

STOWARZYSZENIE POLSKICH CHEMIKÓW KOLORYSTÓW

FUNDACJA ROZWOJU POLSKIEJ KOLORYSTYKI

**XXX SEMINARIUM
POLSKICH KOLORYSTÓW**

Osiągnięcia wykończalnictwa
i jego przyszłość

ZAKOPANE

24.09. - 26.09.2014 r.

Za treść i formę publikowanych referatów oraz prezentacji odpowiedzialność ponoszą autorzy

Copyright© 2014 by Fundacja Rozwoju Polskiej Kolorystyki

Wszystkie prawa zastrzeżone

Wydawca: Fundacja Rozwoju Polskiej Kolorystyki

Plac Komuny Paryskiej 5a, 90-007 Łódź

Druk i oprawa:

PIKTOR Szlaski i Sobczak Spółka Jawna

93-231, Łódź, ul. Tomaszowska 27

ISBN 978-83-927176-6-9

Komitet organizacyjny XXX Seminarium

Teresa Basińska

Włodzimierz Dominikowski

Bogumił Gajdzicki

Alicja Kawiorska

Stanisław Pruś

Rada Stowarzyszenia Polskich Chemików Kolorystów

Bogumił Gajdzicki - prezes Stowarzyszenia Polskich Chemików Kolorystów

Jadwiga Sójka-Ledakowicz - wiceprezes SPChK

Stanisław Prus - wiceprezes SPChK

Wojciech Czajkowski - wiceprezes SPChK

Alicja Kawiorska - sekretarz SPChK

Joanna Szkiela - sekretarz SPChK

Zenon Grabarczyk - skarbnik SPChK

Teresa Basińska - członek Rady SPChK

Kazimierz Blus - członek Rady SPChK

Elżbieta Duńska - członek Rady SPChK

Joanna Lewartowska - członek Rady SPChK

Aleksandra Markowska - członek Rady SPChK

Izabela Oleksiewicz - członek Rady SPChK

Komisja Rewizyjna SPChK

Włodzimierz Dominikowski - przewodniczący Komisji

Lucjan Szuster – zastępca przewodniczącego

Krystyna Chrzanowska - sekretarz

Zarząd Fundacji Rozwoju Polskiej Kolorystyki

Włodzimierz Dