa oraz brak rozgałęzień łańcucha. Łańcuchy celulozy formują ściśle i wytrzymałe włókna (mikrofibryle) wskutek tworzenia skomplikowanej sieci między- i we wnętrzcząsteczkowych wiązań wodorowych.



*Rys. 2. Fragment sieci przestrzennej celulozy - wiązania wodorowe
zaznaczone liniami przerywanymi (www.chemphys.gcsu.edu).*

Właściwości fizyko-chemiczne celulozy w znacznym stopniu zależą od stopnia jej polimeryzacji (długości łańcucha). Łańcuchy celulozy otrzymywanej z pulpy drzewnej posiadają od

300 do 1700 jednostek glukozy. Częsteczki bawełny oraz celulozy bakteryjnej zwykle są dłuższe (800 do 10.000 jednostek cukrowych).

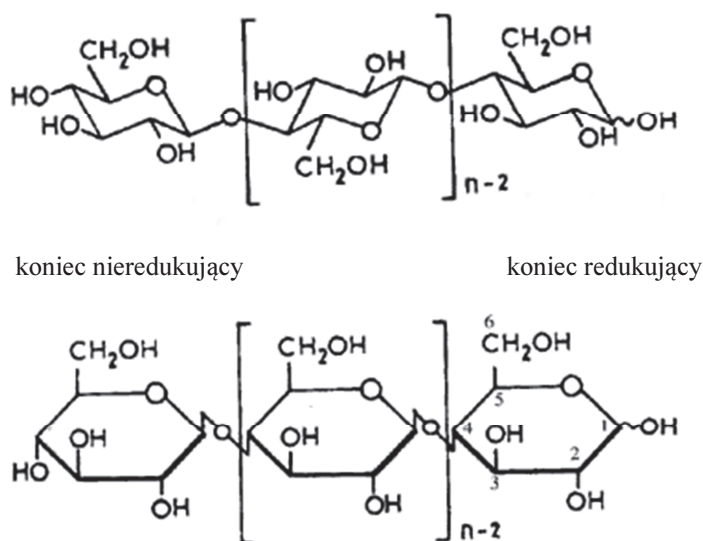
Makrocząsteczki celulozy tworzą obszary amorficzne (nieuporządkowane) i krystaliczne (uporządkowane) [26]. Wysoki stopień polimeryzacji i krystaliczności jest związany z wysoką wytrzymałością włókna. W obszarach krystalicznych regularnie upakowane makrocząsteczki posiadają regularne wiązania wodorowe.



Rys. 3. Obszary amorficzne i krystaliczne w celulozie

6. Zdolność celulozy do reakcji chemicznych

Makrocząsteczka celulozy zawiera trzy różne rodzaje jednostki anhydroglukozy, tzw. koniec redukujący z wolną grupą hemiacetalową (aldehydową) przy węglu C-1, koniec nieredukujący z wolną grupą hydroksylową przy węglu C-4 i wewnętrzne pierścienie połączone poprzez węgle C-1 i C-4 z których każdy zawiera dwie wolne grupy hydroksylowe przy drugorzędowych atomach węgla C-2 i C-3 oraz wolną grupę hydroksylową przy węglu pierwszorzędowym C-6 [27].



Rys. 4. Wzory chemiczne celulozy przedstawiające różną budowę końców łańcucha

Wolne grupy hydroksylowe znajdujące się w każdej wewnętrznej jednostce glukozowej stanowią blisko 31,5% masy tej jednostki.

Ze względu na długość łańcuchów celulozy wpływ grup hydroksylowych jednostek wewnętrznych jest dominujący w reakcjach chemicznych. W odróżnieniu od prostych alkoholi

reakcje celulozy są bardziej uwarunkowane względami sterycznymi niż można było oczekiwać od względnej reaktywności poszczególnych grup hydroksylowych.

Potencjalnie mamy trzy grupy hydroksylowe w każdym pierścieniu anhydroglukozy zdolne do reakcji chemicznych. Z tego powodu produkty reakcji charakteryzowane są tzw. stopniem podstawienia (DS), który w odniesieniu do całego łańcucha makrocząsteczki celulozy zawiera się w przedziale 0 do 3. W większości przypadków reakcje zachodzące z $DS < 3$ dają produkty będące blokiem polimeru w którym przereagowały wszystkie dostępne grupy hydroksylowe znajdujące się w mniej uporządkowanych obszarach, a te które znajdują się w obszarach krystalicznych pozostały nieprzereagowane. Wyższy stopień podstawienia lub warunki reakcji, które naruszają obszar krystaliczny mogą być wykorzystane do redukcji wiązań wodorowych i sił międzycząsteczkowych. Wynikiem tego może być, że pochodne celulozy są rozpuszczalne w popularnych rozpuszczalnikach i zdolne do tworzenia form włókniстых lub innych struktur.

Grupy hydroksylowe celulozy mogą podlegać następującym reakcjom[27,28]:

Estryfikacja - podobnie jak w prostych alkoholach, grupy hydroksylowe mogą być estryfikowane za pomocą kwasów lub innych środków acylujących, np. acetylacja kwasem octowym lub bezwodnikiem kwasu octowego w zależności od stopnia podstawienia prowadzi do otrzymania produktów o różnych właściwościach np. włókna octanowego. Nitracja mieszaniną kwasu azotowego i siarkowego była wykorzystana w produkcji pierwszych włókien sztucznych.

Eteryfikacja - etery celulozy można otrzymać w reakcji z różnymi czynnikami alkilującymi. Niektóre z nich o stopniu podstawienia DS 0,5-2,0 są ważnymi produktami handlowymi, np. karboksymetyloceluloza otrzymywana w reakcji celulozy z kwasem chlorooctowym. Etery metylowe, etylowe, z tlenkiem etylenu lub innymi epoksytlenkami dają hydroksyetylocelulozy lub hydroksyalkilopochodne. Reakcja przyłączenia do wiązania podwójnego – to np. reakcja z barwnikiem winylosulfonylowym czy z akrylonitrylem.

Acetalizacja - w reakcji celulozy z aldehydami i hemiacetalami tworzą się pochodne acetalowe. Reakcja z formaldehydem i pochodnymi formaldehydu (większość żywic mocznikowo-formaldehydowych). Reakcje ważne dla stabilności wymiarów wyrobu, szczególnie wykończenia permanent press.

Hydroliza - celuloza jest dostatecznie odporna na hydrolizę. Pozwala to na jej barwienie, wykańczanie i pranie. Kwasy atakują wiązanie acetalowe z rozerwaniem wiązania glikozydowego 1-4. Ponieważ acetale są dość stabilne na alkalia, ich hydroliza przy wysokich pH zwykle wymaga znacznie drastyczniejszych warunków niż przy niskich pH.

Degradacja enzymatyczna - szczególnie pod wpływem celulaz o charakterze hydrolaz następuje katalityczny rozkład 1,4-β-glikozydowych wiązań łańcucha celulozy. Najpierw pod wpływem endoglukanazy następuje hydrolityczne cięcie łańcucha w obszarze amorficznym, następnie egzoglukanaza odcina cząsteczki glukozy z nieredukujących końców łańcucha, natomiast celobiohydraza odcina cząsteczki celobiozy, a celobiaza hydrolizuje celobiozę do glukozy [29].

Degradacja utleniająca - silnie utleniające środki i ostre warunki powodują degradację celulozy do CO_2 i H_2O . W łagodniejszych warunkach reakcji utlenianie prowadzi do wielu różnych produktów podobnie jak przy utlenianiu prostych alkoholi, transglikoli i acetali. W procesie utleniania grup hydroksylowych powstają grupy aldehydowe, ketonowe i karboksylowe.

Degradacja termiczna - przy wysokich temperaturach $>200^{\circ}\text{C}$ następuje najpierw usunięcie wilgoci, następnie dehydratacja związana z grupami hydroksylowymi a w kolejności następują różne reakcje pirolityczne z degradacją cząsteczki i wytworzeniem CO i CO_2 .

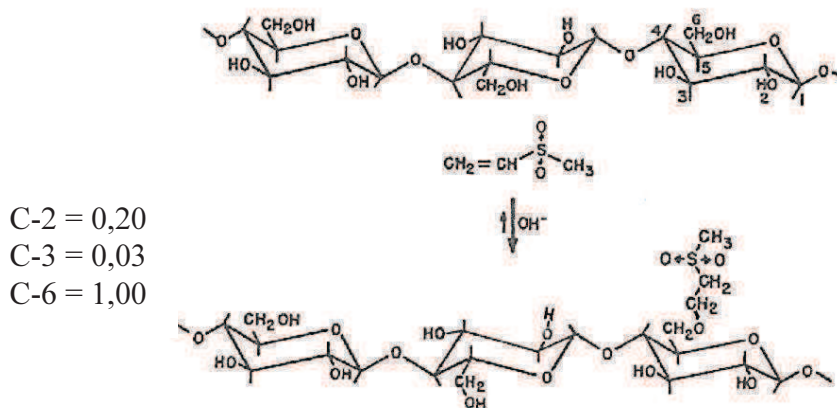
Ponieważ o zdolności do wielu reakcji z celulozą decydują dostępne trzy grupy hydroksylowe, wykonano wiele prób dla oznaczenia ich ogólnej zawartości, jak również do oznaczenia względnej reaktywności z określonymi reagentami.

Badano reaktywność grup hydroksylowych celulozy z chlorotri(p-tolilo)metanem w pirydynie w zakresie temperatur $60-100^{\circ}\text{C}$ [30]. Stwierdzono, że reakcja z grupą hydroksylową przy węglu C-6 przebiega 43 razy szybciej niż z grupami hydroksylowymi przy drugorzędowych atomach węgla. Badania kinetyczne wykazały, że reaktywność chlorotri(p-tolilo)metanu z grupą hydroksylową przy węglu C-6 była wyższa niż chlorotrifenylometanu. Energia aktywacji dla grup hydroksylowych przy węglu C-6 wynosiła $39,6 \text{ kJ/mol}$, a dla węgli C-2 i C-3 odpowiednio $43,1 \text{ kJ/mol}$. Reakcja ta była obserwowana jako reakcja pseudo I rzędu.

Oznaczanie grup hydroksylowych w naturalnych włóknach celulozowych jest bardzo ważne dla procesów ich modyfikacji. Zaproponowano prostą i praktyczną metodologię oznaczania grup hydroksylowych za pomocą reakcji z izocyjanianami, a następnie odmiareczkowaniu nadmiaru izocyjanianu [31]. Po zastosowaniu w tej metodzie 2,4-toluilenodiiizocyjanianu i heksadekanolu do oznaczenia grup hydroksylowych we włóknach ramii okazało się, że ilość przereagowanych grup hydroksylowych odpowiadała ilości około 150 mgKOH/g i była niższa niż teoretyczna liczba grup hydroksylowych we włóknie ramii przed badaniem. Okazało się, że oba związki powodują na powierzchni włókna ramii hydrofobizację modyfikującą jej właściwości prowadzące do dobrych właściwości mechanicznych.

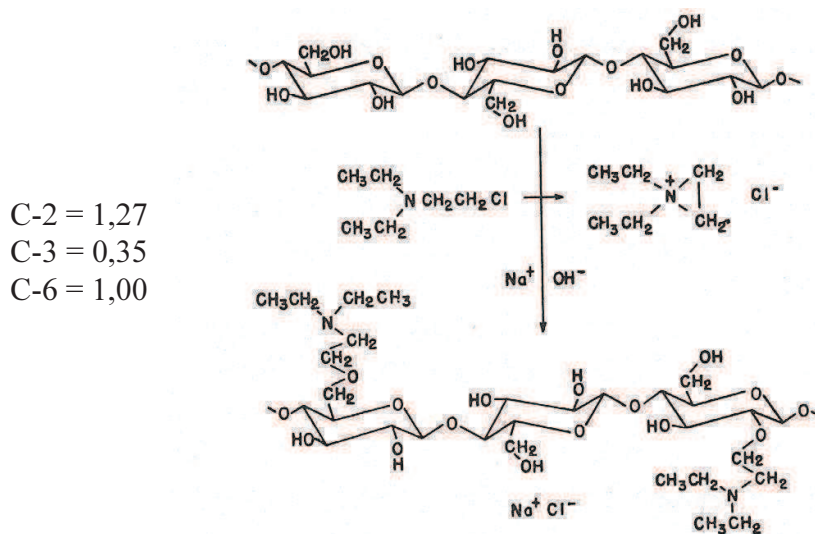
Inne badania [32] wykazały, że najwyższy stopień reakcji zachodzi z grupą hydroksylową przy węglu C-2 w przypadku odwracalnej syntezy metodą Williamsona, w której reagentem jest związek o małych wymiarach przestrzennych. Względną reaktywność grup hydroksylowych przy węglach C-2, C-3 i C-6 w pierścieniu D(1-4)+glukopiranozy bawełny zbadano z użyciem trzech różnych związków chemicznych:

I. w reakcji z metylowinylosulfonem (odwracalna reakcja Michaela), reaktywność tych grup występowała w następującej kolejności



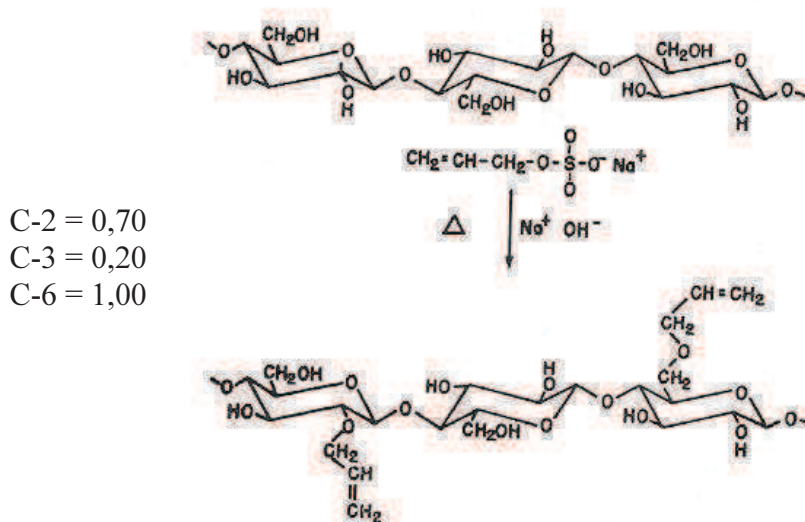
Rys. 5. Katalizowana zasadowo reakcja addycji metylowinylosulfonu z celulozą

II. w reakcji nieodwracalnej z chlorkiem dietyloaminoetylu odpowiednio:



Rys. 6. Reakcja celulozy z chlorkiem dietyloaminoetylowym

III. w odwracalnej reakcji Williamsona z solą sodową siarczanu allilu, odpowiednio:



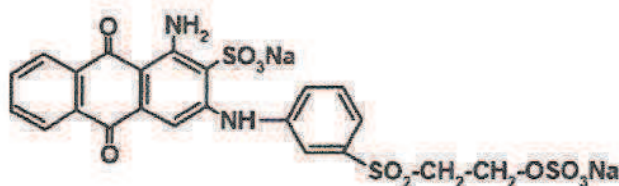
Rys. 7. Reakcja celulozy z siarczanem allilu

Porównawcze badania z użyciem dekstryny jako substancji wzorcowej pierścienia D(1-4)- α -glukopiranozy wykazały, że odwracalna reakcja estryfikacji z kwasem mrówkowym przebiega najszybciej i z najwyższą wydajnością z grupą hydroksylową przy węglu C-6.

Opracowano szybki test, ujęty normą ASTM E1899-08 [33] pozwalający na oznaczanie grup hydroksylowych poprzez reakcję z p-toluenosulfonylo izocyjanianem i odmiareczkowanie nadmiaru z wodorotlenkiem tetrabutylamoniowym. Czas przeprowadzenia testu – 10 min.

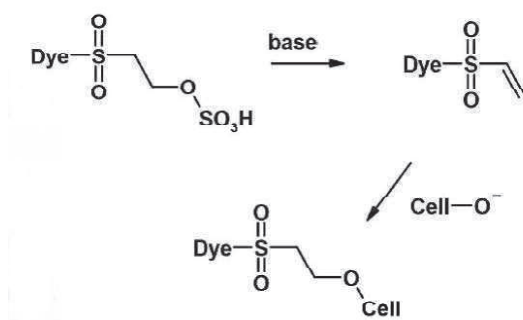
Procesy merceryzacji i bielenia wywołują podwyższenie krystaliczności. Wykonano prace badawcze dla określenia dostępnych grup hydroksylowych celulozy po przeprowadzeniu tych

operacji z wykorzystaniem reakcji barwnika reaktywnego winylosulfonylowego C.I. Reactive Blue 19 [34]:



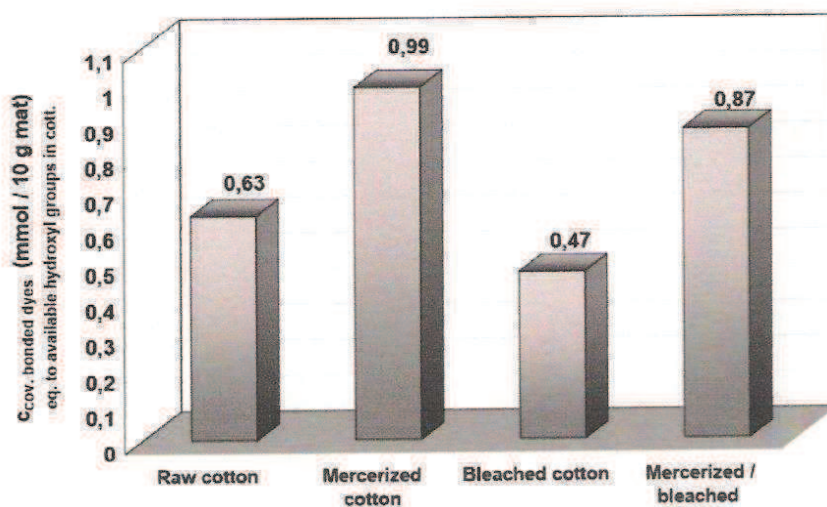
Rys. 8. C.I. Reactive Blue 19

Wybrany barwnik reaktywny posiada tylko jedną grupę reaktywną, która może przereagować z jedną grupą hydroksylową zgodnie z reakcją:



Rys. 9. Reakcja barwnika winylosulfonylowego z celulozą

Barwienie przeprowadzono przy stężeniu 4% o.w.f. barwnika w celu związania wszystkich dostępnych grup hydroksylowych. Nadmiar barwnika reaktywnego i barwnik zhydrolizowany, oba związane substancyjnie, ekstrahowano z zabarwionej próby i poddano ocenie spektrofotometrycznej. Badania przeprowadzono dla bawełny surowej, merceryzowanej, bielonej i bielonej po merceryzacji. Wyniki liczby dostępnych grup hydroksylowych przedstawia poniższy wykres graficzny:



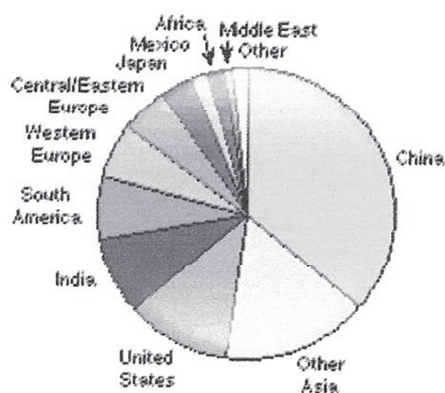
Rys. 10. Ilość związanego kowalencyjnie barwnika w zależności od procesu obróbki wstępnej

7. Barwniki do barwienia włókien celulozowych

Przez ostatnią dekadę na skutek światowego kryzysu gospodarczego wystąpiła znaczna nadprodukcja w przemyśle barwnikarskim, co pociągnęło za sobą obniżki cen i konieczność restrukturyzacji produkcji, która miała miejsce w USA, zachodniej Europie, wschodniej Azji włączając Japonię, Południową Koreę i Tajwan [35].

Aktualnie głównymi dostawcami barwników są Chiny, następnie Indie, Zachodnia Europa (głównie Niemcy i Szwajcaria) oraz Tajwan. Do tej grupy dołączyły takie kraje jak: Turcja, Brazylia, Japonia, Indonezja, USA, Korea Południowa, Meksyk i Tajlandia. Najwyższą nadwyżkę eksportową mają Chiny, następnie Indie i Europa Zachodnia. Od 2002 i 2003 r. coraz większą nadwyżkę w eksporcie uzyskują Turcja i Brazylia.

World Consumption of Synthetic Dyes—2010



Rys. 11. Światowa konsumpcja barwników w 2010 r.

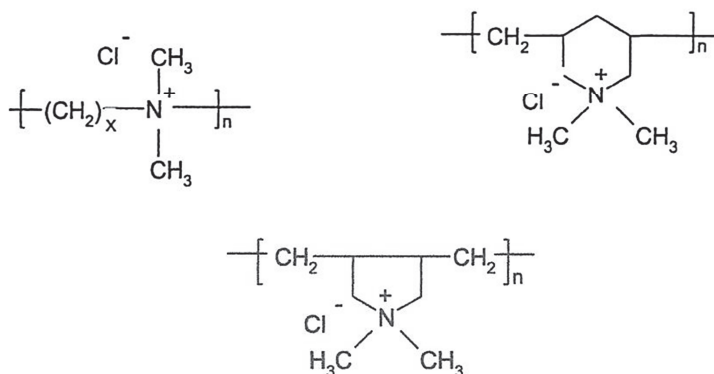
Rynek globalny dla barwników tekstylnych jest oceniany na 5,5 miliarda dolarów w roku 2015. Konsumenci oczekują na większy udział barwników innowacyjnych [36].

7.1. Barwniki bezpośrednie

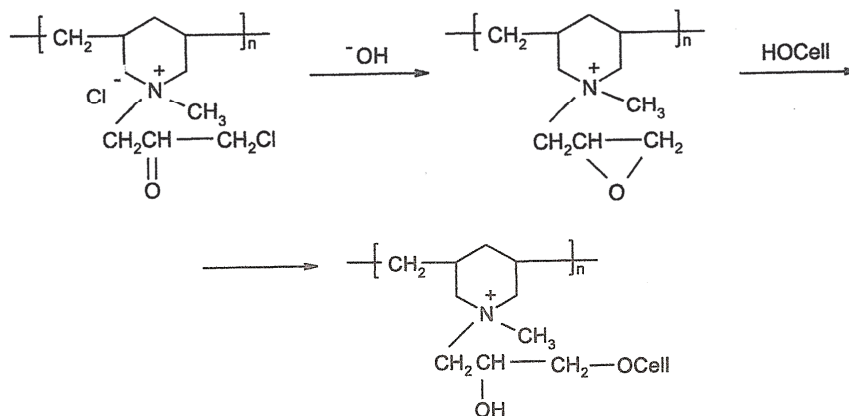
Najbardziej popularnymi barwnikami obecnie stosowanymi w barwieniu bawełny są barwniki bezpośrednie i reaktywne. Barwniki bezpośrednie są generalnie dużymi liniowymi płaskimi molekułami, które wiążą się z celulozą siłami drugiego rzędu, takimi jak wiązania wodorowe i siły Van der Waalsa. Barwniki bezpośrednie obecnie są stosowane w barwieniu tekstyliów przeznaczonych na wyroby tańsze lub na kolory jaśniejsze, od których nie wymaga się bardzo dobrych odporności na pranie. Ze względu na niższą trwałość sił wiążących barwnik z włóknem dla poprawy odporności mokrych i innych właściwości użytkowych wybarwienia mogą być poddane specjalnej obróbce utrwalającej.

Poprawę odporności na czynniki mokre uzyskuje się przez działanie metodami fizycznymi lub chemicznymi na włókno, barwnik lub na oba składniki jednocześnie. Szeroko rozpowszechnionym sposobem podwyższenia odporności mokrych dla barwników anionowych (kwasowych, bezpośrednich, reaktywnych) jest powiększanie na włóknie ich molekuł, przez obróbkę wybarwionych wyrobów bezbarwnymi utrwalaczami kationowymi, dzięki czemu uzyskuje

się wzrost odporności wybarwień od 1 do 2 jednostek w pięciostopniowej szarej skali [37]. Budowę chemiczną takich utrwalczy ilustrują niżej zamieszczone wzory:



Wysokie powinowactwo tego typu związków umożliwia aplikację metodami wyciągowymi. Drugą grupę stanowią kationowe utrwalcze reaktywne stosowane w środowisku alkalicznym:



Tworząca się pochodna tlenku etylenu reaguje z włóknem celulozowym. Środek taki jest wprowadzany na włókno w sposób trwały i znacząco poprawia odporności wybarwień na czynniki mokre do poziomu 4-5 przy praniu w temperaturze 95⁰C. Obróbka utrwalająca za pomocą produktów należących do obu grup wywołuje jednak nieznaczne zmiany odcieniowe wybarwień.

W procesie barwienia włókien celulozowych barwnikami bezpośrednimi zachodzą jednocześnie zjawiska dyfuzji i adsorpcji barwnika. Barwnik dyfunduje w głąb wolnych przestrzeni kapilarnych włókna, przy czym szybkość dyfuzji zależy od rodzaju barwnika, od jego stężenia oraz wielkości cząstek względnie cząsteczek barwnika w roztworze. Po pewnym czasie prowadzenia procesu ustaje przechodzenie barwnika na włókno, pomimo że w kąpeli znajduje się jeszcze nadmiar barwnika. Ustala się stan równowagi między cząstkami barwnika wchłoniętymi przez włókno, a cząstkami znajdującymi się w kąpeli barwiącej. Stan równowagi można przesunąć na korzyść włókna i pogłębić w ten sposób wybarwienie kilkoma sposobami:

- podniesienie stopnia spęczenia włókna, a więc przez zwiększenie jego przestrzeni kapilarnych, dodając do kąpeli barwiącej alkaliów np. węglanu disodu,
- podwyższenie rozdrobnienia (dyspersję) cząstek barwnika, poprzez dodatek środków dyspergujących,
- dodanie do kąpeli barwiącej elektrolitu w postaci soli kuchennej lub glauberskiej.

Dodatek elektrolitu wywołuje zmiany w dysocjacji barwnika w kierunku cząsteczek nie

zdysocjowanych, skupiających się w zgrupowania cząstek o optymalnej wielkości, łatwo adsorbowane przez włókno [38].

W ostatnich latach barwniki bezpośrednie zostały zastąpione na wielką skalę przez barwniki reaktywne. Rozpoczęcie masowej produkcji barwników reaktywnych spowodowało, że barwniki bezpośrednie obecnie wypełniają niszowe części rynku barwników tekstylnych. Barwniki bezpośrednie zyskały złą reputację z powodu słabych odporności na czynniki mokre i problemy ekologiczne w związku koniecznością eliminowania nie tylko kancerogennej benzydyny. Również podobne cechy wykazuje wiele innych amin aromatycznych zastosowanych w produkcji barwników bezpośrednich. Stwierdzono także, że następuje odtwarzanie się amin aromatycznych w kontakcie ze skórą człowieka wyrobów barwionych barwnikami azowymi, do których w większości należą barwniki bezpośrednie.

7.2. Barwniki reaktywne

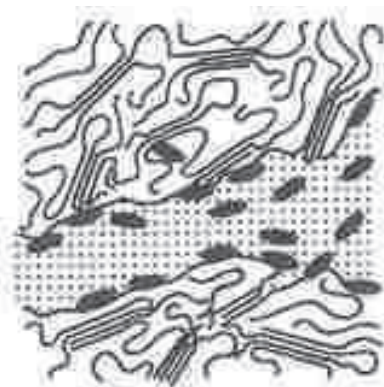
Barwniki reaktywne są barwnikami stosowanymi najszerzej do barwienia bawełny. Silne i trwałe wiązanie chemiczne pomiędzy barwnikiem reaktywnym i celulozą powoduje, że uzyskane wybarwienia posiadają wysmienite trwałości na czynniki mokre. Jednakże w wielu przypadkach ich odporności na światło i chlor nie są dostateczne. Barwniki reaktywne w swojej budowie są bardziej podobne do barwników kwasowych o nieco większych molekułach lecz znacznie mniejszych niż barwniki bezpośrednie. Stąd też zastosowane chromofory są prostsze, dając czystsze i jaskrawsze barwy.

Aplikacja barwników reaktywnych pomimo osiągniętego wysokiego postępu w budowie chemicznej tych barwników, pozwalającego na uzyskanie wysokich stopni związania barwnika z włóknem, nadal wymaga stosowania ogromnej ilości chemikaliów (alkaliów, soli i środków piorących), a także wody w procesach wypierania barwnika niezwiązanego z włóknem oraz energii i czasu.

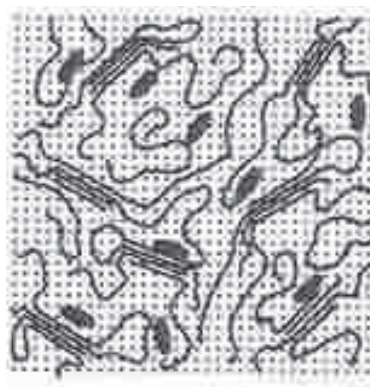
Celuloza w środowisku wodnym wytwarza na swojej powierzchni słaby charakter ujemny nazywany potencjałem zeta. Ładunek ten choć w niewielkim stopniu ale wpływa na barwniki reaktywne negatywnie odpychając. Od barwnika reaktywnego oczekuje się wysokiej rozpuszczalności dla zapewnienia łatwości wyprania barwnika, który nie związał się reaktywnie z włóknem oraz dla barwnika który uległ hydrolizie.

Analizując proces barwienia bawełny barwnikami reaktywnymi możemy wyróżnić następujące procesy zachodzące w skali mikroskopowej i molekularnej[5]:

- **dyfuzja rozpuszczonego barwnika do porów w strukturze bawełny** - stopień dyfuzji jest uzależniony od równowagi pomiędzy agregatami i molekułami barwnika, zhydratowanymi przez cząsteczki wody. Znane są prace Zollingera wykazujące, że model porów jest dominujący w procesie barwienia bawełny w przeciwieństwie do modelu wolnych przestrzeni we włóknach syntetycznych.



Fot. 15. model porów (bawełna)



Fot. 16. model wolnych przestrzeni
(syntetyki)

- **adsorpcja na powierzchni włókna celulozowego** - następuje w obecności wysokiego stężenia elektrolitów (chlorku sodu lub siarczanu disodu), szczególnie na powierzchni obszarów krystalicznych. Celuloza posiada słaby charakter kwasowy, a wytworzony anion celulozanowy Cell-O^- powoduje negatywne oddziaływanie na powierzchni włókna i powoduje odpychanie anionowego barwnika (bezpośredniego bądź reaktywnego) zawierającego grupy sulfonowe zapewniające mu rozpuszczalność. Dla zneutralizowania tego odpychania niezbędne jest dodanie do kąpieli barwiących w metodach wyciągowych wysokich ilości soli, 50-100 g/l chlorku sodu lub siarczanu disodu. Następnie zachodzi dyfuzja (migracja) barwnika do obszarów amorficznych włókna bawełnianego. Termodynamicznie absorpcja jest regulowana przez ciepło adsorpcji i przez entropię (wzrost entropii następuje przez uwolnienie cząstek wody otaczających molekułę barwnika w roztworze, a utrata entropii przez cząsteczkę barwnika). Technolodzy nazywają to zdolnością barwnika do absorpcji na włóknie, czyli „substantywnością”. Bez zastosowania alkaliów podczas fazy neutralnego wyciągania proces zatrzymuje się i barwnik nie utrzuca się (wyjątek stanowią barwniki reagujące w środowisku neutralnym).

Te dwa procesy są zasadniczo identyczne dla barwników reaktywnych i bezpośrednich.

- **utrwalenie przez utworzenia wiązania kowalencyjnego** - pomiędzy grupami OH w celulozie i układem reaktywnym barwnika. Po dodaniu alkaliów rozpoczyna się proces utrwalania, a przereagowany barwnik traci zdolność do migracji. W chwili rozpoczęcia procesu utrwalania równowaga pomiędzy barwnikiem zaabsorbowanym i niezaabsorbowanym ulega zakłóceniu. Nowe cząsteczki barwnika są absorbowane i równowaga wraca do stanu uprzywilejowanego

- **spieranie nieutrwalonego barwnika** - po zakończeniu etapu utrwalania następuje płukanie do neutralnego pH i wypranie nieutrwalonego barwnika. W zależności od ilości nieutrwalonego barwnika, substantywności barwnika zhydrolizowanego i wymaganego poziomu odporności na pranie różna jest ilość wody, liczba kąpieli piorących i temperatura prania.

Oprócz wszystkich zalet stosowania barwników reaktywnych, mają one również kilka wad[39]:

- jednocześnie z procesem utrwalania zachodzą procesy hydrolizy barwnika, co powoduje, niepełne wykorzystanie barwnika,

- wypieranie zhydrolizowanego i nieprzereagowanego barwnika jest długotrwałym procesem i zużywającym duże ilości wody,
- zhydrolizowany i nieprzereagowany barwnik stanowi barwny zrzut do ścieków i jako posiadający wysoką rozpuszczalność nie jest łatwy do usunięcia na urządzeniach oczyszczalni ścieków,
- wiele barwników reaktywnych nie podlega biodegradacji i szczególnie te barwniki, które zawierają układy haloheterocykliczne mogą dawać wzrost wskaźników AOX w ściekach.

Spośród barwników reaktywnych najbardziej znane są halogenotriazynyłowe monochloro- i monofluorotriazynyłowe, winylosulfonyłowe oraz ich połączenia di-, tri- lub nawet tetrafunkcyjne zawierające te same bądź różne układy reaktywne. Światowe zapotrzebowanie na barwniki reaktywne szacuje się na 250 tys. ton rocznie [5]. W tabeli zestawiono stopień utrwalenia/zwiazania najbardziej typowych przedstawicieli z różnych grup funkcjonujących na rynku. Badania zostały wykonane według znanych metod dla barwników reaktywnych w stężeniach 1% i 5% intensywności, krotności kąpieli 1:10, w barwieniu przy temperaturze 60⁰C, przy zastosowaniu w procesie ilości soli i alkaliów rekomendowanych przez dostawców barwników (Na₂CO₃ lub Na₂CO₃/NaOH, alkalia dodawano po okresie neutralnego wyciągania barwnika).

Tab. 3. Stopień związania wybranych barwników reaktywnych z różnymi układami reaktywnymi

Barwnik reaktywny /nr C.I.	Rodzaj chromoforu	Układ reaktywny	Stopień związania dla wybarwienia 1%	Stopień związania dla wybarwienia 5%
Yellow 176	monoazo	MCT/VS	75%	68%
Yellow 206	monoazo	MFT/MFT	95%	85%
Orange 107	monoazo	VS	56%	52%
Red 123	monoazo	FCP	84%	79%
Red 198	monoazo	MCT/VS	74%	66%
Blue 224	dioxazine	VS/VS	92%	84%
Blue 225	disazo	FCP/VS	95%	92%
Blue 235	Cu formazan	MFT/VS	95%	82%
Black 5	disazo	VS/VS	88%	83%

gdzie:

MCT – układ reaktywny monochlorotriazynyłowy,

MFT – układ reaktywny monofluorotriazynyłowy,

VS - układ reaktywny winylosulfonyłowy,

FCP - układ reaktywny fluorochloropirymidynyłowy.

Stopień przereagowania jest silnie uzależniony od optymalizacji procesu barwienia. Do wskaźników pogarszających stopień przereagowania należą: wysokie krotności kąpieli, niskie stężenia barwnika i zmiany optymalnych warunków barwienia (ilości soli i alkaliów, temperatura szybkości podgrzewania, wahania temperatury, dozowanie środków chemicznych).

Dla minimalizowania wpływu tych czynników wprowadzono użytkową klasyfikację barwników reaktywnych [40] opartą na trzech najważniejszych parametrach kontroli procesu ich stosowania:

- **barwniki reaktywne wrażliwe na alkalia** – do tej grupy należą te barwniki, których optymalna temperatura utrwalania zawiera się w granicach 40-60⁰ C. Charakteryzują się względnie niskim stopniem wyciągania z neutralnych, zawierających elektrolit kąpieli, przed dodaniem alkaliów. Ze względu na ich wysoką reaktywność zaleca się dozowanie alkaliów w kilku porcjach. Do tej grupy należą głównie barwniki reaktywne dichlorochinoksal inowe, dichlorotriazynyłowe, difluoropirymidynyłowe i winylosulfonyłowe,

- **barwniki reaktywne wrażliwe na elektrolity** – do tej grupy należą te barwniki, które optymalny stopień utrwalenia uzyskują w temperaturze 80-100⁰C. Wykazują one względnie wysoki stopień wyciągania przy neutralnym pH dlatego elektrolit dodawany jest zwykle w porcjach dla uniknięcia nierównych wybarwień. Do tej grupy należą barwniki o niższej reaktywności, takie jak monochlorotriazynyłowe, bismonochlorotriazynyłowe czy też trichlorotriazynyłowe. Barwniki monofluorotriazynyłowe i bismonofluorotriazynyłowe z asortymentu firmy Huntsman mają wysoką substancywność i dlatego też powinny być rozpatrywane jako wrażliwe na elektrolity, ale są dostatecznie reaktywne do utrwalania w temperaturze 0⁰C przy barwieniu kąpielowym,

- **barwniki reaktywne o kontrolowanej temperaturze stosowania** – do tej grupy należą wyłącznie barwniki typu Kayacelon React posiadające układ reaktywny biskarboksypirydynotriazynyłowy. Reagują one z celulozą powyżej temperatury wrzenia bez stosowania alkaliów, chociaż mogą być także stosowane w sposób konwencjonalny z użyciem alkaliów w temperaturze 80⁰ C. Barwniki tej grupy odznaczają się dobrym wyrównywaniem uzyskiwanym przez regulowanie szybkości wzrostu temperatury barwienia.

Możliwość barwienia włókien celulozowych w neutralnym środowisku i przy temperaturach powyżej 100⁰ czyni je przydatnymi do jednokąpielowego barwienia mieszanek poliestru z bawełną [41].

Działania ruchów społecznościowych na rzecz ochrony środowiska i człowieka wymusiły kolejne działania na producentach barwników doprowadzając do znacznego postępu w tym obszarze. Wprowadzono na rynek barwniki reaktywne potrzebujące znacznie mniej soli w procesach aplikacji :

Huntsman	Novacron LS (low salt = mało soli),
DyStar	Remazol EF (EF = enviromentally friendly - przyjazny dla środowiska),
Ciba	Cibacron LS.

Intensywne badania dla firmy Procter and Gamble na Uniwersytecie Północnej Karoliny zakończyły się opracowaniem palety barwników Teegafix High Efficiency Reactive Dyes [42,43], które podobnie jak Novacron LS zużywają małą ilość soli, a jednocześnie są tak zbudowane, że posiadają płaską budowę liniową w części chromoforowej, a to pozwala na znaczny wzrost substancywności na zasadzie podobieństwa do barwników bezpośrednich. W swojej budowie są pochodnymi najstarszej odmiany barwników reaktywnych, a mianowicie barwników dichlorotriazynyłowych. Mając cztery centra reaktywne są zdolne do wysokiego stopnia związania. Wadą

Chemical reaction scheme showing the synthesis of a sulfonated phthalocyanine derivative. The starting material is a phthalocyanine derivative with a naphthalene-2-sulfonamido group at position 1, a hydroxyl group at position 4, and a 2,4,6-trichlorophenylamino group at position 3. The reaction is carried out at pH 4 with $\text{HSC}_2\text{H}_4\text{CH}_2\text{NH}_3^+$. The product is the same phthalocyanine derivative, but the hydroxyl group at position 4 has been converted to a thioether group, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$.

OS(=O)(=O)c1ccc2c(c1)c(S(=O)(=O)O)cc(N=Nc3ccc(NC(=O)N)cc3Nc4ncnc5c4nc(SCCN)c5N6C=NC(=C6)Cl)c2

Yellow

[illegible]

W 2010 roku firma Huntsman Textile Effects wprowadziła na rynek innowacyjne rozwiązanie w barwieniu reaktywnym, które obejmowało nowe barwniki o bardzo wysokiej rozpuszczalności pod nazwą Avitera™ SE zawierające trzy grupy reaktywne oraz środki czyszczący po barwieniu metodą wyciągową Eripon® LT [39]. Zgodnie z informacjami firmy, to rozwiązanie jest rewolucyjne ponieważ pozwala na jednoczesne zwiększenie produkcji (skrócenie

cykli procesów barwienia), wody i energii oraz emisji CO₂ powyżej 50%. Wprowadzona paleta trireaktywnych barwników Avitera SE obejmowała barwniki:

- Avitera Yellow SE (Reactive Yellow 217) - żółcień złocista nie wykazująca zjawiska fotochromii,
- Avitera Red SE (Reactive Red 286) - czerwień o odcieniu brylantowo-niebieskim,
- Avitera Deep Blue SE (Reactive Blue 281) - ciemny błękit o zielonkawym odcieniu.

W 2013 roku firma rozszerzyła asortyment o kolory pozwalające na możliwość zgodnego barwienia w kolorach od pastelowych do bardzo ciemnych [44]:



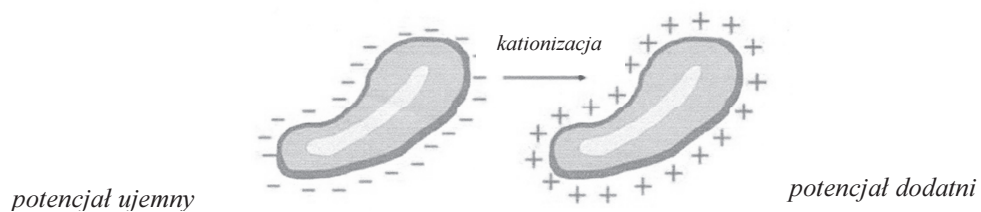
8. Modyfikacja bawełny poprzez kationizację

Wykonano wiele badań prowadzących do modyfikacji włókna bawełny na różnych etapach, poczynając od jej uprawy do przekazania gotowego wyrobu w ręce końcowego użytkownika. Początkowo badania te były ukierunkowane głównie na efekt ekonomiczny, jednak stopniowo, w miarę uświadamiania sobie skutków ubocznych dla środowiska i zdrowia człowieka, wiele krajów biorąc pod uwagę oczekiwania konsumentów i producentów, ryzyko dla zdrowia ludzi i wpływ na środowisko naturalne wprowadziło szereg regulacji prawnych i etycznych zmierzających do tego aby nowo wprowadzane rozwiązania technologiczne miały charakter „zrównoważony” (ang. *sustainable*). Działania te były już wyraźnie zauważone w prezentowanych opracowaniach technologicznych na ITMI-e 2011 w Barcelonie [45].

Człowiek od zawsze dążył do wyróżnienia się z otoczenia, a jednym z tego objawów było i jest barwa jego odzienia i akcesoriów znajdujących się w strefie jego pobytu. Stąd też, najważniejszymi kierunkami modyfikacji włókien bawełnianych wydają się być te, w których można uzyskać dla nich najlepsze efekty w zabarwalności, w trwałości otrzymanych wybarwień, funkcjonalności i komforcie użytkowania.

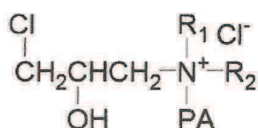
Jednym z ważnych kierunków badań zmierzających do nowych rozwiązań w tym obszarze jest modyfikacja włókna bawełnianego poprzez przeprowadzenie trwałej kationizacji jego powierzchni przed procesem barwienia. Jest to kierunek nieco konkurencyjny w stosunku do technologii barwienia barwnikami reaktywnymi, gdzie w ostatnim okresie poczyniono znaczne postępy w dążeniu do rozwiązań „zrównoważonych”. Cechą wspólną tych prac, oprócz „zrównoważonego” działania, jest fakt, że zarówno barwniki reaktywne jak i reagenty kationizujące wiążą się trwale z celulozą bawełny. Jest to możliwe dzięki obecności w cząsteczce celulozy dostępnych do reakcji grup hydroksylowych. Różnica natomiast jest taka, że po procesie kationizacji celuloza nie zmienia swojego zabarwienia, diametralnie zaś zmienia swoje właściwości.

Włókno bawełny posiada naturalny ujemny potencjał elektryczny zeta, który po takim procesie zmienia się na trwale dodatni [46]:

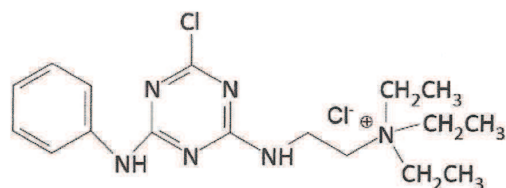


Fot. 17. Zmiana ładunku na powierzchni włókien po procesie kationizacji

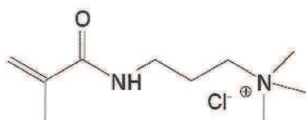
W poszukiwaniu najlepszych środków do kationizacji celulozy zbadano wiele różnych związków chemicznych, m.in.(wzory 1-11) [47]:



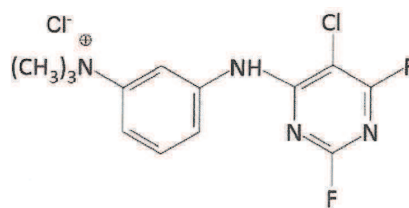
Wzór 1.



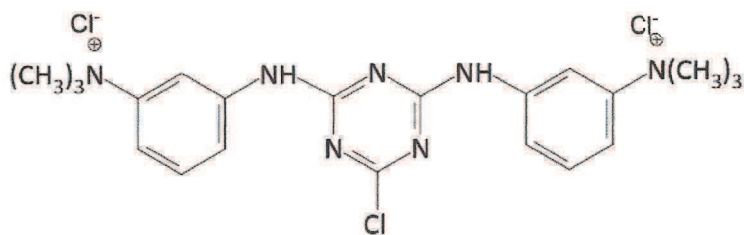
Wzór 2.



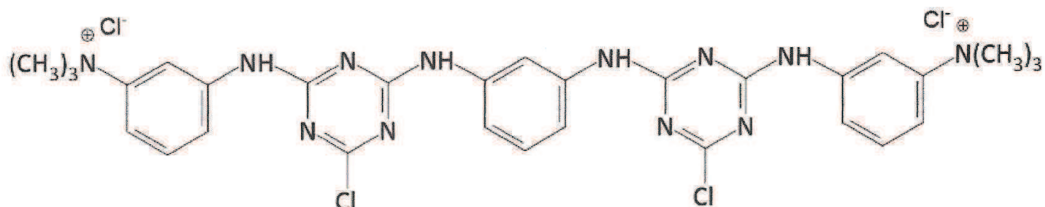
Wzór 3.



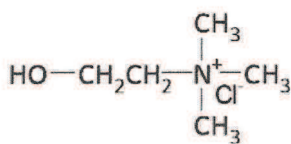
Wzór 4.



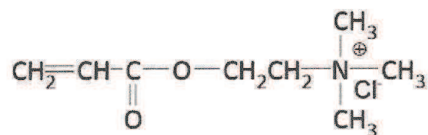
Wzór 5.



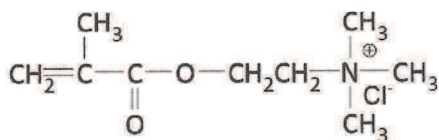
Wzór 6.



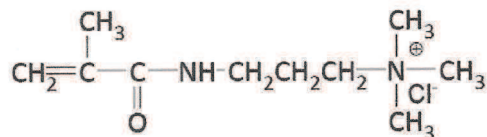
Wzór 7.



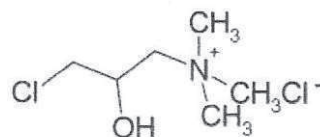
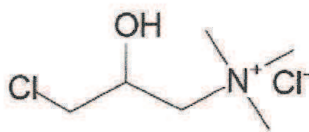
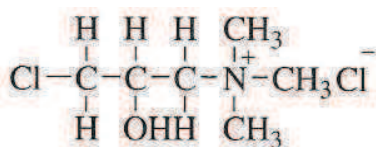
Wzór 8.



Wzór 9.



Wzór 10.



Wzór 11. Różne formy graficzne chlorku 3-chloro-2-hydroksypropylotrimetyloamoniowego

Niektóre z wymienionych środków są opisane w referacie prof. dr. hab. Jerzego Szadowskiego, wygłoszonym na XVII Seminarium Polskich Kolorystów, w Pile w 2001 roku pt. "Modyfikacja składnika celulozowego włókien jako sposób usprawnienia procesu barwienia"[48]. Wszystkie z tych środków mają swoje zalety i wady. Im bardziej skomplikowany związek tym więcej etapów na drodze jego otrzymywania, a to wiąże się z kosztem jego wytwarzania. Dodatkowo pochodne z układem winylowym muszą być wytwarzane in situ. Taki produkt jak chlorek choliny (wzór 7.), nie zawierający grupy reaktywnej, wymaga stosowania środków sieciujących typu DMDHEU (dimetylolodihydroksyetylenomocznik), które w aplikacji mogą uwalniać formaldehyd. Każdy z tych środków posiada inną substantywność do włókna celulozowego.

W prowadzonych pracach badawczych ostatnich 20 lat z wymienionych reagentów kationizujących najczęściej przedmiotem badań jest chlorek 3-chloro-2-hydroksypropylotrimetyloamoniowy (CHPTAC - wzór 11.) [47,49], który posiada już wieloletnie zastosowanie przemysłowe m.in. w kationizacji skrobi. Dodatkową zaletą jest fakt, że:

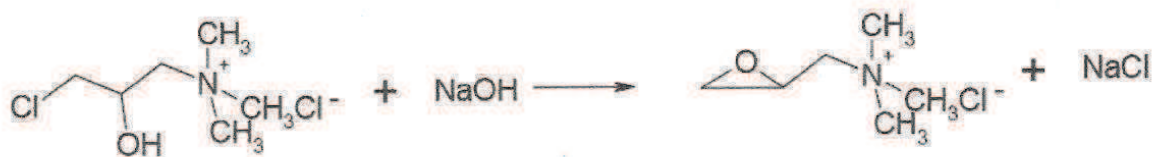
- CHPTAC i jego pochodne należą do rodziny związków, które mogą być ekonomicznie w czystej i stabilnej formie użyte do modyfikacji celulozy,
- właściwości tego produktu nie wskazują na żadne ryzyko dla człowieka,
- sposób syntezy jest bardzo prosty i oparty o dostępne półprodukty (epichlorohydryna, chlorowodorek trimetyloaminy)



Rys. 17. Schemat syntezy chlorku 3-chloro-2-hydroksypropylotrimetyloamoniowego (CHPTAC)

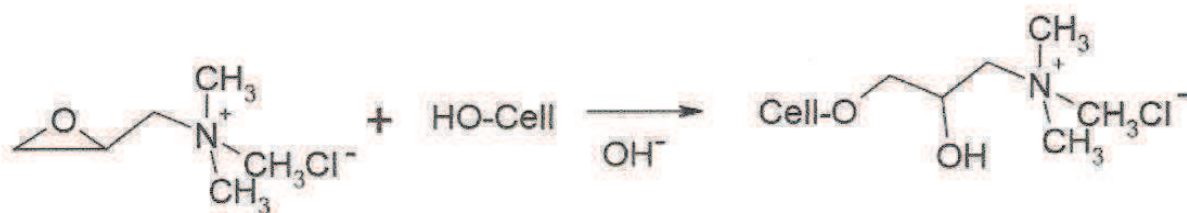
- produkt po syntezie jest ok. 50-70 % roztworem wodnym, bezbarwnym, bez zapachu i nie mającym powinowactwa do włókna celulozowego. Produkt handlowy firmy Dow Chemicals USA, pod nazwą Dow CR-2000 jest 65% wodnym roztworem.

CHPTAC w wyżej przedstawionej formie nie reaguje z celulozą. Aby ta reakcja nastąpiła, musi on być przekształcony do reaktywnej formy epitlenkowej:



Rys. 18. Reakcja tworzenia reaktywnej formy CHPTAC

która w warunkach alkalicznych reaguje z grupami hydroksylowymi celulozy.



Rys. 19. Utworzenie wiązania chemicznego z celulozą

Możliwa jest także konkurencyjna reakcja hydrolizy z wytworzeniem niereaktywnego diolu:

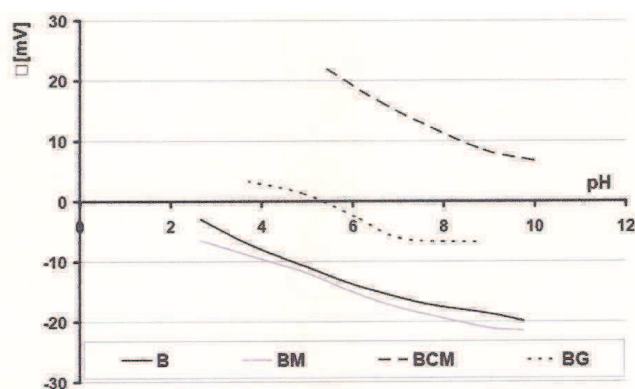


Rys. 20. Reakcja hydrolizy CHPTAC do chlorku 2,3 dihydroksytrimetyloamoniowego

Stopień przereagowania CHPTAC z celulożą w poddanym modyfikacji włóknie określano poprzez oznaczenie azotu metodą Kiejdhala, a następnie porównywano z K/S odpowiadającemu zawartości barwnika we włóknie. Najbardziej typowa dla aplikacji na tkaninie lub dzianinie wg autora dysertacji doktorskiej [47] była metoda zimnonawojowa (cold pad batch). Kąpiel napawająca zawierała NaOH i CHPTAC w proporcji 2 mole/1 mol, stopień odżęcia 100%.

Po kationizacji mieszanina reakcyjna była neutralizowana silnym kwasem. Podczas neutralizacji EPTAC może być konwertowany ponownie do CHPTAC, jednakże ta reakcja jest wolna i wymaga temperatury powyżej 65°C.

Wykonano prace badawcze kationizacji bawełny z użyciem specjalnych środków typu „Quat”, które modyfikują jej powierzchnię bez reakcji chemicznej, poprzez naniesienie warstwy polimerowej szczepionej związkami o charakterze kationowym bądź przez obróbkę czwartorzędowymi amoniowymi środkami powierzchniowo czynnymi [50]. Taka obróbka nie wywołuje jednak trwałej zmiany jonowości powierzchni włókna w całym zakresie pH, co następuje po kationizacji za pomocą CHPTAC.



Rys. 21. Potencjał zeta dla różnie przygotowanych próbek przy 1mmola/l KCl

gdzie :

- B bawełna bielona (chemicznie bielony adamaszek 1 00% bawełna, 180 g/m²),
- BM bawełna bielona i merceryzowana (próbka chemicznie bielonej bawełny merceryzowana w kąpeli zawierającej 24% NaOH, 8 g/l anionowego środka pomocniczego Subitol MLF firmy Bezema przy krotności 1:25, 2 min. w 18⁰C płukanie i neutralizacja do pH 7,
- BCM bawełna bielona i kationizowana w czasie merceryzacji z CHPTAC (najpierw merceryzacja jak dla próby BM, następnie przed płukaniem i neutralizacją próbka była kationizowana przez impregnację w kąpeli zawierającej 50 g/l CHPTAC tj. chlorku 3-chloro-2-hydroksypropylotrimetyloamoniowego firmy Fluka przez 2 min. przy pH 13 i w 18⁰C. Próba po napojeniu została zawinięta w folię na 24 godz. w temp. pokojowej, następnie wypłukana do pH 7),
- BG bawełna bielona i kationizowana z Denimcol Fix-GF (zgodnie z procedurą firmy Bezema), próbka bielonej bawełny była traktowana w kąpeli zawierającej 50 g/l Denimcol Fix-GF przez 2 min przy pH 10 i w 18⁰C, suszona w 80⁰C przez 4 min. i dogrzewana w 145⁰C przez 2 min.

Szereg praktycznych prac w zakresie kationizacji bawełny zostało przeprowadzone przez prof. P.J. Hausera i jego współpracowników na Uniwersytecie Północnej Karoliny w USA [51]. W jednej z takich prac wykazali oszczędności jakie można uzyskać w procesie barwienia metodą wyciągową barwnikami reaktywnymi i opieraniu po barwieniu kationizowanej bawełny w zakresie:

- środków chemicznych,
- zużycia wody,
- zużycia energii,
- całkowitego czasu,

- wyczerpania barwnika,
- uzyskanej intensywności wybarwienia.

Badania przeprowadzono porównawczo na tkaninie niekationizowanej i kationizowanej za pomocą dostępnego w handlu 65% wodnego roztworu chlorku 3-chloro-2-hydroksypropylo-trimetyloamoniowego. Dzianinę bawełnianą opraną i bieloną napawano roztworem zawierającym 50 g/l 67% środka kationizującego i 31 g/l 50% wodorotlenku sodu, odżęto do 100% naniesienia, zawinięto w folię dla zapobieżenia migracji w przypadku odparowania wody i pochłaniania CO₂ z powietrza na okres 24 godz. w temp. pokojowej, następnie płukano kilka razy zimną wodą i na końcu z roztworem kwasu octowego o stężeniu 1 - 2g/l. Dla zminimalizowania możliwości hydrolizy tworzącego się in situ związku epoksydowego wodorotlenek sodu dodawano do kąpieli bezpośrednio przed procesem napawania. Do barwienia zastosowano używane na rynku błękity reaktywne o różnej budowie i rekomendowane do różnych metod aplikacji. Proces barwienia prowadzono wg receptur zalecanych przez producentów, z tą różnicą, że dla prób bawełny kationizowanej nie dodawano soli i nie prowadzono intensywnej obróbki prania po barwieniu. Poniższa tabela przedstawia zestawienie uzyskanych korzyści i oszczędności:

Tab. 4. Zestawienie korzyści i oszczędności po przeprowadzeniu kationizacji [51]

	Błękit VS		Błękit 225		Błękit 264		Błękit 265	
	Próba katio-nizowna	Próba niekatio-nizowana	Próba katio-nizowna	Próba niekatio-nizowana	Próba katio-nizowna	Próba niekatio-nizowana	Próba katio-nizowna	Próba niekatio-nizowana
Łączne zużycie chemikaliów/kg	325	915	205	600	175	465	225	915
% oszczędności	64,5		65,8		62,4		75,4	
Łączne zużycie wody l/kg	23,3	130	23,3	130	23,3	63,3	23,3	96,7
% oszczędności	82,1		82,1		63,2		75,9	
Łączne zużycie energii MJ/kg	18,7	46,9	18,9	45,9	19,7	43,2	22,8	51,7
% oszczędności	60,1		58,7		54,3		55,8	
Łączny czas procesów w min.	18709	46887	18965	45892	19707	43163	22824	51672
% oszczędności	56,7		54,3		47,8		54,1	
% wyczerpanego barwnika	98,8	90,7	99,1	87,5	99,6	78,7	98,7	81,9
% oszczędności	8,9		13,3		26,6		20,5	
Wzrost mocy wybarwienia	21,25	17,5	26,25	23,75	26,9	21,25	18,12	14,9
% oszczędności	21,4		10,5		26,6		21,6	

Podobne prace wykonane przez M. Ramasamy i P.V. Kandaasamy [52] dotyczyły barwienia barwnikami reaktywnymi surowego płótna bawełnianego poddanego kationizacji z użyciem CHPTAC i Cibafix WFF (produkt czwartorzędowy poliaminochlorohydrynoamoniowy). Zauważono zmniejszenie o ok. 30% zużycia barwników dla uzyskania tej samej mocy wybarwienia w stosunku do próby niekationizowanej, proces barwienia potrzebował tylko 40% pary technologicznej i 50% czasu, a uwzględniając koszty kationizacji, uzyskane efekty netto wynosiły 17%.

Autorzy wskazują jednak na pewne ograniczenia w skomercjalizowaniu tego rozwiązania:

- dla niektórych barwników uzyskano pogorszenie o $\frac{1}{2}$ - 1 stopnia odporności na światło,
- w całym procesie niezbędne jest ściśle kontrolowanie jego przebiegu dla otrzymaniażądanego odcienia i trwałości wybarwień,
- wyczuwalny zapach amoniaku może być szkodliwy bądź niekomfortowy dla pracowników barwiarni (autorzy nie wskazali, czy miało to miejsce w obu przypadkach - od autorów referatu),
- koszty kationizacji mogą być łatwo zrekompensowane,
- główną barierę mogą stanowić w komercjalizacji przyzwyczajenia kierowników barwiarni.

Można znaleźć również inne produkty do kationizowania [46,53] oferowane przez znane firmy takie jak:

Texamin ECE firmy Inotex,
Hydrocol CR firmy Rudolph,
Rucomor BUR firmy Rudolph Duraner (Turcja),
Kemifix REA firmy Kemiteks (Turcja),
Optifix F i Optifix REA firmy Clariant (Szwajcaria),
Solfix E firmy Ciba-Geigy.

Większość z nich jest oparta o związki z grupy czwartorzędowych pochodnych poliaminochlorohydrynoamoniowych, które otrzymuje się w drodze polimeryzacji epichlorohydryny, następnie kondensuje z dimetyloaminą [54] i stosuje w tej formie lub po czwartorzędowaniu.

M. Hashem [55] ze współautorami opisuje wyniki badań w których:

- materiał bawełniany został prany, a następnie w odrębnej kąpieli kationizowany z użyciem NaOH i chlorku 3-chloro-2-hydroksypropylotrimetyloamoniowego (69% handlowy produkt CR-2000 firmy Dow Chemical USA), wg następującej procedury: 100g/l CR-2000 zmieszano z 40g/l NaOH i w kolejnych próbach pobierano zmienne ilości mieszaniny dopełniając do 1 litra. Materiał bawełniany napawano tym roztworem, odżymano do 100%, zawijano w folię, rotowano w temp. pokojowej przez noc, płukano zimną wodą, później 1% roztworem kwasu octowego, płukano kilkakrotnie zimną wodą i suszono w temperaturze otoczenia,

- **materiał bawełniany prano i kationizowano w jednym procesie** według receptury: odklejony materiał bawełniany napawano wodnymi kapielami zawierającymi (50-200g/l) CR-2000 i (25-75g/l) NaOH, odżymano do 100%, zawijano w folię, rotowano w temp. pokojowej przez noc, płukano wrzącą wodą, odkwaszano 1% roztworem kwasu octowego, następnie płukano kilkakrotnie zimną wodą i suszono w temperaturze otoczenia.

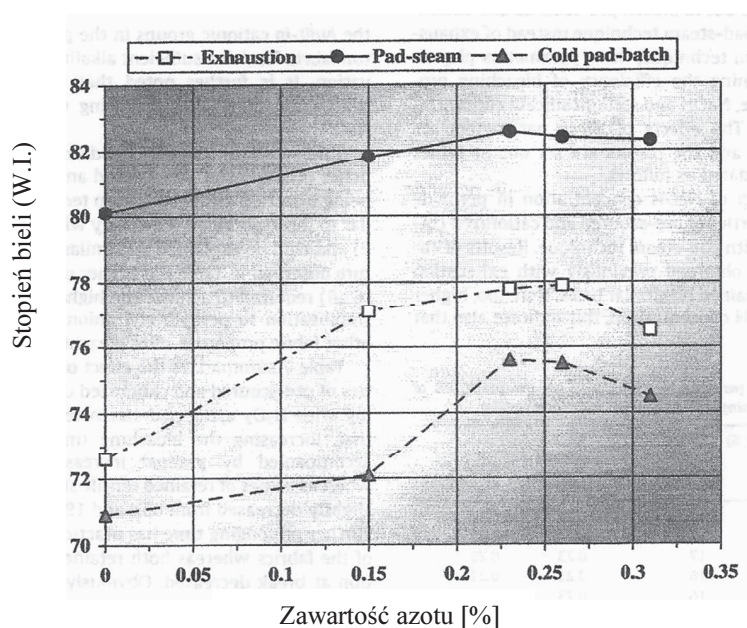
Tak przygotowane próby bawełny kationizowanej poddano procesowi bielenia metodą wyciągową, pad-steam i zimnonawojową w porównaniu do pranej bawełny niekationizowanej. Zbadano wpływ ilości zastosowanego NaOH i szkła wodnego oraz temperatury i czasu w każdej z metod na stopień uzyskanej bieli stosując poniższe receptury:

- **metoda wyciągowa**- próbki materiału traktowano wodnymi roztworami zawierającymi 6 g/l H_2O_2 , 0-2 g/l krzemianu sodu i 0-2 g/l NaOH, krotność kapieli 1:30, temp. 30-90 $^{\circ}C$ i czas 15-90 min. Po bieleniu płukano kilka razy wrzącą, następnie zimną wodą i suszono w temperaturze otoczenia,

- **metoda pad-steam**- próbki materiału napawano roztworami zawierającymi 15 g/l H_2O_2 , 0-8 g/l krzemianu sodu i 0-2 g/l NaOH, stopień odżęcia 100%, następnie szczelnie zamykano w kwasoodpornej tubie na 45 min. w temperaturze 100 $^{\circ}C$. Po bieleniu płukano kilkakrotnie w ciepłej, później w izimnej wodzie i suszono w temperaturze otoczenia,

- **metoda zimnonawojowa**- próbki materiału napawano roztworami o takich samych stężeniach jak w metodzie pad-steam, odżymano 100% i zawijano w folię na 24 godz. w temperaturze pokojowej, następnie płukano kilkakrotnie w ciepłej, później w zimnej wodzie i suszono w temperaturze otoczenia.

Przeprowadzone badania wykazały, że dla prób bawełny kationizowanej uzyskano wyższy stopień bieli we wszystkich trzech metodach bielenia w stosunku do próby pranej bawełny niekationizowanej. Stwierdzono także, że najwyższy stopień bieli we wszystkich metodach bielenia uzyskuje się przy takim wskaźniku podstawienia/kationizacji, który odpowiada zawartości azotu 0,23%.



Rys. 22. Wpływ stopnia kationizacji bawełny na poziom bieli w różnych metodach bielenia

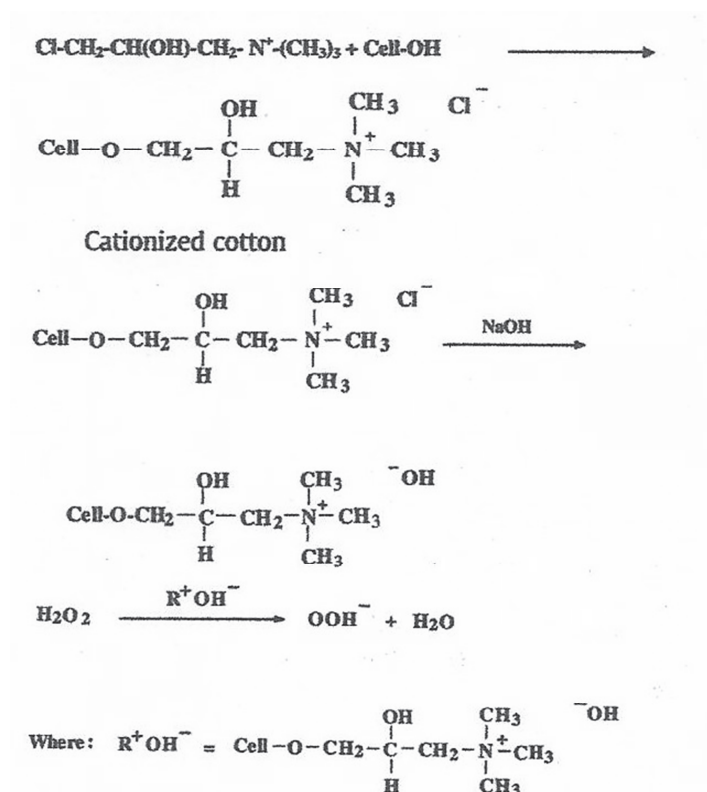
Dodatkowo stwierdzono, że w procesie bielenia bawełny kationizowanej nie jest wymagane stosowanie NaOH jako aktywatora dla H_2O_2 , a wprost przeciwnie ze wzrostem stężenia NaOH obniża się stopień bieli:

NaOH conc. (g/l)	W.I
Blank	15.60
0.0	73.50
0.5	73.10
1.0	71.02
1.5	70.20
2.0	68.79

Rys. 23. Zależność stopnia bieli od stężenia NaOH przy bieleniu zkationizowanej próby bawełny

Autorzy postulują, że grupy kationowe w kationizowanej bawełnie spełniają dwie funkcje podczas procesu bielenia nadtlenkiem wodoru:

- są wbudowanymi katalizatorami procesu bielenia
- są silnymi centrami zasadowymi potrzebnymi do aktywacji nadtenku wodoru w kąpeli bielącej zamiast NaOH zgodnie z poniższymi równaniami:



Rys. 24. Reakcja aktywacji nadtlenku wodoru kationizowaną celulozą w procesie bielenia

Grupa pracowników Instytutu Tekstylnego w Iranie badała wpływ kationizacji bawełny na zdolność do powierzchniowej adsorpcji nanocząstek srebra i jej właściwości bakteryjnych po takiej

obróbce w porównaniu do bawełny niekationizowanej [56]. Kationizację przeprowadzono przy zastosowaniu chlorku 2-chloro-3-hydroksypropylotrimetyloamoniowego (CHPTAC) metodą wyciągową w środowisku alkalicznym. Próbkę materiału bawełny kationizowanej i niekationizowanej traktowano konwencjonalną metodą wyciągową przy krotności 30:1, koloidalnym nanosrebrem przy różnych stężeniach w temperaturze pokojowej, a następnie podwyższano ją w ciągu 20 min do 80 lub 100⁰C i utrzymując przez 30 min. Próbkę po wyjęciu z kąpieli płukano w wodzie i suszono w temperaturze pokojowej bez dostępu światła. Testy antybakteryjne przeprowadzono przy zastosowaniu bakterii *Escherichia coli* wg ATCC 1533. Próbkę bawełny kationizowanej adsorbowała więcej nanocząstek srebra, co potwierdziły pomiary techniką ICP-OES (*inductively coupled plasma-optical emission spectrofotometer*), a jednocześnie wykazywała silniejsze właściwości antybakteryjne w stosunku do prób niekationizowanej bawełny.

W ostatnich latach zostało udzielonych szereg patentów [57,58,59,60], w których są opisane innowacyjne rozwiązania barwienia barwnikami anionowymi (bezpośrednie, kwasowe, reaktywne) bez stosowania soli i alkaliów, kationizowanej bawełny w postaci przędzy, tkanin, dzianin i gotowych wyrobów. W zdecydowanej większości w opisach patentowych dominującym czynnikiem kationizującym jest chlorek 3-chloro-2-hydroksypropylotrimetyloamoniowy.

Najnowsze doniesienia z 2012 r. szeroko reklamowane jako nowe rewolucyjne rozwiązanie „zrównoważonego” barwienia bawełny pod nazwą ColorZen® [61-68] pozwalające na ogromne oszczędności, potwierdzone badaniami przez Höhenstein Institut of America zostało wprowadzone przez specjalnie do tego celu założoną firmę LLC ColorZenz siedzibą w Nowym Jorku. Firma ta posiada już instalacje produkcyjne zlokalizowane w Chinach, na których proces technologiczny ColorZen wykonuje się usługowo na całych belach bawełny surowej. Prowadzenie obróbki kationizującej surowego włókna bawełnianego (w beli) pozwoli na eliminowanie nierównomierności wybarwień, gdyż włókno przed przędzeniem może być dokładnie wymieszane, a poprzez oznaczenie zawartości azotu, będzie możliwość ustalenia maksymalnych ilości barwnika, wiążącego się z włóknem, co pozwoli na uzyskanie optymalnych trwałości. Nowatorska technologia została certyfikowana przez organizację Oeko-Tex, uzyskując certyfikat Oeko Tex Standard 100, wskazujący na nieobecność substancji szkodliwych. Dodatkową bardzo cenną informacją jest to, że bawełna poddana procesowi wg ColorZen może być barwiona na wszystkich dostępnych instalacjach barwarskich bez dodatkowych kosztów, a uzyskane odporności wybarwień są trwałe i porównywalne do uzyskanych drogą konwencjonalnego barwienia przy użyciu 50% ilości barwnika z 97% stopniem wyczerpania na bawełnę, a woda może być wykorzystana w zamkniętym obiegu.

Najbliższe lata pokażą, czy proponowana rewolucja dokona się w praktyce. Wiele wskazuje na to, że w pewnych obszarach przy masowej produkcji mogą potwierdzić się te założenia. W kompleksowej analizie ochrony środowiska musi być uwzględnione to, że wstępna obróbka kationizująca również generuje ścieki i odpady.

Literatura:

1. <http://en.wikipedia.org/wiki/Cotton>
2. http://pl.wikipedia.org/wiki/Bawe%C5%82na_%28w%C5%82%C3%B3kno%29
3. http://dresscode.pl/dressschool/index.php?option=com_content&view=article&id=15:tkaniny-bawelniane&catid=8:aleksandra-katarzyna-drzewiecka&Itemid=103
4. <https://www.icac.org/>
5. <http://blog.stepchange-innovations.com/2013/02/sustainable-cotton-colouration-concepts/#.Uge-XayFLlw>
6. <http://biznes.onet.pl/niskie-ceny-bawelny-dobra-okazja,18524,5236885,news-detaj>
7. <http://www.acs.org/content/acs/en/greenchemistry/education/resources/green-chemistry-pocket-guides.html>
8. <http://chemical.pl/artykuly/chemical-review/6456/modyfikowane-etery-celulozy-8211-cenne-surowce-w-nowoczesnych-zastosowaniach.html>
9. <http://ekomaluch.pl/bawelnaorganicznaaturalnaekologicznacototakiego,27,11.html>
10. <http://www.sustainablecotton.org/pages/show/programs>
11. <http://www.focus.pl/przyroda/zobacz/publikacje/szyzofowa-walka/>
12. <http://cottonaustralia.com.au/cotton-library/fact-sheets/cotton-fact-file-biotechnology>
13. http://agritech.tnau.ac.in/bio-tech/biotech_btotton_env.html
14. <http://www.greenpeace.org/poland/pl/co-robimy/stop-gmo/przemysl-inzynierii-genetycznej/informator-z-monsanto-GMO-zagrozeniem-dla-zdrowia/>
15. Proc Natl Acad Sci U S A. 2012 July 17; 109(29): 11652–11656,
16. <http://www.naukawpolsce.pap.pl/aktualnosci/news,26315,jadalne-ziarno-bawelny.html>
17. <http://kopalniawiedzy.pl/bawelna-nasiona-bialko-Trzeci-Swiat-wyzywic-gossypol-dr-Keerti-Rathore,9125>
18. Pat USA 2003/0134120 Natural fiber coated with chitosan and a method for producing the same
19. Liu et al. Carbohydrate Polymers 44 (2003) 233-238
20. Pat. USA 8,008,544 Methods for altering the reactivity of plant cell walls
21. <http://www.google.com/patents/US20130091602?dq=chitin+cotton+plants+cotton+fibers&hl=en&sa=X&ei=oW0S-UuWyFlAJ2AX6q4DQCA&ved=0CAkQ6AEwAg>
22. <http://www.isaaa.org/resources/publications/briefs/43/executivesummary/default.asp>
23. <http://rolnicy.com/uprawa-roslin/transgeniczna-bawelna-w-unii-europejskiej.html>
24. <https://www.ecb.int/euro/html/environment.pl.html>
25. <http://www.poczujchemie.amu.edu.pl/zalaczniki/str/polimery2.0.pdf>
26. <http://www.cottoninc.com/product/NonWovens/Nonwoven-Technical-Guide/Cotton-Morphology-And-Chemistry/>
27. <http://www.fibersource.com/f-tutor/cellulose.htm>
28. <http://www.madsci.org/posts/archives/2005-07/1121532714.Bc.r.html>
29. J. Sójka-Ledakowicz, Materiały seminaryjne XV Seminarium Polskich Kolorystów, Mikołajki 1999 r.
30. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/macp.1985.021861210/abstract>
31. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22099251>
32. <http://www.deepdyve.com/lp/sage/the-relative-reactivities-of-the-hydroxyl-groups-of-cotton-cellulose-a-anfDZ0n8Tb>
33. <http://www.astm.org/Standards/E1899.htm>
34. http://bib.irb.hr/datoteka/266311.DURASEVIC_03_brief_description.pdf
35. <http://www.ihs.com/products/chemical/planning/ceh/dyes.aspx>

36. <http://www.prweb.com/pdfdownload/8058128.pdf>
37. Kazimierz Blus Materiały seminaryjne z XXII Seminarium Polskich Kolorystów, Piechowice 2006 str. 62
Wykończenia zwiększające odporności wybarwień
38. Józef Meissner, Chemiczna Obróbka Włókna, Warszawa 1967, str.108
39. <http://www.adsaleata.com/Publicity/ePub/lang-eng/article-7273/asid-77/Printing.aspx>
40. <http://www.textiletodaybd.com/magazine/629#>
41. Kazimierz Blus, Materiały seminaryjne z XXVIII Seminarium Polskich Kolorystów, Szczyrk 2012, str. 104
42. <http://www.openthesis.org/documents/Fiber-reactive-dyes-with-improved-103529.html>
43. <http://repository.lib.ncsu.edu/ir/bitstream/1840.16/974/1/etd.pdf>
44. http://www.huntsman.com/textile_effects/Applications/itemrenderer?p_renderitle=no&p_renderdate=no&p_rendert_easer=no&p_item_id=553865425&p_item_caid=1163
45. <http://www.specchemonline.com/articles/view/dyeing-to-be-sustainable#.Uizyj3-FL1w>
46. Journal of Applied Polymer Science, Volume 119, Issue 1, pages 500–504, 5 January 2011
47. repository.lib.ncsu.edu/ir/bitstream/1840.16/7452/1/etd.pdf - Matthew Julian Farrell, „Sustainable Cotton Dyeing”, a dissertation Doctor of Philosophy, North Carolina, 2012
48. Jerzy Szadowski, Materiały seminaryjne z XVII Seminarium Polskich Kolorystów, Piła 2001, str. 49-61
49. <http://repository.lib.ncsu.edu/ir/bitstream/1840.16/974/1/etd.pdf>
50. <http://www.tf.ni.ac.rs/casopis/zbornik19/31.pdf>
51. Peter.J.Hauser,Ryan P. Slopek, Colourage 2005, 52(9) str. 61-66
52. M.Ramasamy, P.V.Kandasaamy, Indian Journal of Fibre&Textile Research, 2005 (30) str. 315-323
53. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1478-4408.1997.tb01896.x/abstract>
54. Li Rong,Gu Feng, Journal of Applied Polymer Science, 2006, (100) str. 3302-3306
55. M.Hashem et al./Carbohydrate Polymers 79 (2010) 533-540
56. Cellulose, (2009), 16, str. 1147-1157
57. Pat. USA 5,330,541 (19.07.1994 r.) Mehod for salt-free dyeing, autor D.M.Hall, T.M.Leonard et al.
58. Pat. USA 5,489,313 (6.02.1996 r.) Method for salt-free dyeing,autor D.M.Hall, T.M.Leonard et al.
59. Pat. USA 5,815,867 (6.10.1998 r.) Preatretment of yarnand subsequent dyeing of yarn or fabric woven therewith.
Autor T.J. Keasler, T.M.Leonard et al.
60. Pat. USA 6,350,872 (26.02.2002 r.) Salt free dyeing of cellulosic fibres with anionic dyes, autor H.E. Virkler et al.
61. http://www.colorzen.com/wp-cotent/uploads/2012/07/ColorZen_WWD_072312.pdf
62. http://www.textileworld.com/Articles/2012/August/ColorZen_Offers-,Water-,Energy-,Chemical-And-Time-Saving Cotton Dyeing Technology
63. <http://www.fibre2fashion.com/news/textile-news/newsdetails.aspx?>
64. <http://www.fiberythinks.wordpress.com/tag/colorzen/>
65. <http://www.dziennik.com/weekend/artykuł/colorzen>
66. <http://www.ecosalon.com/interview-michael-harari-on-drying-off-the-textile-dyeing-industry>
67. http://www.textileworld.com/Articles/2012/October/SeptOctissue/http://www.textileworld.com/Articles/2012/August/ColorZen_Offers-,Water-,Energy-,Chemical-And-Time-Saving Cotton Dyeing Technology
68. <http://www.flainox.com/blog/2012/10/colorzen™-technology/>
69. <http://tech.money.pl/energia-i-ekologia/artykuł/rewolucja-w-produkcji-pozywienia-naukowcy-zamienili-celuloze-w-skrobie,163,0,1289635.html>
70. <http://www.pnas.org/content/early/2013/04/12/1302420110>

Innowacyjność szansą dla polskiego wykończalnictwa

Polska znajduje się obecnie w specyficznym momencie rozwoju. Dotychczasowe przewagi konkurencyjne, oparte na niskich kosztach pracy coraz wyraźniej tracą na znaczeniu. Konieczne staje się zatem budowanie nowych przewag opartych na wiedzy i innowacyjności stanowiących podstawowy czynnik długookresowego rozwoju gospodarczego

Taka opinia jest wygłaszana od kilku już lat przez czołowych ekonomistów polskich i powielana we wszystkich mediach (telewizja, radio, prasa, i internet). Odnosi się ona także do przemysłu włókienniczego i odzieżowego traktowanych wspólnie. Czy jest ona też zasadna do fragmentu przemysłu włókienniczego czyli do farbiarni i wykończalni spróbuję dać odpowiedź w niniejszym wystąpieniu

1. Przemysł włókienniczo-odzieżowy w Polsce

1.1. Na tle unijnego przemysłu włókienniczo-odzieżowego

Unia Europejska jest największym na świecie rynkiem tekstyliów i odzieży, którego wartość jest na poziomie 415 mld euro. Europejski przemysł włókienniczo-odzieżowy jest drugim co do wielkości eksporterem tekstyliów i trzecim odzieży. Z danych szacunkowych Euratexu za 2008 rok wynika, że w krajach Unii Europejskiej (UE-27) funkcjonowało 141,5 tys. przedsiębiorstw włókienniczo-odzieżowych z czego 0,8% to przedsiębiorstwa działające w Polsce. Zatrudnienie ogółem w tym przemyśle w UE-27 wynosiło 2,32 mln osób. Pracujący w krajowym przemyśle stanowili 5,1% liczby pracujących w unijnym przemyśle włókienniczo-odzieżowym.

Obroty unijnego przemysłu włókienniczo-odzieżowego w 2008 r. kształtowały się na poziomie 188,4 mld euro, natomiast obroty krajowego przemysłu osiągnęły wartość ok. 4,3 mld euro, co odpowiadało ok. 2,3% obrotów unijnych.

Szacuje się, że inwestycje w analizowanych przemysłach w krajach UE wyniosły w 2008 r. łącznie ok. 5,6 mld euro. W Polsce poczyniono inwestycje na kwotę ok. 140 mln euro, co stanowiło 1,8% wartości inwestycji unijnych.

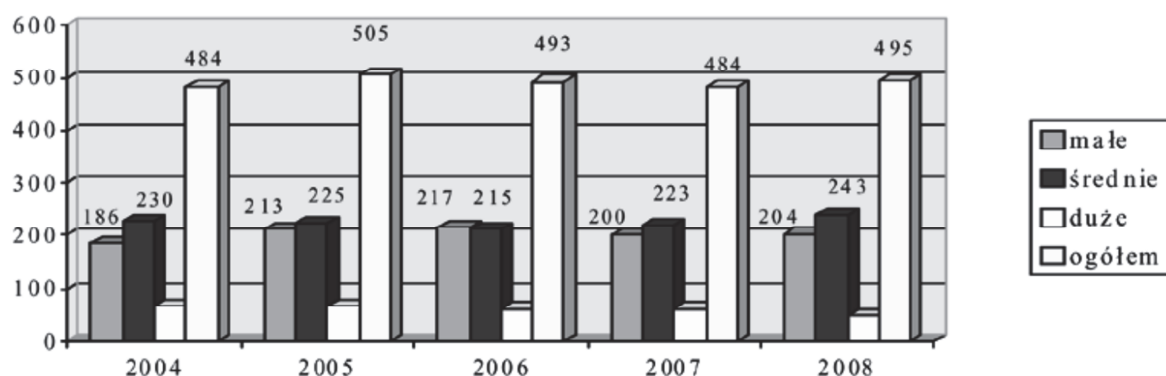
Szacuje się, że wartość dodana osiągnięta przez przemysł włókienniczo-odzieżowy w UE wynosiła 60 mld euro, natomiast krajowy odpowiednik tego przemysłu miał ok. 3,8% udziału w tej wartości.

Wydajność pracy na 1 zatrudnionego mierzona wielkością wartości dodanej wytworzonej w UE kształtowała się na poziomie 25,5 tys. euro. Wydajność pracy mierzona wielkością wartości dodanej liczonej na jednego zatrudnionego w przemyśle włókienniczo-

odzieżowym w Polsce wyniosła w 2008 r. średnio ok. 10 tys. euro, podczas gdy na poziomie sekcji D wg PKD średnia wydajność wynosiła ok. 19,3 tys. euro.

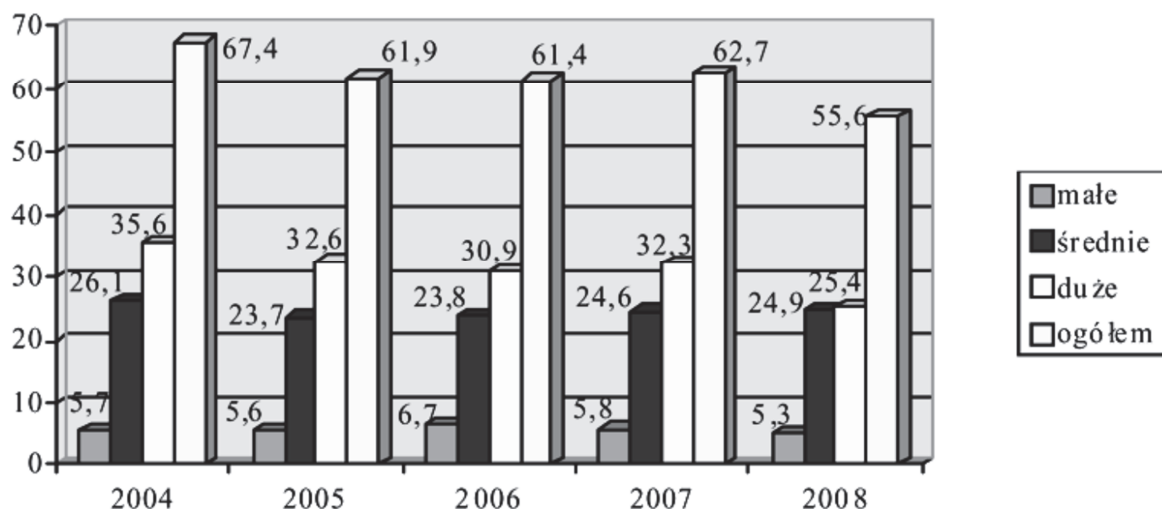
1.2. Na tle przemysłu w Polsce

Według danych GUS na koniec 2008 r. w przemysłach tekstylnym i odzieżowym w Polsce funkcjonowały łącznie 1174 przedsiębiorstwa, w których zatrudniano ponad 134,5 tys. osób. Przedsiębiorstwa tekstylno-odzieżowe stanowiły 7,6 % liczby przedsiębiorstw sklasyfikowanych w sekcji D. Zatrudnienie w przemysłach tekstylnym i odzieżowym było na poziomie 6,8% ogółu zatrudnionych w przemyśle (sekcja D).



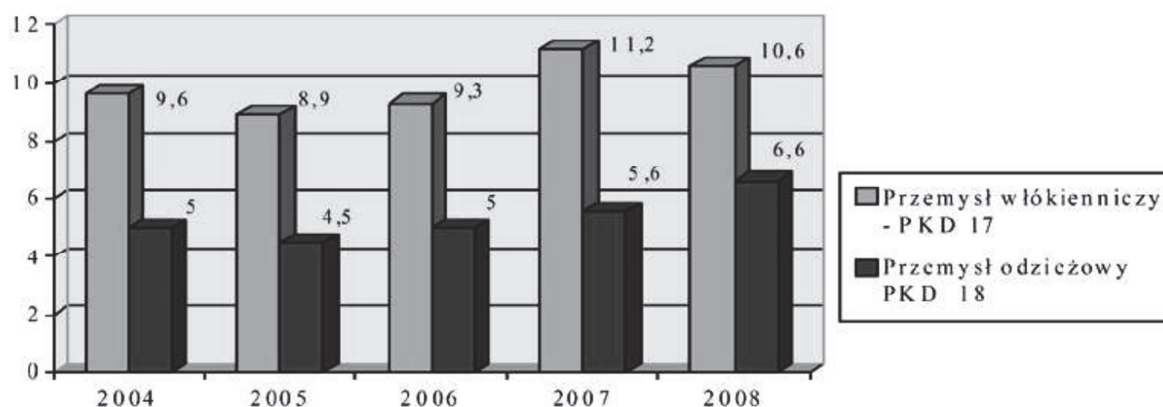
Wykres 1. Przemysł tekstylny – liczba przedsiębiorstw. Przedsiębiorstwa: małe zatrudniają 10–49 osób, średnie – 50–249 osób, duże – powyżej 249 osób, ogółem – zatrudniają pow. 9 osób.

W latach 2004–2008 udział średnich i dużych przedsiębiorstw tekstylnych (wykres 1) w liczbie przedsiębiorstw zatrudniających powyżej 9 osób wynosił od 56 do 62%. Zatrudnienie (wykres 2) w tej grupie przedsiębiorstw w latach 2004–2008 stanowiło ok. 91%, natomiast w 2006 r. 89% zatrudnionych w przemyśle tekstylnym. Zmiany zatrudnienia w grupie przedsiębiorstw zatrudniających od 10–49 osób były najmniej odczuwalne i średnie roczne zatrudnienie w analizowanym okresie wynosiło ok. 5,8 tys. osób. W analogicznym okresie w przedsiębiorstwach średnich i dużych (zatrudniających powyżej 49 osób) zatrudnienie uległo zmniejszeniu o 11,4 tys. osób. W tym okresie uległa zmniejszeniu liczba przedsiębiorstw dużych, które po zmniejszeniu zatrudnienia przeszły do grupy przedsiębiorstw średnich i w związku z tym ogólna liczba przedsiębiorstw w tej grupie nie uległa zmianie. Należy podkreślić, że w 2008 r. w tej grupie przedsiębiorstw nastąpił spadek zatrudnienia o ok. 6,6 tys. osób w stosunku do zatrudnienia w roku 2007.



Wykres 2. Przemysł tekstylny – zatrudnienie (w tys. osób)

W 2008 r. poziom osiągniętych przychodów z całokształtu działalności ogółem przez przedsiębiorstwa tekstylno-odzieżowe wyniósł 17,2 mld zł, co odpowiadało blisko 2% udziałów w przychodach z całokształtu działalności ogółem dla przedsiębiorstw sklasyfikowanych w sekcji D – przetwórstwo przemysłowe. W przypadku przedsiębiorstw włókienniczych wartość przychodów z całokształtu działalności (wykres 3) od roku 2005 (8,9mld zł) wzrastała do 11,2 mld zł w 2007 r. W 2008 r. przychody były na poziomie 10,6 mld zł (dynamika 2008/2007 – 95%).



Wykres 3. Przychody z całokształtu działalności (w mld zł)

Przytoczone dane świadczą, że przemysł włókienniczy w UE i Polsce daleki jest od upadku i likwidacji i to wbrew intencjom niektórych polityków polskich jak np. były prezydent Łodzi –który mówił, że cieszy się z upadku przemysłu włókienniczego w Łodzi. Jak na razie nie doczekał się tego zjawiska i możemy mieć pewność, że się nie doczeka.

Innowacyjność, kreatywność oraz wyznaczanie trendów w modzie stwarzają wiele możliwości rozwoju. A w Europie panują sprzyjające warunki do ich stymulowania dzięki wiedzy oraz zasobom ludzkim, ekonomicznym i technicznym.

Nie dziwi zatem fakt, że konkurencyjne rynki, starając się dorównać Europie, próbują „iść na skróty” uciekając się do piractwa i podrabiania towarów. Innowacje o charakterze technicznym i pozatechnicznym w Europie stanowią zasoby własności intelektualnej przemysłu włókienniczego. Są one być może nawet najcenniejszym kapitałem, znajdującym się w posiadaniu osób fizycznych i prawnych reprezentujących europejski przemysł włókienniczy i odzieżowy

2. Innowacje w przedsiębiorstwach

2.1 Definicje podstawowych pojęć

Jakie treści kryją się za słowami - *Innowacyjność (działalność innowacyjna)*, *Innowacje*, *Firmy innowacyjne* - wyjaśnię przytaczając GUS oparte o słynny podręcznik „Oslo Manual” wydawany przez OECD i EUROSTAT (Organizacja Współpracy Gospodarczej i Europejski Urząd Statystyczny):

***Działalność innowacyjna** obejmuje szereg działań o charakterze naukowym (badawczym), technicznym, organizacyjnym, finansowym i handlowym (komercyjnym), których celem jest opracowanie i wdrożenie innowacji.*

Natomiast za **innowację** uznaje się wdrożenie nowego lub istotnie ulepszonego produktu (wyrobu lub usługi) lub procesu, nowej metody organizacyjnej lub nowej metody marketingowej w praktyce gospodarczej, organizacji miejsca pracy lub w zakresie stosunków z otoczeniem. Przy czym nowy lub istotnie ulepszony produkt zostaje wdrożony, gdy jest wprowadzony na rynek. Nowe procesy, metody organizacyjne lub metody marketingowe zostają wdrożone, kiedy rozpoczyna się ich faktyczne wykorzystywanie.

Istotą innowacji jest wdrożenie nowości do praktyki.

Wdrożenie nowego produktu (towaru lub usługi) polega na zaoferowaniu go na rynku.

Wdrożenie nowego procesu, marketingu lub nowej organizacji polega na ich zastosowaniu w bieżącym funkcjonowaniu przedsiębiorstwa

Odkrycie nowości nie jest innowacją !

Wdrożenie nowości do praktyki jest innowacją

***Innowacyjna firma** to taka firma, która wprowadziła innowację w rozpatrywanym okresie. Niekoniecznie muszą to być innowacje, które przyniosły sukces komercyjny, gdyż wiele innowacji kończy się niepowodzeniem. Innowacyjne firmy można podzielić na takie, które przede wszystkim opracowują innowacje samodzielnie lub we współpracy z innymi firmami lub publicznymi organizacjami badawczymi, oraz na takie, które wprowadzają innowacje głównie poprzez przyswajanie innowacji (np. nowego sprzętu) stworzonych przez inne firmy.*

2.2. Główne typy innowacji

Wyróżnia się cztery typy innowacji: innowacje w obrębie produktów, innowacje w obrębie procesów, innowacje marketingowe oraz innowacje organizacyjne.

Innowacyjność produktowa

- oznacza wprowadzenie na rynek nowego lub znacząco ulepszanego – w stosunku do dotychczasowej oferty – wyrobu lub usługi. Ulepszenie może dotyczyć charakterystyki technicznej produktu (zmiana parametrów, komponentów, stosowanych materiałów itp.), jego cech funkcjonalnych lub przeznaczenia. Innowacja produktowa może być wynikiem zmiany procesu technologicznego, ale może też mieć miejsce przy zastosowaniu dotychczasowego procesu technologicznego/ procesu zarządzania.

Innowacyjność procesowa

- wprowadzenie do praktyki w przedsiębiorstwie nowych lub znacząco ulepszonych – w stosunku do obecnie istniejących metod produkcji lub dostaw.

Innowacyjność marketingowa

- oznacza zastosowanie nowej metody marketingowej obejmującej znaczące zmiany w wyglądzie produktu, jego opakowaniu, pozycjonowaniu, promocji, polityce cenowej lub modelu biznesowym, wynikającej z nowej strategii marketingowej przedsiębiorstwa.

Innowacyjność organizacyjna

- oznacza zastosowanie w przedsiębiorstwie nowej metody organizacji jego działalności biznesowej, nowej organizacji miejsc pracy lub nowej organizacji relacji zewnętrznych.

2.3. Finansowanie działalności innowacyjnej przedsiębiorstw

Działalność innowacyjna przedsiębiorstw jest w głównej mierze ograniczona barierami finansowymi. Wynika to m.in. z tego, że finansują one działalność innowacyjną głównie w oparciu o środki własne. Ze względu na specyfikę tych firm oznacza to, że na wdrażanie innowacji mogą przeznaczać relatywnie małe środki finansowe. Najczęściej wykorzystywanym zewnętrznym źródłem finansowania innowacji są kredyty i pożyczki. Kolejne miejsce zajmują środki uzyskane z funduszy UE i leasing. Wskazuje to na potrzebę wzmocnienia instrumentów zwiększających dostęp do tych źródeł. W latach 2006–2008 przedsiębiorstwa przemysłowe finansowały przedsięwzięcia innowacyjne w zakresie innowacji produktowych i procesowych w przeważającej części ze środków własnych. Stanowiły one 75% wartości wszystkich wykorzystanych źródeł. Udział środków własnych w strukturze źródeł finansowania obniżył się nieznacznie z poziomu 80% w okresie 2004–2006. Znaczne różnice są zauważane natomiast pomiędzy poszczególnymi sektorami własności. Przedsiębiorstwa publiczne finansowały działalność innowacyjną w 47% środkami własnymi, a firmy prywatne aż w 83%.

2.4. Motywy i efekty działalności innowacyjnej

Przedsiębiorstwa, decydując się na wdrażanie innowacji, kierują się różnymi przesłankami. Jednocześnie muszą mieć na uwadze to, że nie mogą one stanowić celu samego w sobie, lecz mają być środkiem realizacji celów przedsiębiorstwa. Przyczyny inicjowania działań innowacyjnych powinny się sprowadzać do tego, aby dzięki innowacjom stworzyć warunki do realizacji określonej strategii rozwoju, która z kolei musi być nieodłącznie związana z zaspokajaniem potrzeb odbiorców.

Najczęstszym motywem wprowadzania innowacji w przedsiębiorstwach jest utrzymanie lub poprawa swojej pozycji na rynku. Jest to przede wszystkim ważne dla dużych przedsiębiorstw a w mniejszym stopniu dla małych. Duże przedsiębiorstwa mają zatem większą świadomość tego, że bez innowacji trudno jest osiągnąć sukces na rynku. Konieczne jest systematyczne wdrażanie nowych produktów czy procesów popartych doskonaleniem działań w obszarze organizacji i marketingu. Działania innowacyjne przedsiębiorstw są ukierunkowane także na zwiększanie zysku, poprawę jakości produktów i obniżanie kosztów działalności.

Podjęmowanie działań innowacyjnych przez przedsiębiorstwa wiąże się z ich oczekiwaniami w postaci uzyskania określonych korzyści z wdrożenia innowacji. Efekty innowacji technologicznych dotyczą nowych produktów i/lub procesów. Najczęściej pożądanym efektem innowacyjności przedsiębiorstwa w Polsce uznały według badań GUS efekty dotyczące produktów. W przemyśle dotyczyło to przede wszystkim poprawy jakości produktów i zwiększenia ich asortymentu.

Wyrażono też opinię, że sukces inwestycji w innowacje przynosi poważne korzyści, ale jednocześnie ich niepowodzenie jest źródłem poważnych problemów. Mogą one wystąpić:

- w postaci straty pieniędzy, gdy prace rozwojowe nie przyniosą spodziewanych rezultatów,
- z powodu zbyt długiego czasu realizacji inwestycji,
- w wyniku przeinwestowania – nowe rozwiązania funkcjonują prawidłowo i przynoszą korzyści, ale mniejsze niż się spodziewano i nie rekompensujące nakładów.

2.5. Pochodzenie innowacji

W latach 2006-2008 21% przedsiębiorstw objętych badaniem GUS wprowadziło innowacje produktowe lub procesowe. Trzech na czterech (73%) z tej grupy zdecydowało się na wdrożenie innowacji produktowej, a czterech na pięciu innowacji procesowej (80%) (tabela 15). Przedsiębiorcy wdrożyli innowację produktową lub procesową w przeważającej mierze własnymi siłami albo we współpracy z instytucjami krajowymi. Nieco większy odsetek firm opracował we własnym zakresie innowacje produktowe (74%) niż procesowe (60%). Natomiast nieco większy odsetek przedsiębiorstw innowacyjnych w kooperacji z innymi krajowymi instytucjami wdrożyło innowacje procesowe – 14% – niż produktowe – 11%. Ponadto 13% firm innowacyjnych wdrożyło innowacje opracowane przez inne przedsiębiorstwa

krajowe. Pozostałe źródła pochodzenia innowacji – przedsiębiorstwo we współpracy z zagranicznymi instytucjami; krajowe instytucje naukowe, instytucje zagraniczne i inne przedsiębiorstwa krajowe – nie stanowiły znaczącego udziału w strukturze źródeł pochodzenia innowacji.

Analizując źródła pochodzenia innowacji w małych, średnich i dużych firmach można zauważyć, że im większe przedsiębiorstwo, tym chętniej korzysta ono z zewnętrznego wsparcia przy opracowywaniu innowacji. Stąd większy odsetek małych firm niż średnich i większy odsetek średnich niż dużych wdrożył innowacje opracowane głównie siłami samego przedsiębiorstwa. Wyjątkiem są innowacje opracowane głównie przez inne przedsiębiorstwa krajowe. Odsetek przedsiębiorstw, które wdrożyły takie innowacje był nieco większy w mniejszych firmach niż w dużych.

2.6. Źródła informacji dla innowacji

Wprowadzając innowacje, przedsiębiorstwa korzystają z różnych źródeł informacji ułatwiających im podejmowanie decyzji co do kierunku i charakteru prac mających na celu przygotowanie i wdrożenie nowych produktów i procesów. Jak pokazują dane GUS, najważniejszą rolę w pozyskiwaniu informacji dla innowacji ogrywają informacje pochodzące z samych przedsiębiorstw. Źródło to jest tym ważniejsze dla firmy, im jest ona większa. 40% firm małych, 48% średnich i 57% dużych wskazało je jako najważniejsze źródło informacji dla innowacji. Również na źródła rynkowe wskazuje stosunkowo więcej firm dużych niż średnich oraz więcej średnich niż małych. Najważniejszym źródłem rynkowym informacji dla ogółu badanych firm są klienci (26%) i dostawcy wyposażenia i materiałów (17%), a także konkurenci i inne przedsiębiorstwa z tej samej dziedziny (16%) .

Stosunkowo w niewielkim stopniu wykorzystywanym źródłem informacji dla innowacji są źródła instytucjonalne. Odsetek firm uznających to źródło za ważne jest jednocyfrowy we wszystkich grupach firm według wielkości.

Relatywnie najczęściej uznawanym za ważne źródłem instytucjonalnym były instytuty badawcze i szkoły wyższe (po 6%). Nieco rzadziej wskazywano na placówki naukowe PAN (5%) i zagraniczne publiczne instytuty badawcze (4%). Dosyć znaczącą rolę ogrywają pozostałe źródła informacji dla innowacji. 20% firm wskazało, że ważnym źródłem informacji dla innowacji są konferencje, targi i wystawy. Czasopisma i publikacje zostały uznane za ważne przez 13% przedsiębiorstw

2.7. Kapitał ludzki

Termin „kapitał ludzki” używany jest zarówno w odniesieniu do jednostek, jak i zbiorowości. Sama kategoria sformułowana jest w sposób nieprecyzyjny i w analizach ujmowana w sposób opisowo-wyjaśniający. Najczęstsze pojawiające się rozumienia kapitału ludzkiego są następujące:

- zasób zdrowia, energii witalnej i motywacji zawartych w społeczeństwie (populacji),
- zespół cech demograficznych zbiorowości (struktura wieku i stanu zdrowia)

i umiejętności (zwykle związanych z wykształceniem i umiejętnościami zawodowymi),

- zasób zdolności i możliwości oraz przedsiębiorczość i biegłość w zawodzie,
- umiejętność współpracy, kreatywność, postawy, zasoby kompetencji oraz wewnętrznej motywacji

Najważniejszą cechą kapitału ludzkiego jest jego nierozzerwalny związek z osobą ludzką. Nie jest możliwe oddzielenie człowieka od jego kapitału. Kapitał jest więc czynnikiem, który w wymiarze jednostkowym stanowi źródło przewagi konkurencyjnej. W związku z tym, należy zwrócić uwagę na paradoks w nim tkwiący. Kapitał ten będący „mozaiką kwalifikacji, talentu, doświadczenia i poświęcenia” daje pełen obraz wartości firmy. Wartości te tkwią w ludziach (pracownikach, kooperantach, konsultantach, klientach itp.) i generalnie nigdy nie będą w dłuższym horyzoncie własnością firmy. To, na czym aktualnie firmy powinny budować swoją przewagę konkurencyjną nie jest ich własnością.

Kapitał ludzki może jednakże, niezależnie od jego struktury, zostać utracony w szybkim czasie na skutek nieudolnego zarządzania zasobami ludzkimi. Zaniedbania w tej dziedzinie szybko skutkują brakiem satysfakcji pracowników, spadkiem motywacji czy też odpływem najbardziej wartościowych kadr.

2.8 Bariery wprowadzania innowacyjności

Czynnikami hamującymi innowacyjność przedsiębiorstw (według wypowiedzi przedsiębiorców) są:

1. niepewność prowadzenia działalności gospodarczej z uwagi na sytuację społeczno- gospodarczą w Polsce (42%),
2. zbyt wysokie koszty innowacji (40%),
3. trudności z pozyskaniem zewnętrznych środków finansowych na taką działalność (34%),
4. brak własnych środków finansowych (28%)
5. niewystarczający popyt na innowacyjne (nowe) produkty i usługi (14%),
6. brak wykwalifikowanego personelu (11%),
7. brak informacji na temat nowych technologii, rozwiązań, możliwości usprawnień itd. (4%).

3. Innowacyjność w wykończalniach i farbiarniach

Wykończalnie i farbiarnie jako samodzielne jednostki należą do grupy małych i średnich przedsiębiorstw świadczących usługi dla producentów dzianin i tkanin. Taki rodzaj działalności sprawia, że nie ma w tych przedsiębiorstwach innowacji produktowych, ale niewątpliwie przyczyniają się do innowacji produktowych firm zlecających usługi w zakresie barwienia czy wykończenia tkanin lub dzianin. Pozostałe trzy typy innowacji występują, przy czym najczęściej są to innowacje procesowe. W tej grupie innowacje to najczęściej nowoczesne maszyny, nowe technologie i nowoczesne rozwiązania w zakresie gospodarki cieplnej, ścieków i odpadów.

Jak wcześniej podano, wielkość firmy i jej obroty determinują możliwości pozyskiwania nowoczesnych maszyn. Dla średniej firmy o obrotach do 50 mln euro przeznaczenie 1% obrotów to kwota do 0,5 mln euro i za nią można kupić w zasadzie jedno urządzenie. Firma mała o obrotach do 10 mln nie jest w stanie wygenerować takich pieniędzy z własnych funduszy, musi zaciągnąć kredyt, leasing lub uzyskać wsparcie z funduszy UE.

Pomimo trudności w finansowaniu nowych maszyn w okresie pomiędzy ostatnim a tegorocznym seminarium, w łódzkich firmach zostało uruchomionych 5 drukarek cyfrowych, a niedługo szóstą.

Obok spraw finansowych decydujących o możliwości wprowadzenia innowacji jest jeszcze potrzebny odpowiedni potencjał absorpcji nowych technologii. Z tego względu wyróżnia się cztery typy firm:

Typ 1: Pasywne - Nie wiedzą, że nie wiedzą

Typ 2 Aktywne - Wiedzą, że nie wiedzą, ale nie wiedzą czego

Te dwa typy firm to około 80%,

Typ 3: Strategiczne, innowacyjne - Wiedzą co, ale nie zawsze gdzie i jak
około 17% firm,

Typ 4: Kreatywne, gazele - Wysoki potencjał możliwości i absorpcji technologii
około 3% firm.

O potencjale do absorpcji technologii decydują przede wszystkim kapitał ludzki i w związku z tym aby go wykorzystać w efektywny sposób należy w firmach dbać o doszkalcenie dotychczasowego personelu w zakresie nowych technik, technologii i produktów, w celu podniesienia jego kwalifikacji i kompetencji. Wiedza i kompetencje pracowników (w szczególności ich kreatywność) przyczyniają się bowiem do tworzenia innowacyjnych rozwiązań oraz wpływają na rozwój firmy. Dlatego niezbędny jest udział w wystawach, targach, konferencjach i seminariach takich jak nasze, stanowiących nieocenione źródło zdobywania wiedzy o innowacjach.

Bardzo ważnym źródłem informacji o innowacjach są firmy współpracujące, dostarczające maszyny, urządzenia pomiarowe i laboratoryjne i całą chemię włókienniczą. W tych firmach bowiem powstają nowe rozwiązania maszynowe i technologiczne, które mogą być wykorzystywane przez odbiorców. Niestety w wielu wypadkach sprawdza się znane powiedzenie „lepsze jest wrogiem dobrego” i dopóki można nie wprowadza się zmian, nie mówiąc już o innowacjach.

Wśród rynkowych źródeł najbardziej cennymi są klienci, szczególnie firmy zagraniczne. One w wielu wypadkach prowadząc bardzo częste audyty zmuszają firmy do poszukiwania lepszych technologii podnoszących jakość produkcji oraz skrócenia czasu przygotowania i realizacji usługi.

Działania innowacyjne (jak i cała działalność) przedsiębiorstw są w głównej mierze ukierunkowane na zwiększanie zysku. Realizowanie tego celu wymaga ustalenia strategii zgodnej z ogólną wizją rozwoju firmy. Jak poucza historia rozwoju włókiennictwa w Łodzi największe sukcesy odnosili wizjonerzy, tacy jak K. Scheibler, T. Grohman czy L. Geyer. Ich przedsiębiorstwa były firmami rodzinnymi i następne pokolenia z powodzeniem je rozwijały. Podobną prawidłowość daje się zaobserwować dzisiaj. Do tych kilku osób pasuje określenie powstałe jeszcze w XIX w. - Lodzermensch.

Odpowiedź na pytanie czy innowacyjność jest szansa dla polskiego wykończalnictwa?

Jest oczywista i brzmi TAK. Szczególnie odnosi się to do przedsiębiorstw mających dobrze określony cel i chęć trwania przez długie lata. Jest to ryzykowne przedsięwzięcie wobec „tygrysów włókienniczych” z Azji, ale podjęcie jakiejkolwiek działalności gospodarczej jest ryzykowne.

Trzeba mieć na uwadze to, że nie może ona stanowić celu samego w sobie, lecz ma być środkiem do osiągnięcia zamierzonego celu i podejmowanie decyzji powinno być poprzedzone rachunkiem ekonomicznym uwzględniającym ryzyko.

W wielu przypadkach barierą w rozwoju przedsiębiorstw jest niski poziom kapitału ludzkiego, co utrudnia implementację innowacyjnych metod działania. Aby go podnieść należy prowadzić szkolenia z zakresu umiejętności zawodowych, informatycznych i komunikacyjnych. Jednak gdy dochodzi do oceny poziomu kompetencji własnych pracowników dominuje przekonanie, że w zasadniczych obszarach funkcjonowania firmy są one wystarczające. Przekłada się to na brak zainteresowania części przedsiębiorców udziałem swoim i pracowników w wystawach, konferencjach, szkoleniach.

Inną barierą rozwoju innowacyjności jest niewystarczająca współpraca z jednostkami badawczymi i uczelniami wynikająca najprawdopodobniej z braku wiary w możliwość rozwiązywania problemów przez te jednostki.

Istnieje także, taka grupa przedsiębiorstw, którą cechuje brak zainteresowania wdrażaniem innowacji. Z tego względu dla takich przedsiębiorstw głównymi instrumentami konkurencyjności na rynku jest, i prawdopodobnie pozostanie, cena i jakość usług.

Literatura

- Baczko T. 2007. Raport o innowacyjności gospodarki Polski. INE PAN, Warszawa.
- Barriers of cooperation of entrepreneurs and research centers. 2006. Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, Departament Wdrożeń, Warszawa.
- Bartnicki M., Strużyna J. 2001. Przedsiębiorczość i kapitał intelektualny. Wyd. AE, Katowice.
- Brzeziński M. (red.) 2001. Zarządzanie innowacjami technicznymi i organizacyjnymi. Difin, Warszawa.
- Działalność innowacyjna przedsiębiorstw przemysłowych w latach 2002-2004. Informacje i opracowania statystyczne. 2006. GUS, Warszawa.
- Działalność innowacyjna przedsiębiorstw przemysłowych w latach 2004-2006. Informacje i opracowania statystyczne. 2008. GUS, Warszawa.

2006. Rola innowacji w kształtowaniu przewag konkurencyjnych. SGH, Warszawa.
- Górzyński M., Woodward R., Jakubiak M. 2004. Innowacyjność polskiej gospodarki w kontekście integracji z UE – możliwości i bariery wdrażania w Polsce gospodarki opartej na wiedzy. CASE – Centrum Analiz Społeczno-Ekonomicznych, Warszawa.
- Grudzewski W. M, Hejduk I. K. 2002. Innowacyjność w technice i technologii źródłem przewagi konkurencyjnej małych i średnich przedsiębiorstw. Wyd. Instytut Funkcjonowania Gospodarki Narodowej SGH, Warszawa.
- Gulda K. 2006. Polityka innowacyjna w Polsce do roku 2013. (w:) Gromada G., Matusiak M., Nowak M. (red.) Kierunki zwiększania innowacyjności gospodarki na lata 2007-2013. 2006. Ministerstwo Gospodarki, Departament Rozwoju Gospodarki, Warszawa.
- Poznańska K. 2006. Innowacyjność małych i średnich przedsiębiorstw w Polsce w warunkach nowych wyzwań konkurencyjnych UE. (w:) Otto J., Maciaszczyk A. (red.) Szanse rozwoju polskiego sektora MŚP
- Stawasz E., Głodek P., Stos P., Wojtas J. 2003. Potrzeby innowacyjne przedsiębiorstw z województwa łódzkiego.
- Strategia rozwoju kraju 2007-2015. 2006. Ministerstwo Rozwoju Regionalnego, Warszawa.
- Szynka A. Innowacyjność i kapitał ludzki jako źródło rozwoju Wydział Zarządzania UW
- Wołukanis A. 2010 Przemysł lekki w Polsce. Rocznik żyrdowski Tom VIII
- Żołnierski A. 2009. Znaczenie sektora MŚP w Polsce. (w:) Żołnierski A. (red.) Raport o stanie sektora małych i średnich przedsiębiorstw w Polsce w latach 2007–2008. PARP, Warszawa.
- Żołnierski A., Zadura-Lichota P. (red.) 2008. Raport o stanie sektora małych i średnich przedsiębiorstw w Polsce w latach 2006-2007. PARP, Warszawa.

mgr inż. Izabela Oleksiewicz*

dr inż. Anna Pinar*

mgr inż. Romualda Koźmińska*

mgr Magdalena Kiwała**

dr Marzena Więckowska –Szakiel***

** Instytut Włókiennictwa, Zakład Naukowy Technologii Dziewiarskich i Odzieżownictwa*

*** Instytut Włókiennictwa, Laboratorium Badań Włókienniczych Wyrobów Medycznych*

**** Uniwersytet Łódzki, Katedra Immunologii i Biologii Infekcyjnej*

Wybrane metody kształtowania właściwości antybakteryjnych materiałów włókienniczych i ocena skuteczności ich działania

Streszczenie

W referacie zostały przedstawione najczęściej stosowane metody kształtowania właściwości antybakteryjnych materiałów włókienniczych. Zostały zaprezentowane przykładowe wyniki badań aktywności biologicznej tekstyliów zawierających modyfikowane antybakteryjnie przędze lub poddanych obróbce wykończalniczej środkami chemicznymi o działaniu anty-bakteryjnym. Procesy higienicznego wykończenia były prowadzone metodą napawania i wyciągowo. Zostały przedstawione wyniki badań antybakteryjnych dla dzianin wykonanych z różnych surowców.

Abstract

In the paper the most often applied methods of the forming of antibacterial properties of textiles materials were presented. Model results of biological activity tests of textiles containing antibacterial modified yarns or after finishing process with antibacterial chemical agents were shown. Processes of the hygienic finishing were conducted both with method of padding as well as exhausted. The antibacterial results for raw materials and structural diverse knitting fabrics were presented.

1. Wprowadzenie

Wzrost konkurencyjności na rynku tekstylnym, a także stale rosnące wymagania klientów spowodowały pojawianie się na rynku coraz większej ilości asortymentów nowoczesnych wyrobów odzieżowych, posiadających właściwości antybakteryjne. Mają one zapewnić ochronę przed niekorzystnym działaniem i wzrostem mikroorganizmów, które występują na skórze człowieka, a w warunkach podwyższonej temperatury i wilgotności powietrza w mikroklimacie pododzieżowym przyczyniają się do odczucia dyskomfortu higienicznego i mogą inicjować infekcje i zakażenia skórne. Zagadnienie ochrony antybakteryjnej w materiałach tekstylnych jest szczególnie istotne w odniesieniu do wyrobów mających bezpośredni kontakt ze skórą użytkownika. Dotyczy to przede wszystkim wyrobów skarpetkowych i pończosznich, pościeli szpitalnej, wyściółek butów, bielizny i tzw. ubiorów pierwszej warstwy w wielowarstwowym układzie odzieżowym. Podczas wzmożonego wysiłku fizycznego występują warunki klimatyczne sprzyjające rozwojowi bakterii, występujących na skórze, które przyczyniają się do rozkładu potu i wydzielania nieprzyjemnego zapachu. W sprzyjających warunkach

mikroorganizmy namnażają się bardzo szybko zwłaszcza, że składniki potu, złuszczone naskórek i zabrudzenia stanowią dla nich doskonałą pożywkę. Dotyczy to zwłaszcza osób aktywnie spędzających czas, sportowców, pacjentów szpitali oraz osób pracujących fizycznie [1,2,3].

Właściwości antybakteryjne mogą być nadawane tekstyliom na różnym etapie procesów produkcyjnych. Ochronę tekstyliów przed namnażaniem się mikroorganizmów można osiągnąć, między innymi poprzez wykończenia higieniczne, polegające na zastosowaniu środków zawierających substancje bioaktywne lub poprzez wprowadzenie tych substancji do masy przędnej na etapie formowania włókna. Rozwój nanotechnologii spowodował możliwości wykorzystania nanocząstek metali, przede wszystkim srebra, w celu uzyskiwania właściwości antybakteryjnych tekstyliów [4-10].

Do środków antybakteryjnych, znajdujących wykorzystanie w procesie modyfikacji właściwości materiałów włókienniczych należą:

- czwartorzędowe sole amoniowe o działaniu antyseptycznym i dezynfekującym, skuteczne w działaniu na bakterie Gram-dodatnie i Gram-ujemne oraz grzyby [11-13];
- chitozan, którego, obok właściwości antybakteryjnych, cechuje również biogodność i biodegradowalność [14-17];
- halogenowane fenole, np.: triklosan wykazujący bardzo silne działanie na szerokie spektrum bakterii [18];
- nanocząstki metali szlachetnych i tlenków metali takich jak srebra, tlenku cynku, tlenku miedzi, czy dwutlenku tytanu, których efektywność działania wynika z rozmiarów nano i związanej z tym rozbudowanej powierzchni kontaktu z drobnoustrojami [7,19-21];
- środki oparte na roślinnych biocydach tj. na naturalnych środkach bioaktywnych wyekstrahowanych z roślin [19,21].

Na rynku obecnie są dostępne środki chemiczne do wykończeń tekstyliów, które zapewniają ochronę przed rozwojem bakterii. Niestety nie wszystkie środki promowane do tego celu gwarantują uzyskanie cech antybakteryjnych odpornych na procesy konserwacji. W przypadku wyrobów włókienniczych, które wymagają częstego prania, a ochrona antybakteryjna jest pożądana, uzyskanie odporności nadanych cech na procesy konserwacji jest konieczne.

Istnieją sposoby modyfikacji chemicznej powierzchni włókien np. poliestrowych, których przeprowadzenie w procesie wykończenia, przed aplikacją środków o działaniu antybakteryjnym, zapewnia poprawę trwałości kształtowanych funkcji barierowych materiałów na procesy konserwacji. Zastosowanie obróbki enzymatycznej prowadzi do powstania na powierzchni włókien poliestrowych hydrofilowych grup hydroksylowych i karboksylowych, co w efekcie stwarza warunki do trwalszego połączenia środka chemicznego z włóknem [22,23].

Ocenę skuteczności działania środków antybakteryjnych, a tym samym efektywności ich połączenia z powierzchnią włókna, dokonuje się podczas badań mikrobiologicznych. Metody badawcze różnią się między sobą warunkami badań, sposobem oceny parametrów, a także użytymi szczepami mikroorganizmów. Dobór odpowiedniego szczepu mikroorganizmu powinien zależeć przede wszystkim od środowiska, w którym wyrób tekstylny ma pełnić swoje bioaktywne funkcje [24,25,26]. W znormalizowanych metodach badawczych są uwzględniane

bakterie Gram-dodatnie i Gram-ujemne. Są to zwykle szczepy bakterii bytujące w środowisku człowieka tzn. wchodzące w skład flory fizjologicznej skóry, jamy ustnej i jelit. Najczęściej są to: Gram-dodatnie bakterie – *Staphylococcus aureus* (Gronkowiec złocisty) oraz bakterie Gram-ujemne *Escherichia coli* (Pałeczka okrężnicy) i *Klebsiella pneumoniae* (Pałeczka zapalenia płuc). W celu określenia aktywności antygrzybiczej tekstyliów w standardowym badaniu (PN-EN ISO 14119) stosuje się dwa szczepy testowe mikrogrzybów: *Aspergillus niger* oraz *Chaetomium globosum*. *Aspergillus niger* jest szczepem do oceny wszystkich wyrobów włókienniczych, natomiast *Chaetomium globosum* jest szczepem o aktywności celulolitycznej, pozwalającej ocenić zabezpieczenie wyrobu przed mikrogrzybami celulolitycznymi [1,25,26].

W pracach badawczych Instytutu Włókiennictwa wielokrotnie podejmowano działania, których celem było nadanie materiałom tekstylnym właściwości antybakteryjnych. Prezentowane w artykule prace doświadczalne w tym zakresie były realizowane z zastosowaniem przędzy zawierających modyfikatory bioaktywne lub specjalnych środków chemicznych o działaniu przeciwdrobnoustrojowym [7,22-24, 27-29]. W kształtowaniu określonych właściwości specjalnych materiałów dziewiarskich w procesie wykończenia stosowano metody aplikacji środków antybakteryjnych zależnie od formy materiału. Próby wykończenia higienicznego dzianin metrażowych prowadzono metodą napawania, natomiast dla odzieżowych wyrobów odpasowanych tzw. seamlesswear próby realizowano metodą wyciągową. Pracami badawczymi były objęte dzianiny, wykonane z modyfikowanych w masie polimeru związkami srebra włókien poliamidowych, oraz dzianiny wykonane z włókien naturalnych i syntetycznych.

Materiały włókiennicze modyfikowane w kierunku uzyskania właściwości antybakteryjnych także po procesach konserwacji, oceniano w badaniach mikrobiologicznych.

Poniżej przedstawiono przykładowe wyniki badań mikrobiologicznych dla poszczególnych wyrobów włókienniczych.

2. Metody kształtowania właściwości antybakteryjnych materiałów włókienniczych - ocena skuteczności działania

2.1. Nadawanie właściwości bioaktywnych na etapie formowania włókien syntetycznych

Ocenie antybakteryjnej poddano dzianinę wykonaną z przędzy poliamidowej zawierającej związki srebra, które były dodane do masy przędzalniczej na etapie formowania włókna [29]. W badaniach mikrobiologicznych materiał badawczy stanowiła dzianina surowa – oznaczona jako próba 1, dzianina po procesie prania – oznaczona jako próba 2 oraz dzianina poddana procesowi barwienia i zmiękczenia – oznaczona jako próba 3. W procesie wykończenia zastosowano samodyspergujący zmiękcacz silikonowy o charakterze hydrofilowym. Badania właściwości antybakteryjnych dzianiny wykonano w oparciu procedurę badawczą nr 3 – *Ocena właściwości antybakteryjnego wykończenia materiałów włókienniczych* i normę AATCC Test Metod 100-2004. *Antibacterial Finished on Textile Materiale: Assessment of* oraz metodą PN-EN ISO 20743 „*Wyznaczanie aktywności antybakteryjnej wyrobów gotowych z wykończeniem antybakteryjnym*”.

Ogólna zasada wykonywania badań, oceniających aktywność wyrobów włókienniczych o charakterze hydrofilowym metodami ilościowymi, polega na wchłonięciu przez testowane

próby zawiesiny bakteryjnej o określonej gęstości, dzięki czemu mikroorganizmy mają zapewniony kontakt z całą powierzchnią próbki. Stopień aktywności antybakteryjnej jest mierzony przez porównanie liczby bakterii, które przeżyły i ewentualnie namnożyły się na próbce z aktywnym czynnikiem antybakteryjnym z ilością bakterii wzrastających na próbce kontrolnej (bez aktywnego czynnika). W tabeli 1. zestawiono wyniki badań właściwości antybakteryjnych dzianiny poliamidowej zawierającej jony srebra w trzech wariantach. Badania zostały wykonane przy użyciu dwóch referencyjnych szczepów bakterii - Gram-dodatnich *Staphylococcus aureus* i Gram-ujemnych *Escherichia coli*.

Tabela 1. Wyniki badań właściwości antybakteryjnych dzianiny poliamidowej wykonanej z przędzy zawierającej związki srebra¹

Sposób obliczeń wg normy	Oznaczenie próby	Dzianina surowa próba 1		Dzianina po procesie prania próba 2		Dzianina po procesie barwienia i zmiękczenia próba 3	
	Nazwa bakterii testowej (numer szczepu)	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Escherichia coli</i>
AATCC 100	Redukcja wzrostu bakterii R	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %
	$R=100(B-A)/B$	$B - 5,7 \times 10^4$ $A - 2,8 \times 10^6$	$B - 5,3 \times 10^4$ $A - 1,6 \times 10^6$	$B - 4,9 \times 10^4$ $A - 5,5 \times 10^5$	$B - 6,6 \times 10^4$ $A - 1,9 \times 10^5$	$B - 6,7 \times 10^4$ $A - 4,7 \times 10^7$	$B - 5,8 \times 10^4$ $A - 1,4 \times 10^8$
PN-EN ISO 20743	Wartość wzrostu F – dla próby kontrolnej	3,7	3,4	3,7	3,4	3,7	3,4
	Wartość wzrostu G – dla próby badanej	1,6	1,5	1,0	0,5	2,9	3,3
	Wartości aktywności antybakteryjnej A $A = F - G$	2,1	1,9	2,7	2,9	0,8	0,1
JIS L 1902	Wartość współczynnika bakteriostatyczności S	2,2	2,1	2,9	3,0	0,9	0,2
	Wartość współczynnika bakteriobójczości L	- 1,5	- 1,3	- 0,8	- 0,4	- 2,8	- 3,2

Obliczenie wskaźników wg poniższych norm pozwoliło na określenie stopnia aktywności antybakteryjnej w odniesieniu do właściwości bakteriostatycznych i/lub bakteriobójczych.

¹ Na podstawie Raportu z badań wyznaczania aktywności antydnobnoustrojowej Nr 60/BME/2012 z dn. 27.11.2012 r. i Raportu Nr 55W/BME/2012 z dnia 16.11.2012 r.

Według normy AATCC Test Metod 100 [30] obliczany jest wskaźnik procentu redukcji wzrostu bakterii **R**. Stopień redukcji **R** określa się poprzez porównanie liczby kolonii bakterii, wyrosłych po 24 godzinnym kontakcie z próbką zawierającą aktywny czynnik a liczbą bakterii, otrzymanych z takiej samej próbki (zawierającej czynnik aktywny) po „0” czasie kontaktu z próbką, czyli policzonych natychmiast po zaszczepieniu próby.

Norma PN-EN ISO 20743 zakłada wyznaczenie wskaźnika aktywności antybakteryjnej wyrobów A, który wylicza się z różnicy współczynnika wzrostu mikroorganizmów wskaźnikowych na próbie kontrolnej F i współczynnika wzrostu dla próby badanej G.

Dodatkowo, w celu rozróżnienia cech bakteriostatycznych od bakteriobójczych wyrobu, zastosowano kryteria oceny wg normy JIS L 1902 „Testing for antibacterial activity and efficacy on textile products”. Kryteria te określają, że materiał wykazuje właściwości bakteriostatyczne, jeżeli wartość współczynnika bakteriostatyczności $S > 2$, natomiast właściwości bakteriobójcze jeżeli wartość współczynnika bakteriobójczości $L \geq 0$ [32].

Wykonane badania, określające właściwości antybakteryjne prób dzianiny poliamidowej zawierającej związku srebra, wykonane w oparciu o normy właściwe dla oceny bioaktywności tekstyliów o charakterze hydrofilowym, nie wykazały żadnej redukcji wzrostu badanych populacji bakterii po 24h kontakcie z próbą badaną ($R=0\%$), w stosunku do liczby mikroorganizmów oznaczonych po zerowym czasie kontaktu próby badanej z zawiesziną bakteryjną. Liczba mikroorganizmów (obu badanych szczepów) po 24 godzinnej inkubacji prób badanych, wzrosła w porównaniu z populacją bakterii oznaczonej w zawieszynie wyjściowej na początku doświadczenia. Oznacza to, że badana próba nie wykazuje cech bakteriobójczości wobec badanych szczepów bakterii.

Najbardziej intensywny wzrost testowanych drobnoustrojów zaobserwowano dla dzianiny po procesie barwienia i zmiękczenia (próba 3). Dlatego też charakteryzuje się ona najniższą wartością aktywności antybakteryjnej ($A=0,8$ wobec *Staphylococcus aureus* i $A=0,1$ wobec *Escherichia coli*). Dla pozostałych badanych prób dzianin wartości aktywności antybakteryjnej są wyższe i wynoszą od 1,9 dla wariantu dzianiny surowej (próba 1.) do 2,9 dla dzianiny po procesie prania (próba 2.).

Wyniki badań dzianiny wykonanej z przędzy zawierającej związku srebra świadczą o wyraźnej bakteriostatyczności dzianiny surowej ($S = 2,2$ i $2,1$) i po procesie prania ($S = 2,9$ i $3,0$) przy braku tych właściwości dla dzianiny po procesie barwienia i zmiękczenia ($S = 0,9$ i $0,2$). Przebadane dzianiny nie posiadają cech bakteriobójczych ($L < 0$) w stosunku do badanych bakterii. Negatywna ocena w badaniach mikrobiologicznych dzianiny oznaczonej jako próba 3. wskazuje na istotny wpływ środka zmiękczonego na wynik badania.

W celu określenia wpływu środka zmiękczonego na wyniki badań antybakteryjnych dzianiny zawierającej związku srebra, przeprowadzono kolejne próby wykończenia przy wykorzystaniu innych środków zmiękczonego.

Do badań zastosowano dwa silikonowe środki zmiękczonego, o charakterze hydrofilowym, oznaczone jako:

- zmiękczonego 1 - nanoemulsja modyfikowanych silikonów, charakter niejonowy,
- zmiękczonego 2 – emulsja polisiloksanowa, charakter lekko kationowy.

Proces zmiękczenia był ostatnim etapem procesu wykończania. Następnie dzianiny zostały wysuszone i przekazane do badań mikrobiologicznych. Do badań przekazano również dzianiny po procesie zmiękczenia wymienionymi zmiękczacami i po procesie prania. Badania właściwości antybakteryjnych dzianiny wykonano w oparciu procedurę badawczą nr 3 – *Ocena właściwości antybakteryjnego wykończenia materiałów włókienniczych* i normę AATCC Test Metod 100 oraz metodą PN-EN ISO 20743. Dodatkowo obliczono wskaźniki bakteriostatyczności i bakteriobójczości zgodnie z normą JIS L 1902. Badania wykonane zostały przy użyciu dwóch szczepów bakterii; Gram-dodatnich *Staphylococcus aureus* i Gram-ujemnych *Escherichia coli*.

Tabela 2. Wyniki badań właściwości antybakteryjnych dzianin wykonanych z przędzy zawierających związki srebra po procesie zmiękczenia (zmiękczac1) i po 1. procesie prania²

Sposób obliczeń wg normy	Oznaczenie próby	Dzianina z przędzy antybakteryjnej + zmiękczac 1		Dzianina z przędzy antybakteryjnej + zmiękczac 1 + 1. pranie	
	Nazwa bakterii testowej (numer szczepu)	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Escherichia coli</i>
AATCC 100	Redukcja wzrostu bakterii R $R=100(B-A)/B$	0 % $B - 1,2 \times 10^5$ $A - 1,3 \times 10^6$	0 % $B - 1,1 \times 10^5$ $A - 1,1 \times 10^7$	0 % $B - 1,6 \times 10^5$ $A - 2,4 \times 10^6$	0 % $B - 1,5 \times 10^5$ $A - 1,2 \times 10^7$
PN-EN ISO 20743	Wartość wzrostu F – dla próby kontrolnej	3,5	3,4	3,2	3,2
	Wartość wzrostu G – dla próby badanej	0,0	2,1	3,2	3,3
	Wartości aktywności antybakteryjnej A $A = F - G$	3,5	1,3	0,0	-0,1
JIS L 1902	Wartość współczynnika bakteriostatyczności S	3,5	1,4	0,0	0,0
	Wartość współczynnika bakteriobójczości L	0,0	-2,0	-3,2	-3,2

² Na podstawie Raportu z badań wyznaczania aktywności antybakteryjnej Nr 7/BME/2013 z dn. 20.03.2013 r.

Tabela 3. Wyniki badań właściwości antybakteryjnych dzianin wykonanych z przędzy zawierających związki srebra po procesie zmiękczenia (zmiękczac 2) i po 1. procesie prania³

Sposób obliczeń wg normy	Oznaczenie próby	Dzianina z przędzy antybakteryjnej + zmiękczac 2		Dzianina z przędzy antybakteryjnej + zmiękczac 2 + 1. pranie	
	Nazwa bakterii testowej (numer szczepu)	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Escherichia coli</i>
AATCC 100	Redukcja wzrostu bakterii R $R=100(B-A)/B$	0 % $B - 1,6 \times 10^5$ $A - 2,4 \times 10^6$	0 % $B - 1,5 \times 10^5$ $A - 1,2 \times 10^7$	0 % $B - 2,0 \times 10^5$ $A - 1,4 \times 10^7$	0 % $B - 1,9 \times 10^5$ $A - 2,6 \times 10^8$
PN-EN ISO 20743	Wartość wzrostu F – dla próby kontrolnej	3,2	3,2	3,3	3,2
	Wartość wzrostu G – dla próby badanej	1,2	1,9	1,8	3,1
	Wartości aktywności antybakteryjnej A $A = F - G$	2,0	1,3	1,5	0,1
JIS L 1902	Wartość współczynnika bakteriostatyczności S	2,0	1,4	1,4	0,0
	Wartość współczynnika bakteriobójczości L	- 1,2	-1,8	- 1,9	-3,2

Wyniki badań właściwości antybakteryjnych po procesie zmiękczenia dzianiny wykonanej z przędzy zawierającej związki srebra wskazują jak istotny wpływ na uzyskanie cech przeciwdrobnoustrojowych ma dobór odpowiedniego środka zmiękczającego. Dla dzianiny, która została wykończona środkiem zmiękczającym oznaczonym jako zmiękczac 1. uzyskano bardzo dobre właściwości antybakteryjne wobec bakterii *Staphylococcus aureus* ($S = 3,5$ i $L = 0,0$). Natomiast ochrona przed bakterią *Escherichia coli* może okazać się niewystarczająca ($S = 1,4$). Niestety po procesie prania dzianina ta nie wykazywała żadnych cech przeciwdrobnoustrojowych (tabela 2.).

Dla dzianiny, którą wykończono zmiękczacem 2. uzyskano zadowalające wyniki bakteriostatyczności wobec *Staphylococcus aureus* ($S=2,0$). Nawet po procesie prania dzianina wykazuje na niewielkie tendencje w kierunku bakteriostatyczności wobec tej bakterii ($S=1,4$). W przypadku drugiej bakterii nie uzyskano dostatecznej ochrony zarówno przed jak i po procesie prania (tabela 3).

³ Na podstawie Raportu z badań wyznaczania aktywności antybakteryjnej Nr 15W/BME/2013 z dn. 09.05.2013 r.

Analizując wyniki badań właściwości antybakteryjnych dla dzianiny zawierającej związki srebra po procesie zmiękczenia można zauważyć jak istotną rolę na wynik ochrony przed bakteriami ma dobór środka zmiękczającego.

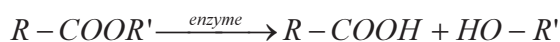
2.2. Nadawanie właściwości antybakteryjnych w procesie wykończenia

2.2.1. Działiny poliestrowe poddane procesowi napawania środkiem antybakteryjnym

Procesowi napawania środkiem antybakteryjnym poddano dzianinę wykonaną z przędzy poliestrowej w dwóch wariantach:

- po klasycznym procesie wykończenia obejmującym tylko proces prania i stabilizacji,
- po wykonaniu dodatkowo procesu obróbki enzymatycznej [7,33].

Do obróbki enzymatycznej wytypowano niejonowy środek enzymatyczny, z grupy esteraz, przeznaczony do modyfikacji włókien poliestrowych. Działanie tego enzymu polega na selektywnym przerywaniu wiązań estrowych ($-\text{COO}-$), tworzeniu reaktywnych grup hydroksylowych ($-\text{OH}$) i karboksylowych ($-\text{COOH}$) według ogólnego schematu reakcji chemicznej [34]:



gdzie:

$R-\text{COO}-R'$ - ogólny wzór estrów karboksylowych

R, R' - grupy alkilowe

Do obróbki antybakteryjnej dzianiny z włókien syntetycznych wytypowano nowej generacji środek chemiczny, który zawiera chlorek srebra o wymiarach i potencjale cząsteczek zapewniających wysoki stopień wyczerpania z kąpieli i związania z włóknem. Środek posiada zabezpieczenie przed degradującym działaniem światła w postaci powłok polimerowych, otaczających cząsteczki związku biobójczego. W procesie łączenia środka z włóknem podstawową rolę pełnią wytworzone centra jonowe na grupach karboksylowych poliestrów umożliwiając reakcję z produktem o działaniu antybakteryjnym.

Trwałość nadanych cech antybakteryjnych została sprawdzona poprzez badanie dzianin po napawaniu i po wielokrotnym praniu. Badania mikrobiologiczne dzianin przeprowadzono metodą ilościową zgodnie z normą AATCC-100. Aktywność określano wobec bakterii *Staphylococcus aureus*. Wyniki badań zostały przeliczone według japońskiej normy JIS L 1902 i zamieszczone w tabeli 4.

Tabela 4. Wyniki badań właściwości antybakteryjnych dzianin poliestrowych⁴

Próba	Liczba bakterii po czasie kontaktu t_0 cfu/próbę	Liczba bakterii po czasie kontaktu t_{24} cfu/próbę	Współczynnik bakteriostatyczności S	współczynnika bakteriobójczości L
PES (kontrola)	$1,8 \times 10^5$	$3,8 \times 10^6$	-	-
Dzianina poliestrowa				
Bez prania	$1,2 \times 10^5$	0	6,57	5,25
po 5 praniach	$1,9 \times 10^5$	0	6,57	5,25
po 20 praniach	$2,0 \times 10^5$	$5,0 \times 10^2$	3,87	2,55
Dzianina poliestrowa po obróbce enzymatycznej				
Bez prania	$1,7 \times 10^5$	0	6,87	5,25
po 5 praniach	$2,3 \times 10^5$	0	6,87	5,25
po 20 praniach	$2,2 \times 10^5$	0	6,87	5,25

Wyniki badań właściwości antybakteryjnych badanych wariantów dzianin wykazały wysoką skuteczność zastosowanego środka. Bardzo dobre wyniki współczynników bakteriostatyczności i bakteriobójczości utrzymują się nawet po 20. praniach. Dla dzianin, dla których nie wykonano obróbki enzymatycznej, przed procesem napawania środkiem biologicznie czynnym, następuje spadek wartości aktywności antybakteryjnej po 20. praniach. Wartość ta jednak nadal pozostaje na poziomie zadowalającym. W przypadku dzianin, które zostały poddane obróbce enzymatycznej a następnie napawaniu środkiem antybakteryjnym, poziom wartości aktywności przeciwbakteryjnej cały czas utrzymuje się na wysokim poziomie – nawet po 20. praniach. Można zatem stwierdzić, że zastosowanie obróbki enzymatycznej przed procesem napawania wytypowanym środkiem antybakteryjnym zwiększa odporność nadanych cech antybakteryjnych na procesy konserwacji.

2.2.2. Dzianiny poliestrowe poddane procesowi napawania kompozycją zawierającą nanosrebro

W wyniku pracy badawczej Instytutu Włókiennictwa opracowano kompozycję środków chemicznych, w skład której wprowadzono cząstki nanosrebra [7,33]. Pozwoliło to na uzyskanie kąpieli napawającej, dzięki której osiągnięto odporne na procesy konserwacji właściwości antybakteryjne na dzianinie poliestrowej. Ocenę i trwałość właściwości bioaktywnych dzianiny, która poddana została obróbce wykończalniczej z zastosowaniem kompozycji zawierającej nanocząstki srebra przeprowadzono dla wariantów: bezpośrednio po procesie napawania, po wstępnej obróbce enzymatycznej oraz po 5. i 20. krotnym procesie prania. Dla dzianiny po obróbce enzymatycznej i po napawaniu kompozycją środków chemicznych i nanosrebra wykonano badania mikrobiologiczne także po 50. procesach prania. Badania mikrobiologiczne dzianin przeprowadzono metodą ilościową zgodnie z normą AATCC-100, wobec bakterii *Staphylococcus aureus*. Wyniki badań zostały przeliczone według japońskiej normy JIS L 1902.

⁴ Na podstawie sprawozdania z badań z dnia 22.02.2010 r., wykonanego w Katedrze Immunologii i Biologii Infekcyjnej Uniwersytetu Łódzkiego

Tabela 5. Wyniki badań aktywności biologicznej dzianiny poliestrowej próba po procesie wykończenia kompozycją zawierającą nanocząstki srebra⁵

Próba	Liczba bakterii po czasie kontaktu t_0 cfu/próbę	Liczba bakterii po czasie kontaktu t_{24} cfu/próbę	Współczynnik bakteriostatyczności S	współczynnika bakteriobójczości L
PES (kontrola)	$1,8 \times 10^5$	$3,8 \times 10^6$	-	-
Dzianina poliestrowa bez obróbki enzymatycznej				
Bez prania	$3,8 \times 10^5$	0	6,87	5,25
po 5 praniach	$3,0 \times 10^5$	$3,0 \times 10^3$	3,10	1,78
po 20 praniach	$3,0 \times 10^5$	$2,5 \times 10^3$	3,18	1,86
Dzianina poliestrowa po obróbce enzymatycznej				
Bez prania	$4,4 \times 10^5$	0	6,87	5,25
po 5 praniach	$1,7 \times 10^5$	0	6,87	5,25
po 20 praniach	$1,7 \times 10^5$	$5,0 \times 10^2$	4,01	2,65
po 50 praniach	$1,5 \times 10^5$	$1,4 \times 10^4$	2,56	1,11

Wyniki badań aktywności antybakteryjnej dla dzianiny 100% poliestrowej bez wstępnej obróbki enzymatycznej, dla której w obróbce wykończalniczej zastosowano kompozycję zawierającą nanosrebro, świadczą o wysokiej aktywności wobec testowanej bakterii. Wyniki te utrzymują się na wysokim poziomie nawet po 20. praniach. Po kolejnych procesach prania obserwuje się spadek wartości wskaźników bakteriostatyczności i bakteriobójczości. Jednak wartości te nadal pozostają na zadowalającym poziomie.

W przypadku dzianiny, dla której przed procesem napawania zastosowano obróbkę enzymatyczną, nawet po 50. praniach wartość aktywności bakteriostatycznej i bakteriobójczej gwarantuje ochronę przed testowaną bakterią. Analiza wyników wskazuje, że zastosowane środki chemiczne, stanowiące bazę kompozycji, umożliwiły trwałe związanie nanosrebra z włóknem, dając tym samym odporne na procesy prania właściwości antybakteryjne.

2.2.3. Dzianiny z udziałem włókien naturalnych i syntetycznych po procesie wykończenia środkami antybakteryjnymi

Przedmiotem badań były dzianiny z różnych surowców. Wyroby te w procesie wykończenia zostały poddane obróbce wytypowanymi środkami antybakteryjnymi, dostępnymi na rynku. Środki o działaniu bioaktywnym były zróżnicowane pod względem składu chemicznego. Spośród bioaktywnych środków do wykończeń materiałów włókienniczych wytypowano:

1. środek antybakteryjny A – sporządzony z mikrostrukturalnego ditlenku tytanu, który jest nośnikiem aktywnego chlorku srebra,
2. środek antybakteryjny B - w skład którego wchodzi pirytionian cynku.

⁵ Na podstawie sprawozdania z badań z dnia 23.06.2010 r. i 22.02.2010 r., wykonanego w Katedrze Immunologii i Biologii Infekcyjnej Uniwersytetu Łódzkiego

W celu określenia wpływu zastosowanego środka antybakteryjnego w procesie wykończenia dzianin na poziom ich aktywności antybakteryjnej przeprowadzono ocenę mikrobiologiczną dzianin, dla których aplikację wytypowanych środków antybakteryjnych przeprowadzono metodą napawania, a także metodą wyciągową.

➤ **metoda napawania**

Do procesu napawania wymienionymi środkami antybakteryjnymi przeznaczono sześć dzianin o różnym udziale przędz naturalnych i syntetycznych [35], oznaczonych jako:

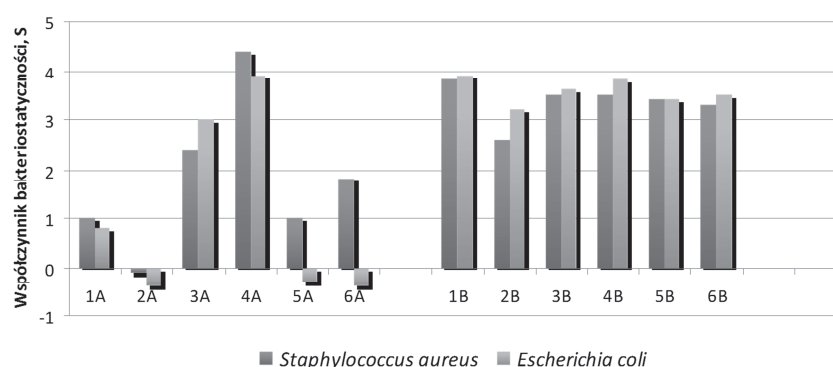
1. dzianina wykonana z przędzy mieszankowej poliester + wełna,
2. dzianina wykonana z przędzy wełnianej „Merynos” i przędzy mieszankowej PES + wełna,
3. dzianina wykonana z przędzy mieszankowej; bawełna + Modal + wełna „Merynos” i przędza poliamidowa,
4. dzianina wykonana z przędzy wiskozowej i przędzy poliamidowej,
5. dzianina wykonana z przędzy wełnianej „Merynos” i przędzy poliamidowa,
6. dzianina wykonana z przędzy wełnianej „Merynos” i przędzy polipropylenowej.

Dzianiny zostały poddane procesowi napawania wytypowanymi środkami antybakteryjnymi, a następnie przekazane do badań mikrobiologicznych. Literą *A* oznaczono próby wykończone środkiem antybakteryjnym *A*, a litera *B* oznacza próby dzianin poddane procesowi wykończenia z zastosowaniem drugiego środka antybakteryjnego. Badania wykonano w oparciu o procedurę badawczą nr 3 – Ocena właściwości antybakteryjnego wykończenia materiałów włókienniczych i normę AATCC Test Method 100.

Na wykresie 1. przedstawione zostały wartości współczynników bakteriostatyczności dla przebadanych prób przeliczone zgodnie z normą JIS L 1902. Badania wykonane zostały wobec bakterii Gram-dodatnich *Staphylococcus aureus* i Gram-ujemnych *Escherichia coli*.

Z uwagi na przeznaczenie dzianin na wyroby odzieżowe, pozostające w bezpośrednim kontakcie ze skórą, działanie bakteriobójcze może niekorzystnie wpływać na florę bakteryjną skóry więc ochrona antybakteryjna w postaci bakteriostatyczności jest wystarczająca.

Wykres 1. Wyniki badań współczynnika bakteriostatyczności dla dzianin po procesie napawania wytypowanymi środkami antybakteryjnymi⁶.



Analiza wyników badań właściwości bakteriostatycznych przebadanych prób wskazuje, że dzianiny, wykończone metodą napawania środkiem antybakteryjnym B, uzyskały bardzo dobre właściwości ochronne wobec obu testowanych szczepów bakterii. Wartość wskaźnika bakteriostatyczności dla badanych prób wynosi od 2,6 do 3,6.

W przypadku zastosowania do wykończenia metodą napawania środka antybakteryjnego A nie uzyskano zadowalających wyników dla wszystkich prób. Najlepsze wyniki uzyskano dla dzianiny wykonanej z przędzy wiskozowej i przędzy poliamidowej – próba 4A. Natomiast wartości współczynników bakteriostatycznych dla próbek; 1A., 2A., 5A. i 6A. są zbyt niskie, aby mogły zapewnić ochronę przed badanymi szczepami bakterii.

W celu sprawdzenia odporności nadanych cech antybakteryjnych na procesy prania dzianinę oznaczoną jako 4, dla której uzyskano wysoką aktywność bakteriostatyczną po aplikacji zarówno środka antybakteryjnego A, jak i B, poddano procesowi prania w temperaturze 40°C i ponownie przebadano mikrobiologicznie według normy AATCC 100. Badania wykonano wobec dwóch tych samych szczepów referencyjnych bakterii; *Staphylococcus aureus* i *Escherichia coli*.

Tabela 6. Wyniki badań aktywności antybakteryjnej dzianiny oznaczonej 4A i 4B po procesie prania⁷

Sposób obliczeń wg normy	Oznaczenie próby	4A po procesie prania		4B po procesie prania	
	Nazwa bakterii testowej (numer szczepu)	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Escherichia coli</i>
AATCC 100	Redukcja wzrostu bakterii R	68 %	0 %	73,7 %	0 %
	$R=100(B-A)/B$	$B - 8,7 \times 10^4$ $A - 2,8 \times 10^6$	$B - 7,6 \times 10^4$ $A - 2,4 \times 10^4$	$B - 1,3 \times 10^5$ $A - 3,75 \times 10^6$	$B - 6,1 \times 10^4$ $A - 2,5 \times 10^5$
JIS L 1902	Wartość współczynnika bakteriostatyczności S	4,1	2,2	4,0	3,2
	Wartość współczynnika bakteriobójczości L	0,7	- 1,1	0,6	- 0,1

⁶ Na podstawie Raportów z badań wyznaczania aktywności antybakteryjnej Nr 63/BME/2013, 64/BME/2012 i 65/BME/2012 z dn. 17.12.2012 r., i 21.12.2012 r.

⁷ Na podstawie Raportu z badań wyznaczania aktywności antybakteryjnej Nr 35/BME/2013 z dn. 21.08.2013 r.,

Przeprowadzone badania właściwości antybakteryjnych dzianin po procesach wykończenia, z zastosowaniem wytypowanych środków o działaniu bioaktywnym i po procesach prania wykazały redukcję wzrostu tylko wobec populacji bakterii *Staphylococcus aureus*.

Dokonane przeliczenia według normy JIS L 1902 potwierdziły właściwości bakteriobójcze wobec bakterii *Staphylococcus aureus* ($L > 0$). Natomiast analiza współczynników bakteriostatyczności wyznaczonych dla badanych prób dzianin, wykazała działanie bakteriostatyczne wobec obu testowanych bakterii. Nadane cechy ochronne wykazały odporność na pranie. Wartości tych współczynników po procesie prania nadal pozostały na zadowalającym poziomie, który gwarantuje ochronę przed testowanymi bakteriami - wartość współczynnika bakteriostatyczności $S > 2$.

➤ metoda wyciągowa

W celu określenia wpływu stosowanej metody aplikacji środków antybakteryjnych w procesie wykończenia dzianin na poziom ich aktywności antybakteryjnej przeprowadzono ocenę mikrobiologiczną wyrobów typu „seamlesswear”, wykonanych z udziałem włókien wełny merynosowej [29]. W procesie wykończenia metodą wyciągową zastosowano dwa rodzaje środków antybakteryjnych oznaczonych *A* i *B* oraz każdy wariant wykończenia prowadzono z udziałem i bez udziału środka zmiękczającego.

Do uzyskania właściwości antybakteryjnych poprzez zastosowanie metody wyciągowej wytypowanymi środkami antybakteryjnymi przeznaczono wyroby odpasowane wytworzone z przędzy z włókien wełny merynosowej, której udział procentowy stanowił 60% i przędzy z włókien syntetycznych. Tego typu wyroby przeznaczone są na bieliznę i odzież sportową, czyli wyroby pozostające w bezpośrednim kontakcie ze skórą.

Aktywność przeciwdrobnoustrojową dzianin po procesie wykończenia z zastosowaniem wytypowanych środków antybakteryjnych wyznaczono metodą ilościową wobec bakterii *Staphylococcus aureus* i *Echerichia coli* zgodnie z normą AATCC-100. Wyniki badań zostały przeliczone według normy JIS L 1902 (tabela 7).

Tabela 7. Wyniki badań aktywności biologicznej dzianin z udziałem przędzy wełnianej po procesie wykończenia wytypowanymi środkami antybakteryjnymi metodą wyciągową⁸

Próba	Środek antybakteryjny A.				Środek antybakteryjny B.					
	bez etapu zmiękczenia		po procesie zmiękczenia		bez etapu zmiękczenia		po procesie zmiękczenia			
							bez prań		po 5. praniach	
Rodzaj bakterii	<i>Staphyl. aureus</i>	<i>Esch. coli</i>	<i>Staphyl. aureus</i>	<i>Esch. coli</i>	<i>Staphyl. aureus</i>	<i>Esch. coli</i>	<i>Staphyl. aureus</i>	<i>Esch. coli</i>	<i>Staphyl. aureus</i>	<i>Esch. coli</i>
Wartość współczynnika bakteriostatyczności S	0,7	1,6	2,9	0,3	3,3	3,2	3,3	3,2	-0,4	-0,1
Wartość współczynnika bakteriobójczości L	- 2,9	- 1,6	- 0,7	- 2,9	0,1	0,0	0,1	- 0,1	- 3,5	-3,4

Oceniając wyniki badań z oceny antybakteryjnej dzianin, wykonanych z udziałem przędzy wełnianej i wykończonych wytypowanymi środkami antybakteryjnymi metodą wyciągową można wnioskować, że lepsze wyniki uzyskano dla dzianiny po zastosowaniu środka antybakteryjnego B. Proces zmiękczenia nie wpłynął na zmianę wartości wskaźników bakteriostatyczności dla tego wariantu dzianiny. Niestety procesy prania tej dzianiny znacząco obniżyły wartości wskaźników antybakteryjnych pozostawiając je na niezadowalającym poziomie.

Porównując wyniki badań antybakteryjnych uzyskane dla dzianin wykończonych tymi samymi środkami i różnymi metodami ich aplikacji można dojść do wniosku, że środek antybakteryjny B. może być wykorzystywany zarówno w metodzie napawania jak i w metodzie wyciągowej. Jednak lepsze rezultaty antybakteryjne osiąga się przy aplikacji środka antybakteryjnego B metodą napawania.

3. Podsumowanie

Mimo wielu dostępnych środków antybakteryjnych na rynku nie jest łatwo uzyskać odporne na procesy konserwacji właściwości antybakteryjne dla wyrobów włókienniczych. Zastosowanie przędz, które zawierają związki srebra także nie gwarantuje uzyskania pozytywnych wyników ochrony przed drobnoustrojami. Wyniki badań potwierdziły, że na końcowy efekt działania antybakteryjnego istotny wpływ ma dobór środka, a tym samym jego skład chemiczny, rodzaj włókien i ich udział procentowy w dzianinie oraz zastosowana metoda aplikacji środków antybakteryjnych. Dobór odpowiednich przepisów technologicznych procesu

⁸ Na podstawie Raportu z badań wyznaczania aktywności antybakteryjnej Nr 55/BME/2012 z dn. 22.10.2012 r. i Raportu nr 5/BME/2013 z dnia 27.02.2013 r.

wykończenia materiałów włókienniczych zmierzających do nadania im właściwości antybakteryjnych wymaga przeprowadzenia szczegółowej analizy w zakresie rodzaju środka antybakteryjnego, metody jego aplikacji oraz stosowania dodatkowych środków chemicznych np. poprawiających chwyt materiału.

Znaczącym problemem, związanym z tematyką tego referatu, jest zwiększająca się liczba oferowanych asortymentów wyrobów odzieżowych posiadających właściwości antybakteryjne. W wielu przypadkach jest to wynikiem komercjalizacji rynku. Zagadnienie to wymaga rozważenia we wszystkich jego aspektach. Nadawanie cech antybakteryjnych wyrobom włókienniczym jest uzasadnione tylko w odniesieniu do wyrobów o specjalnym przeznaczeniu i tylko wówczas, gdy korzyści przeważają nad ryzykiem związanym z użytkowaniem wyrobów o właściwościach biobójczych, niszczących przyjazną dla organizmu człowieka florę bakteryjną.

Literatura;

1. Zyska B., Żakowska Z.: *Mikrobiologia materiałów*. Wydawnictwo PŁ, Łódź 2005,
2. Falkiewicz-Dulik M.: *Właściwości mikrobiologiczne materiałów obuwniczych, a trwałość i higiena obuwia*. VIII Międzynarodowa Konferencja naukowa pt. *Innowacyjne i ekologiczne materiały i technologie dla przemysłu obuwniczego i innych branż przemysłu lekkiego*, CLPO, Kraków, 2004, 86-96,
3. Wawro D., Stęplewski W., Dymel M., Sobczak S., Skrzetuska E., Puchalski M., Krucińska I.; *Antibacterial Chitosan Fibres with Content of Silver Nanoparticle*., *Fibres&Textiles in Eastern Europe* 2012; 20, 6B (96): 24-31,
4. Renne E.: *Higieniczne wykończenie tekstyliów nanocząstkami srebra*; Przegląd Włókienniczy Nr 4, 2008 r.,
5. Brzeziński S., Jasierski M., Maruszewski K., Ornat M., Malinowska G., Karbownik I., Borak B.: *Wodoszczelne modyfikowane nanocząsteczkami materiały powłokowe o właściwościach bakteriostatycznych*; *Inżynieria Materiałowa*, Vol. 27, nr 6, 2006, s. 1343-1349,
6. Vikova M., Penzova D., Martinkova L.: *Biostatic properties evaluation of textiles substrate modified by atmospheric plasma vapor deposition of silver*; 4th Central European Conference, Liberec, Czech Republic, 7-9 September 2005 r.,
7. Koźmińska R., Oleksiewicz I., Dominikowski W., Mościcki A.: *Możliwości nadawania tekstyliom cech antybakteryjnych w obróbce wykończalniczej poprzez zastosowanie nanocząstek srebra*; *Materiały Konferencyjne XXIII Seminarium Stowarzyszenia Polskich Chemików Kolorystów*, Suchednów 2010 r.,
8. Bocheńska J.: *Sposób nadawania włóknom poliamidowym, poliakrylonitrylowym, poliestrowym, polipropylenowym właściwości antybakteryjnych*; Patent nr PL 174680,
9. Bocheńska J., Słodkowski S., Tazbir J. i inni: *Sposób nadawania włóknom poliestrowym właściwości antybakteryjnych*; Patent 187392 2003,
10. Niekraszewicz A., Struszczyk H., Twarowska – Schmidt K.: *Sposób wytwarzania bioaktywnych włókien poliestrowych*; Patent nr PL 193151 z dn 31.01.2007r.,
11. Ahlström B. i wsp., *Long-chain alkanoylcholines, a new category of soft antimicrobial agents that are enzymatically degradable*, *Antimicrob. Agents Chemother.*, 1995, 39, pp. 50-55,
12. Jantas R., Górna K., *Anibacterial Finishing of Cotton Fibres*, *Fibres&Textiles in Eastern Europe* 2006, 14, pp. 88-91,
13. Połowiński S., Jantas R., *Antibacterial and catalytic properties of textiles with modified surfaces*, *Fibres&Textiles in Eastern Europe* 2008, 16, pp. 104-101,
14. Ravi Kumar M.N.V. i wsp., *Chitosan Chemistry and Pharmaceutical Perspectives*, *Chem. Rev.*, 2004, 104, pp. 6043-6045,

15. Spasova M. i wsp., *Preparation of Chitosan-Containing Nanofibres by Electrospinning of Chitosan/Poly (Ethylene Oxide) Blend Solutions*, e-Polymers, 2004, 56, pp. 1-12, Öktem T., *Surface Treatment of Cotton Fabrics with Chitosan*, Color. Technol., 2003, 119, pp. 241-246, El-Tahlawy K.F. i wsp., *Antimicrobial activity of cotton fabrics treated with different crosslinking agents and chitosan*, carbohydr. Polym., 2005, 60, 421-430,
16. Yanzdankhah S.P. i wsp., *Triclosan and antimicrobial resistance in bacteria: An Overview*, Microb. Drug Resist., 2006, 12, pp. 83-9,
17. Dahl J.A. i wsp., *Toward greener nanosynthesis*, Chem. Rev., 2007, 107, pp. 2228-2269,
18. Dąbek K., Baszczuk A., Borak B., Jasierski M.: *Synteza stabilnych nanocząstek miedzi zamkniętych wewnątrz kul SiO₂*; V Krajowa Konferencja Nanotechnologii NANO 2011, Gdańsk 28.06-02.07. 2011,
19. Cowan M.M., *Plant Products as Antimicrobial Agents*, Clin. Microbiol. Rev., 1999, 12, 564-582,
20. Project EUREKA E! 3191 MULFUNC: *Multifunctional woven and knitted fabrics for modern high quality barrier textile materials and work-wear*. ITTD „Tricotextil”, 2004 – 2007 ,
21. Praca zbiorowa; *Modyfikacja dzianin poliestrowych pod kątem trwałości właściwości higienicznych przeznaczonych na fartuchy robocze*: Instytut Włókiennictwa BZD 01 21/2010 r.,
22. Goetzendorf-Grabowska B.; *Ocena skuteczności i trwałości efektu antybakteryjnego wyrobów włókienniczych*, Materiały konferencyjne IV Międzynarodowa Konferencja Naukowa MEDTEX 2002”, 7-8 październik, 2002, Łódź,
23. Dymel M., Gutarowska B., Więckowska-Szakiel M., Ciechański D., *Metody jakościowe oceny aktywności przeciwdrobnoustrojowej wyrobów włókienniczych*, Przegląd Włókienniczy 11/2008,
24. Gutarowska B., Dymel M., Więckowska-Szakiel M., Ciechański D., *Metody ilościowe oceny aktywności przeciwdrobnoustrojowej wyrobów włókienniczych*, Przegląd Włókienniczy 3/2009,
25. Janicka J., Pinar A., Dominikowski W., Mielicka E.: *Bacteriostatic knitted fabrics in health prophylactics*; Materiały Konferencyjne, FiberMed06–Fibrous Products in Medical and Health Care, Tampere 7.-9.06.2006r.,
26. Janicka J., Mielicka E., Dominikowski W., Pinar A.: *Application of the bactericidal and fungicidal textile products in medical prophylactics*; Materiały Konferencyjne, Raleigh, USA Autex2006, 11.-14.06.2006r.,
27. Projekt celowy Nr ROW-III-179/2011 pn. *Zastosowanie przędz wełnianych w innowacyjnej technologii odzieżowych wyrobów sportowych o konstrukcji seamlesswear*, 2011-2012,
28. AATCC Test Method 100-1998. Antibacterial Finishes on Textile Material, Assessment of
29. PN-EN ISO 20743:2007 Tekstylnia – Wyznaczanie aktywności antybakteryjnej wyrobów gotowych z wykończeniem antybakteryjnym
30. JIS L 1902:2002 Testing for antibacterial activity and efficacy on textile products
31. Koźmińska R., Oleksiewicz I, Dominikowski W., Mościcki A; *Zastosowanie cząstek srebra o wymiarach atomowych w obróbce wykończalniczej w celu nadania tekstyliom cech antybakteryjnych*, Przegląd Włókienniczy, 12/2010,
32. Martinkova L., Šíma O., Akerman J.; *Enzymatic reactivation of PET substrate for improved interaction with photocatalytic systems and stability*, Biocatalysis and Biotransformation, ISSN: 1029-2446, February 2012, Vol. 30, No. 1 , pp. 71 – 77,
33. Praca zbiorowa; *Projektowanie i ocena nowej generacji dzianin z przeznaczeniem na wyroby podnoszące bezpieczeństwo i komfort użytkowania*, Instytut Włókiennictwa BZD 01 34/2012.

Anetta Walawska*

Bogumił Gajdzicki**

*Instytut Włókiennictwa**

*Instytut Włókiennictwa, Stowarzyszenie Polskich Chemików Kolorystów***

Kongres IFATCC - Budapeszt 2013.

W dniach od 8 do 10 maja 2013 r. w Budapeszcie odbył się kolejny XXIII Międzynarodowy Kongres Stowarzyszeń Włókienników, Chemików i Kolorystów. Było to już drugie wyróżnienie organizacji węgierskiej TMTE (Hungarian Society of Technology & Science) jako gospodarza Kongresu, gdyż poprzednie odbyło się w 1981 roku. Tradycyjnie Kongres rozpoczął się od spotkania delegatów narodowych organizacji Chemików Włókienników, któremu przewodniczył prof. Andras Vig z Węgier. Dyskutowano szereg spraw organizacyjnych w tym również przyszłość organizacji ze względu na znaczący brak zainteresowania przedstawicieli przemysłu pracami Federacji. Głównym przesłaniem Kongresu był rozwój procesów chemicznej obróbki włókien w kierunku bardziej przyjaznych (zielonych) dla użytkownika i środowiska.

W Kongresie uczestniczyły 162 osoby z 25 krajów świata. Najbardziej liczna była reprezentacja gospodarzy i dalej w kolejności Włosi, Niemcy, Hiszpanie, Rosjanie i Czesi. Ze względu na niewielkie wykorzystanie funduszu stypendialnego Federacji IFATCC postanowiono opłacić uczestnictwo w Kongresie po dwóch studentów /doktorantów z krajów członkowskich Federacji. Z propozycji skorzystało 10. uczestników po dwóch z Włoch, Rumunii, Czech, Niemiec i Węgier. Niestety z Politechniki Łódzkiej nie zdecydowano się wysłać żadnego ze studentów.

W części merytorycznej Kongresu przedstawiono 57 referatów i zaprezentowano 63 postery. W kilku referatach zaprezentowano zagadnienie wykorzystania ultradźwięków w procesie uszlachetniania wyrobów włókienniczych. Prof. A. Gedanken z Izraela w wystąpieniu zatytułowanym „*Sonochemical coating of textiles with antibacterial nanoparticles*”, poinformował zebranych, iż tematyka realizowana była w ramach programu SONO, w którym uczestniczyło 17 partnerów z 10 krajów UE. Zbudowano dwa urządzenia do, jak to nazwano, powlekania tkanin z różnych surowców (bawełna, PET i ich mieszanki) nanocząsteczkami tlenków metali – srebra, cynku, miedzi i magnezu, które wykazują właściwości antybakteryjne. Stosowano octan odpowiedniego metalu w kąpeli wodnej, który następnie hydrolizowano wodą amoniakalną w obecności etanolu otrzymując odpowiednie nanocząstki tlenków. Tak przygotowany preparat nanoszono na powierzchnię tkaniny poprzez mikro dysze poruszające się z dużą szybkością (> 500 m/min) tworząc homogeniczne i trwałe powłoczenie nanocząstkami powierzchni wyrobu włókienniczego. Alternatywnie w tych samych urządzeniach stosowano komercyjnie dostępne nanocząstki tlenków metali, którymi modyfikowano powierzchnię tkaniny. Uzyskane wykończenie antybakteryjne jest odporne na 65 cykli prania szpitalnego (75 i 92 °C).

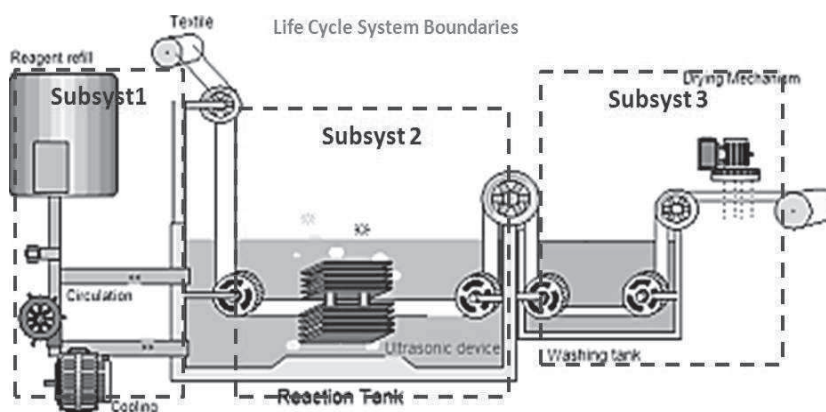
Perelsthein I., Gedanken A., Petkova P., Tourino S., Traeger K., Tzanov T., w referacie zatytułowanym „*Simultaneous deposition of chitosan and ZnO NP's on textiles via one-step sonochemical reaction*” przedstawili wyniki wykończenia tkanin techniką sonochemicznego powlekania z wytwarzaniem nanocząstek ZnO *in situ* oraz użyciem komercyjnych nanocząstek ZnO, w obu przypadkach do kąpieli dodatkowo dodawano chitozan. Zdaniem Autorów w stosowanych warunkach powstają organiczne nanocząstki nie zmniejszając biologicznej aktywności chitozanu. Powłoczenie ZnO-chitozan jest odporne na działanie wody.

Petkova P., Tourino S., Traeger K., Tzanov T., Perelsthein I., Gedanken A., w referacie „*Simultaneous sonochemical-enzymatic coating of textiles with antimicrobial nanoparticles*” przedstawili możliwość wytwarzania i właściwości antybakteryjne bawełnianego wyrobu włókienniczego stosowanego w szpitalach i zabezpieczającego przed zakażeniami szpitalnymi. Stosując technikę sonochemicznego powlekania, z jednoczesną enzymatyczną obróbką powierzchni, wykazano możliwość równomiernego powłoczenia powierzchni uzyskując bardzo dobrą aktywność biologiczną. Efekt antybakteryjny jest zależny od wielkości nanocząstek ZnO – mniejsza wielkość cząstek sprzyja efektywności wykończenia.

W kolejnym referacie z projektu SONO Perucca M., Piacenza G., M., przedstawili ekonomiczną i środowiskową analizę zastosowania techniki sonochemicznego powlekania nanocząstkami tlenków metali dla uzyskania wykończenia antybakteryjnego, stosując procedurę normy ISO 14040. Sonochemiczne powlekanie jest procesem półciągłym i było realizowane w skali półtechnicznej na dwóch zaprojektowanych w ramach projektu SONO urządzeniach:

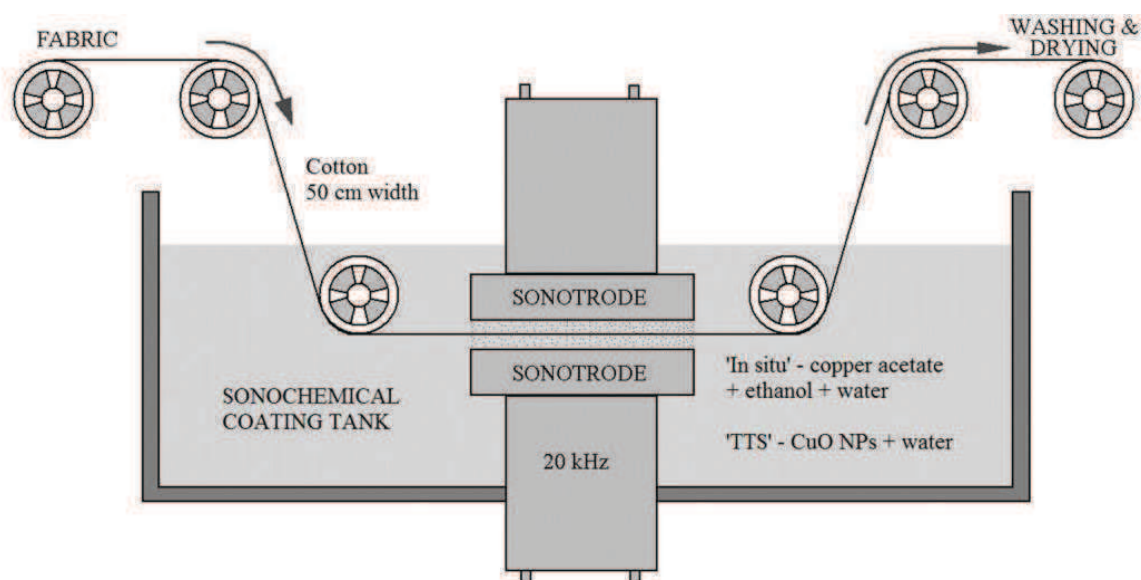
- z przetwornikiem magnetycznym skonstruowanym przez firmę VIATECH Ltd. (Moskwa) i zainstalowanym w firmie DAVO STAR IMPEX w Bukareszcie,
- z piezoelektrycznym przetwornikiem zaprojektowanym przez CEDRAT TECH (Grenoble) i zainstalowanym w firmie KLOPMAN (Frosinone, Włochy).

Na podstawie wykonanej analizy stwierdzono 2 - 5 krotne mniejsze zużycie energii elektrycznej w procesie piezo w porównaniu z przetwornikiem magnetycznym. Ze względu na ograniczenie analizy do przedstawionych na rys. 1. rozwiązań, mniejszy wpływ na środowisko obserwuje się dla procesu, w którym stosowano komercyjne nanocząstki tlenków metali w odniesieniu do syntezy tych nanocząstek bezpośrednio w procesie powlekania tkaniny.



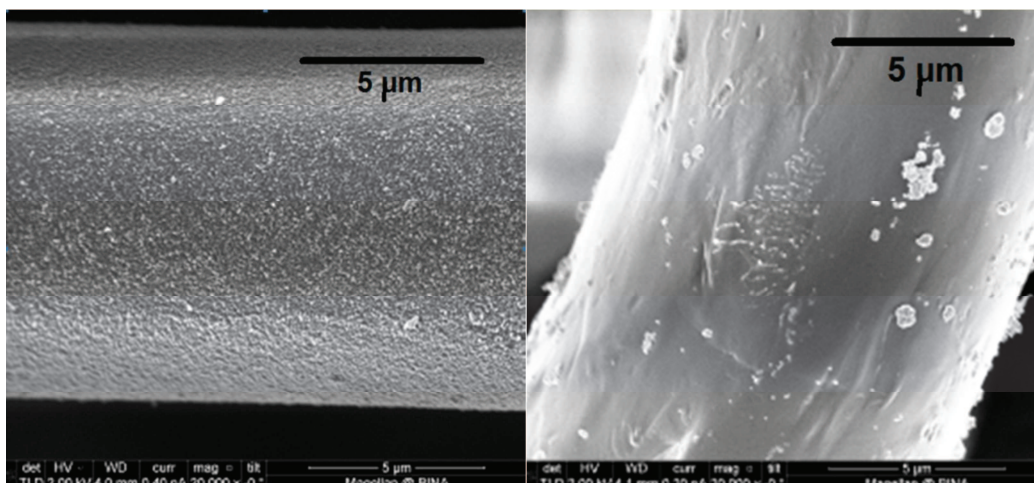
Rys. 1. Schemat urządzenia do sonochemicznego powlekania tkanin [rys. z referatu Perucca M.]

Autorzy: Radulescu, C., H., Dinca L., C., Ghituleasa P., C., w referacie zatytułowanym „*Some considerations regarding the structural and microbiological characterization of nanotextiles for medical use*” porównali skuteczność wykończenia antybakteryjnego z użyciem nanotlenku miedzi otrzymanego *in situ* w kąpeli i komercyjnie dostępnych nanocząstek na tkaninie bawełnianej oraz na mieszance bawełna PET wykonanego techniką powlekania sonochemicznego. Wykazano nieznaczną różnicę, szczególnie w odniesieniu do grzybów, między tak otrzymanymi wykończeniami. Podobną analizę przedstawiono w referacie „*Antibacterial efficiency of the sonochemical coating with CuO nanoparticles, produced in situ, versus CuO nanoparticles from throwing stones method*” prezentowanego przez Blanes, M., Beddow J., A., Joyce E., M., Mason T., J., I Molla K., w którym wykazano nieco lepsze wyniki analizy mikrobiologicznej dla wykończeń zawierających nanocząstki CuO uzyskane poprzez sonochemiczną reakcję hydrolizy octanu miedzi w kąpeli. Schemat urządzenia do sonochemicznego powlekania przedstawiono na rys. 2.



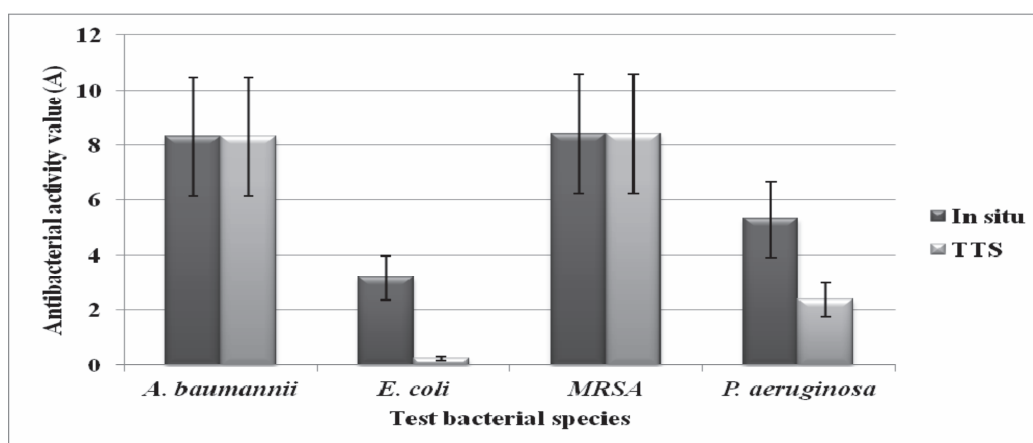
Rys. 2. Schemat urządzenia skonstruowanego w Grenoble do sonochemicznego powlekania nanocząstkami CuO otrzymywanych w kąpeli *in situ* lub wytworzonych komercyjnie

Kolor wykończonej tkaniny bawełnianej, jak i powierzchnia włókna jest różna w zależności od zastosowanego sposobu otrzymania nanocząstek. Stosując komercyjne nanocząstki tlenku miedzi tkanina ma kolor ciemno szary tak jak tlenek miedzi. Tkanina po powlekanu nanocząstkami otrzymanymi *in situ* ma kolor czerwono brunatny prawdopodobnie ze względu na obecność również Cu₂O, obok CuO. Mikroskopowe zdjęcie powierzchni włókna modyfikowanego tymi dwoma metodami różni się pod względem równomierności rozmieszczenia nanocząstek tlenku miedzi.



Rys. 3. Zdjęcie SME powierzchni włókna – lewe; nanocząstki tlenku miedzi otrzymane „in situ” - prawe; komercyjne nanocząstki CuO nanoszone na włókno metodą sonochemiczną

Ocenę mikrobiologiczną wykonano metodą absorpcyjną zgodnie z procedurą ISO 20743:2007, a uzyskane rezultaty przedstawia poniższy wykres.



Rys. 4. Skuteczność wykończenia antybakteryjnego w zależności od zastosowanego sposobu wytworzenia nanocząstek tlenku miedzi

Otrzymane wykończenia wykazują odporność na wielokrotne pranie wg procedury prania szpitalnego.

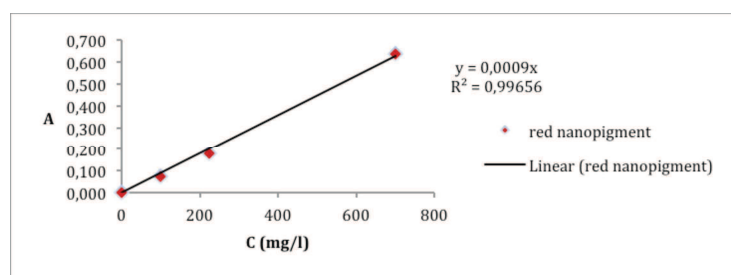
Stosunkowo wiele uwagi poświęcono obróbce uszlachetnianiu wyrobów z włókien wełny. Jest to zagadnienie istotne, ponieważ europejski i światowy przemysł włókienniczy coraz częściej będzie sięgać po surowce naturalne, a należąca do tej grupy wełna posiada wiele cennych zalet.

Jak wiadomo włókna wełny mogą być barwione za pomocą barwników anionowych, takich jak: kwasowe, metalokompleksowe, reaktywne oraz wytypowane barwniki bezpośrednie. Barwniki metalokompleksowe są stosowane najczęściej do barwienia wyrobów, które mają odznaczać się dobrą odpornością na czynniki mokre, ale ze względu na obciążenie środowiska metalami ciężkimi oraz obecność tych metali w wyrobach włókienniczych, barwniki te przestają być akceptowalne. Z kolei barwniki kwasowe, stosowane najczęściej do barwienia wełny na żywe, jaskrawe barwy, zostały ostatnio wyparte/zastąpione przez barwniki reaktywne. Uzyskane

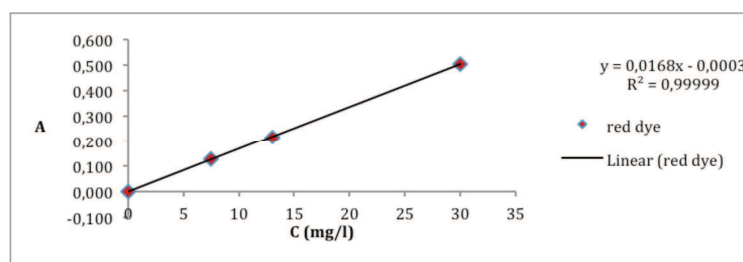
za ich pomocą wybarwienia charakteryzują się doskonałą odpornością na czynniki mokre, jednakże po procesie barwienia konieczny jest proces opierania z użyciem wody amoniakalnej, a wydzielający się amoniak stanowi zagrożenie dla pracowników. W rezultacie proces barwienia wełny za pomocą barwników reaktywnych nie jest przyjazny dla środowiska, a ponadto może powodować uszkodzenie włókien. Dlatego też grupa naukowców portugalskich z Uniwersytetu w Minho we współpracy z pracownikami przedsiębiorstwa Ecofoot S.A. zaproponowała proces barwienia wełny za pomocą nanopigmentów krzemianowych -Sampaio S., Duarte A., Gomes J.R., " *Nanopigments of silica on the dyeing of wool fabrics* ".

Tkaninę wełnianą poddawano procesowi barwienia w kąpeli zawierającej 5g/dm³ środka dyspergującego (Luprintol PE) oraz 30% (w stosunku do masy włókna) czerwonego nanopigmentu, w temperaturze 90°C, przy pH 4,5. Dla porównania, analogiczne próbki tkaniny wełnianej barwiono, w takich samych warunkach, w kąpeli zawierającej barwnik reaktywny, posiadający grupę chromoforową taką samą grupę jak w nanopigmentach krzemianowych.

Wykazano (Rys. 5 i 6), na podstawie krzywych kalibracyjnych wykonanych dla czerwonego nanopigmentu oraz dla czerwieni reaktywnej zbliżoną absorbancję molową i liniowy charakter zależności.



Rys. 5. Krzywa kalibracji dla czerwonego nanopigmentu



Rys. 6. Krzywa kalibracji dla czerwieni reaktywnej

W końcowym etapie barwienia pobrano próbki obu kąpeli i określono dla nich stopień wyczerpania barwnika; jest on nieco niższy w przypadku nanopigmentu niż dla barwnika reaktywnego. Jednakże nanopigment pozostawiony w kąpeli może być użyty ponownie, natomiast w przypadku barwnika reaktywnego nie jest to możliwe (Tabela 1).

Tabela 1. Stopień wyczerpania nanopigmentu lub barwnika reaktywnego z kąpeli barwiącej

Środek barwiący użyty w procesie barwienia	Stopień wyczerpania (%)
Z czerwonym nanopigmentem (30% w stosunku do masy włókna)	63,2
Czerwień reaktywna (1,5% w stosunku do masy włókna)	70,6

Podjęto także próbę określenia mechanizmu procesu barwienia włókien wełnianych za pomocą nanopigmentu. Przeprowadzone obserwacje mikroskopowe (SEM) wykazały, że cząstki nanopigmentu znajdują się nie tylko na powierzchni, ale także penetrują w głąb włókien wełny. Stwierdzono, że odporność wybarwień na pranie w przypadku wybarwienia wykonanego za pomocą czerwonego nanopigmentu jest tak samo dobra jak w przypadku wybarwienia za pomocą czerwieni reaktywnej.

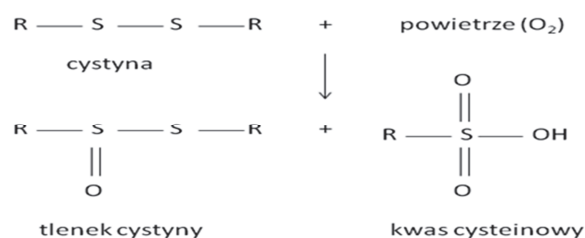
W pracy przedstawiono zalety procesu barwienia wełny z użyciem nanopigmentu w stosunku do barwienia za pomocą barwników anionowych. Podkreślono, że zastosowanie nanopigmentów do barwienia wełny pozwala wyeliminować niebezpieczne dla środowiska kompleksy zawierające metale ciężkie, a także wodę amoniakalną. Ponadto taki sposób barwienia nie powoduje uszkodzenia włókna wełny i pozwala osiągnąć dobre odporności wybarwień na czynniki mokre. Nierozpuszczalne w wodzie barwne cząstki nanopigmentów krzemianowych mogą być łatwo usuwane z kąpieli barwiącej poprzez jej dekantację i filtrację, dzięki czemu zostaje rozwiązany poważny problem utylizacji barwnych ścieków. Nanocząstki pozostające w kąpieli po procesie barwienia mogą być wykorzystane ponownie. Dzięki wyeliminowaniu procesu opierania cały proces barwienia za pomocą pigmentów krzemianowych jest bardziej ekonomiczny, ze względu na zmniejszenie zużycia wody, energii i skrócenie czasu.

W celu uzyskania efektów specjalnych związanych z intensywnością oraz różnorodnością wybarwień wełny wymagana jest obróbka wstępna, która może powodować zmiany w kinetyce absorpcji barwników. Wcześniej stosowano w tym celu chlorowanie np. za pomocą gazowego chloru (proces Kroy'a) lub kwasu dichloroizocyjanurowego (Basolan DC). Taki proces powodował wiele niekorzystnych efektów, zarówno w odniesieniu do wełny (zażółcenie) jak i dla środowiska naturalnego a więc obciążenie ścieków adsorbowanymi związkami halogeno-organicznymi (AOX). Jedną z ostatnio proponowanych metod była opracowana pod kątem drukowania wyrobów wełnianych metoda Siroflash (opatentowana przez CSIRO), wg której wyroby z włókien wełny poddaje się oddziaływaniu promieniowania UV, a następnie obróbce utleniającej za pomocą nadtlenu wodoru lub kwasu nadtlenosiarkowego. W prezentowanej na XXIII Kongresie IFATCC w Budapeszcie pracy autorstwa Migliavacca G., Ferrero F., Periolatto M. z Politechniki Turyńskiej (Włochy), pt.: „*Wool fabrics dyeing with metal-complex dyes after UV irradiation*” przedstawiono wpływ naświetlania promieniowaniem UV emitowanym przez średniociśnieniową lampę rtęciową na właściwości włókien wełny i ich wybarwialność za pomocą barwników metalokompleksowych.

Ekspozycja wełny na promieniowanie UV powoduje zmianę barwy oraz osłabienie włókien. Powszechnie przyjmuje się, że skutkiem oddziaływania solarne promieniowania UV na wełnę jest zachodzenie procesu utleniania aminokwasów (tryptofanu, tyrozyny, fenyloalaniny a szczególnie cystyny). Wełna odznacza się relatywnie wysokim współczynnikiem absorpcji promieniowania UV-C oraz UV-B, w porównaniu z promieniowaniem UV-A. Promieniowanie z zakresu UV-A (315 – 400 nm) może powodować silne utlenienie powierzchni włókien do głębokości 1-2 μm ; fale o niższej energii ($\lambda > 315 \text{ nm}$) mogą głębiej penetrować do wnętrza włókna – do kory wełny i powodować pogorszenie wytrzymałości włókien. Zauważono, że włókna wełny ekspozowane na promieniowanie UV wykazują zwiększoną absorpcję jonów Fe^{++}

oraz Cu^{++} w stosunku do włókien nie poddanych takiej ekspozycji. Zjawisko to tłumaczy się zmianami w strukturze mostków siarczkowych.

Na podstawie analizy wyników badań wykonanych metodą SEM oraz FTIR-ATR stwierdzono, że oddziaływanie promieniowania UV powoduje modyfikację powierzchniową wełny, nie zmieniając jej morfologii. W jego wyniku następuje utlenienie związków w obrębie kutikuli wełny oraz zwiększenie ilości zewnętrznych grup hydroksylowych OH (Rys. 7), które mogą tworzyć nowe wiązania odpowiedzialne za zwiększone powinowactwo barwników (tu barwników metalokompleksowych typu 1:1 do wełny) w porównaniu z wełną nie traktowaną UV. Taka obróbka przyczyniła się do zwiększenia hydrofilowości powierzchni włókien wełny – kąt zwilżania zmniejszył się ze 130° do 110° a ponadto spowodowała uzyskanie znacząco różnych wybarwień za pomocą barwników metalokompleksowych typu 1:1 po naświetlonej promieniowaniem UV i nienaświetlanej stronie, charakteryzujących się odpornościami na zbliżonym poziomie w porównaniu do wybarwień bez obróbki UV.

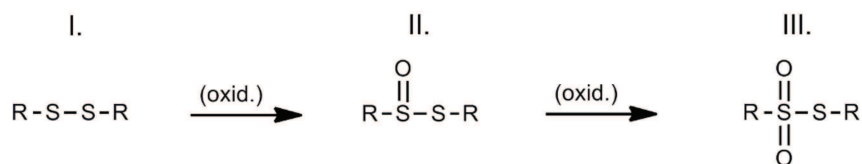


Rys. 7. Oddziaływanie promieniowania UV na wiązania dwusiarczkowe w cystynie

Powszechnie stosowany proces obróbki przeciwspilniającej wełny metodą chlorowanie - Hercosett jest bardzo skuteczny, jednakże prowadzi do obciążenia ścieków związkami AOX. Jako alternatywę dla tego procesu grupa naukowców z Uniwersytetu w Innsbrucku (Austria) we współpracy z przedsiębiorstwem Schoeller GmbH (Austria) w składzie Siroky. J., Riehl M., Kruger M. Mahmud-Ali A., Bechtold T. zaproponowała ekologiczny sposób bezchlorowego utleniania - „*Enviromentally friendly antifelt treatment of wool*”. W pierwszym etapie następuje utlenianie wełny za pomocą kwasu nadtlenosiarkowego (PMSA – *permonosulphuric acid*) lub jego soli ($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$). W drugim - redukcja nieprzereagowanych utleniaczy pozostających na włóknie po pierwszym etapie za pomocą siarczynu sodu.

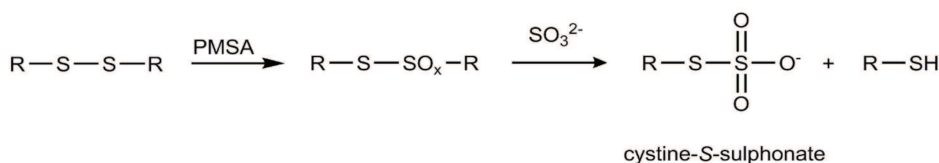
Jednym z najważniejszych aminokwasów w tworzywie włókna wełny jest cystyna. Obecność wiązań dwusiarczkowych – silnych wiązań kowalencyjnych, decyduje o właściwościach mechanicznych (wytrzymałości, wydłużeniu, elastyczności, odporności) i chemicznych (np. rozpuszczalności) włókna wełnianego.

Przerwanie mostków siarczkowych w cystynie może nastąpić poprzez redukcję, utlenianie, sulfitolizę lub sulfitolizę tlenową. Powszechnie do redukcji stosuje się związki tiolowe (R-SH). W utlenianiu, będącym pierwszym etapem procesu PMSA/siarczyny, grupy disiarczkowe (I) zostają utlenione do tiosulfonianu (II), a następnie do tiosulfonianu (III), jak ilustruje to równanie poniżej (Rys.8):



Rys. 8. Schemat reakcji utleniania mostków dwusiarczkowych

Przyjmuje się, że reakcja cystyny (w wełnie) z PMSA, a następnie z siarczynem jest zależna od pH i przebiega wg schematu poniżej (Rys.9):



Rys. 9. Uproszczony schemat obróbki wełny za pomocą PMSA i siarczynu

Zaobserwowano, że w wyniku obróbki wełny za pomocą PMSA i siarczynu znacznie wzrosła wartość współczynnika retencji wody w porównaniu do wełny surowej, a także poddanej obróbce przeciwpilśniącej metodą chlorowanie-Hercosett, co tłumaczy się obecnością na wełnie grup cystyna-S-sulfonian, powodujących pęcznienie włókien.

Obróbka wełny za pomocą PMSA i siarczynu spowodowała modyfikację powierzchni włókien poprzez wprowadzenie anionowych grup sulfonianowych, zmiękczenie łusek wełny, a także poprawiła dostępność włókna. Sprzyja to pęcznieniu włókien (większemu niż w przypadku metody chlorowanie-Hercosett) i może stanowić przyczynę poprawy adhezji polimerów kationowych poliamidowo-epichlorohydrynowych. W konsekwencji wyroby z wełny traktowanej PMSA i siarczynem po pięciu cyklach prania nie kurczą się lub kurczą się w niewielkim stopniu.

Wykaz referatów wygłoszonych podczas Kongresu IFTAAC w Budapeszcie:

1. **Canal, J. M.** Corona plasma surface effects on dyeing kinetics of acrylic fibre under glass transition temperature.
2. **Perwuelz, A.** Environmental comparison of chemical, ecotechnological and biotechnical textile wet treatments.
3. **Marek, J.** BIOTEX –An integrated multidisciplinary program of research and implementation of cleaner production eco-design based textile sustainability.
4. **Schatz, G.** Clariant's 4E concept and ONE WAY selector – A contribution to sustainability.
5. **Hanel, J.** Matex Eco Applicator, Eco Aspects and Creative Potential.
6. **Diekmann, J.** OEKO-Tex® STeP Sustainable Textile Production.
7. **Hirschler, R.** Whiteness determination of optically brightened textiles.
8. **Textor, T.** Employing ionic liquids for preparation of PET fibres with cotton-like surfaces.
9. **Kiekens, P.** 2BFUNTEX: Transfer of research innovation on functional textiles towards industry.

10. **Bereck, A.** Evaluation of handle of textile fabrics.
11. **Krichevsky, G. E.** New depot-materials of directional action based on textile and polymer materials for oncology.
12. **Gedanken, A.** The sonochemical coating of textiles with antibacterial nanoparticles.
13. **Perelsthein, I.** Simultaneous deposition of chitosan and ZnO NP's on textiles via one-step sonochemical reaction.
14. **Petkova, P.** Simultaneous sonochemical-enzymatic coating of textiles with antimicrobial nanoparticles.
15. **Perucca, M.** Environmental and economic sustainability of novel enhanced antibacterial nanotechnology finishing based on ultrasound processes.
16. **Radulescu, C.** Some considerations regarding the structural and microbiological characterization of nanotextiles for medical use.
17. **Nagy, H. J.** Photoiniciated reactions of methyl orange in the presence of complex forming compounds.
18. **De Clerck, K.** Halochromic textile materials as innovative pH-sensors.
19. **Stanescu, M.D.** Immobilized laccase for waste water dye degradation.
20. **Tonetti, C.** Horn-hoof powder as biosorbent to remove copper(II) ions from aqueous solutions.
21. **Sampaio, S.** Nanopigments of silica on the dyeing of wool fibres.
22. **Migliavacca, G.** Wool fabrics dyeing with metal-complex dyes after UV irradiation.
23. **Siroky, J.** Environmentally friendly antifelt treatment of wool.
24. **Carrion-Fite, F.J.** The effect of the non-toxic solvent microemulsion for the wool washing.
25. **Blanes, M.** Antibacterial efficiency of the sonochemical coating with CuO nanoparticles, produced in situ, versus CuO nanoparticles from throwing stones method.
26. **Ozcan, G.** Ultrasonic washing process after reactive printing.
27. **Szabó, O.** The effect of low-frequency ultrasound on the activity and efficiency of a hydrolytic enzyme.
28. **Bonet, M. A.** Fabrics to protect people from malaria and dengue.
29. **Kornilova, N.** Technology of making reinforced interlining materials for garments manufacture.
30. **Martinkova, L.** Vegetal squalene: a new bio-based nutritional side product as a source for the functional well being textiles.
31. **Gursoy, N. C.** Investigating hydrogen peroxide bleaching using a cationic bleach activator for cotton knitted fabrics.
32. **Alongi, J.** SOL-GEL treatments for enhancing flame retardancy of cotton: state of art and perspectives.
33. **Manich, A. M.** Wear behaviour of scoured, dyed and finished polylactide/wool and polyester/wool fabrics.
34. **Tajitsu, Y.** Development of new piezoelectric element using piezoelectric fiber made from environmentally friendly polimer.
35. **Okubayashi, S.** An application of electron –beam crosslinking to KEVLAR Fiber/PP composite.
36. **Szabó, R.-Szabó, L.** New textile technologies, challenges and solutions.
37. **Carosio, F.** Textile flame retardancy through layer by layer assembled nanoarchitectures.
38. **Rosace, G.** Synthesis and characterization of hybrid phosphorus-silica films for halogen-free flame retardant cotton fabrics.
39. **Menczel, J.** Use of thermal analysis for characterization of syntethic fibers.
40. **Hori, T.** Preparation of high efficient metal-ion absorbable non-woven fabrics using electron beam grafting.
41. **Borsa, J.** Functionalization of cellulosic fibres by high energy irradiation.

42. **Minch, R.** Is it important to know the surface free energy of textiles? Methods to characterize the textile surface for different treatments like printing, dyeing.
43. **Csiszár, E.** Analysis of surface and bulk properties of fibrous and ground cellulosic fibres.
44. **Mossotti, R.** Study on the grafting and release of menthol to improve elastic compression stockings comfort.
45. **Bocz, K.** Flame retardancy of natural fiber reinforced fully biodegradable composites.
46. **Hrdina, R.** New medical fibres.
47. **De Smet, D.** Application of biobased and biodegradable materials in textile coating and finishing.
48. **Gamper, C.** The future of textile printing and the role of Durst in digitalisation of industrial decoration.
49. **Mann, K.** Design for sustainability.
50. **Korger, M.** Digital textile printing using solid ink technology.
51. **Määttänen, M.** From recycled fibers to textiles.
52. **Janícková, M.** Development of new agrotexiles from renewable sources and with controlled lifetime.
53. **Montarsolo, A.** Hemp fibers surface treatments for the development of biocomposites and composites reinforcing agents.
54. **Colleoni, C.** Low temperature synthesis of titania film for self-cleaning applications.
55. **Migani, V.** Effects of a multi-step sol-gel process of inorganic silica coatings on cotton fabrics.
56. **Grethe, T.** Nano-clay coatings on textiles for adsorption of xenobiotics.
57. **Oproiu, L. C.** Water based inkjets inks for textile printing.

Postery prezentowane podczas Kongresu w Budapeszcie

1. **Actis Grande, G.** Comparative ozone decolouration in bubble column and in ejector mixer units.
2. **Bíró, E.** Preparation of coloured silicone polymers and their application onto cotton fabrics.
3. **Bonet, M. A.** Behaviour of cotton treated with polycarboxylic acids and cured by ironing.
4. **Boruvková, K.** Preparation and properties of microporous structures based on CMC modified by silver nanoparticles.
5. **Burinskaya, A. A.** Receiving textile materials with bactericidal properties.
6. **Burkitbay, A.** Application of dressing composition for antimicrobial finishing of cellulosic textile materials.
7. **Camilli, F.** The role of dyes extracts from plants in protecting natural fabrics.
8. **Cerný, M.** Reduction of the Vat dyes based on Anthraquinone type.
9. **Colonna, G.M.** Growing of zinc oxide nanoparticles on silk fabric.
10. **Coman, D.** A novel approach regarding ecodyeing textile materials with natural extracts.
11. **Coman, D.** Functionalization of a bamboo knitted fabric using air-plasma treatment for the improvement microcapsules embedding.
12. **Diankova, T.** Mechanisms of finishing composition fixation by aramid fiber.
13. **Díaz García, P.** Microcapsules application on pile articles.
14. **Díaz García, P.** Validation of a new method for determining the ultraviolet protection factor.
15. **Eren, H. A.** Reuse of disperse dyeing bath subsequent to ozonation.
16. **Giansetti, M.** Evaluation of actual dyestuff penetration in ultrasonic-assisted wool dyeing.
17. **Guido, E.** Textile-based wearable sensor for sweat pH monitoring.
18. **Hajdu, L. S.** Computer aided pattern design for printed drapery.
19. **Hirogaki, K.** Preparation of electro-conductive fiber by metal composition using supercritical carbone dioxide fluid.

20. **Jancsó, E.** NanoMOF – nanoporous metal-organic-frameworks for production.
21. **Jurecska, L.** Methods for determining cyclodextrin content of modified textiles.
22. **Juvancz, Z.** Role of capillary electrophoresis in textile industry.
23. **Khlystova, T. S.** New medical and cosmetic materials "Coletex" and "Texal" on a textile base for physiotherapy, dermatology and cosmetology.
24. **Koksharov, S.** Nanostructural biochemical modification of linen textile materials.
25. **Koksharov, S.** Improvement of coarse fiber with the use of biocatalysts.
26. **Kornilova, N.** Analysis of methods of the transmission properties of textile materials in cad clothes.
27. **Křišťófková, L.** The biodegradable self-sequestering agents.
28. **Kutzhanova, A.** The influence of parameters of sublimation printing on fabric on quality of coloring.
29. **Kutzhanova, A.** Chemical intensification of dyeing process by the acid dyes of woolen fiber.
30. **Manich, A. M.** Water sorption isotherms and drying kinetics of scoured, dyed and finished polylactide/wool and polyester/wool fabrics compared with those of wool and cellulosic fibres.
31. **Marti, M.** Biofunctional textiles with PLC-microspheres containing an antioxidant.
32. **Marti, M.** Wool Dry Scouring.
33. **Migliavacca, G.** Wool fabric dyeing with acid dye after UV irradiation.
34. **Monllor-Pérez, P.** XPS analysis as a method to evaluate microcapsules with melaminformaline shell on cellulosic fibers.
35. **Monllor-Pérez, P.** Reuse in diverse exhaust dyeing procedures of textile wastewater after a solar photo-Fenton treatment.
36. **Nagy, E.** Biodegradable polyesters as shell materials with antibacterial and wound healing activities.
37. **Navarro Santanes, A.** Network of plasma in polymer materials.
38. **Navarro Santanes, A.** Polyester fabrics wetting.
39. **Oproiu, L. C.** A new procedure for achieving a bio-textile surface with anti allergy properties.
40. **Orlandin, A.** Antibacterial alfa-peptides and dendrimers covalently bound to textiles.
41. **Perelshtein, I.** Coating antibacterial nanoparticles on textiles: towards the future hospital in which all the textiles will be antibacterial.
42. **Perkas, N.** Self-cleaning and antimicrobial finishing of textiles with TiO₂ nanoparticles by sonochemistry.
43. **Radulescu, I. R.** Textile terms for professionals in business and trade.
44. **Sallay, P.** Elaboration of environment friendly reactive dyeing procedures by means of computer aided simulation.
45. **Sirbiladze, K.** The synthesis of vinilsulphonic reactive dyes and the research of their photochemical features.
46. **Surdu, L.** Fabrics for barrier surgical gowns finished by plasma nanotechnology.
47. **Szabó, O.** Application of nonthermal atmospheric plasma for surface modification of cellulosic fibres.
48. **Trapeznikov, A.** Antimicrobial and antifungal finishing of cotton materials.
49. **Valueva, M. I.** Development and receipt of technology of textile with radiomodifiers for radiation therapy.
50. **Visileanu, E.** Medical devices from advanced textile materials.
51. **Walawska, A.** Use of vapourised hydrogen peroxide for cotton textiles bleaching.

52. European textile chemical educational activity

53. **Bonet, M. A.** Textile chemical studies at the Spanish university Universitat Politecnica de Valencia.
54. **Filarowski, A. J.** Technical Education in the UK - Challenges, Requirements and Solutions.
55. **Fogorasi, M. S.** Current state of textile chemical education in Romania

56. **Kiekens, P.** European Masters Programme in Textile Engineering.
57. **Kokas Palicska, L.** Experiments on textile printing.
58. **Krichevsky, G. E.** Interdisciplinary, humanization, accessibility, remotability of high education in chemical-technological and textile-chemical field.
59. **Lukesova, M.** Centre for technology and Knowledge Transfer at the University of Pardubice.
60. **Orbán, Á.** Reproduction of a coloured sample by means of tri-chromatic dyeing method in student laboratory.
61. **Pezzin, A.** Textile educational activity at Politecnico di Torino.
62. **Schrott, W.** InnoTex - The future of innovative textile education.
63. **R. Peila.** Washing intensification by ultrasounds.

ISBN 978-83-927176-5-2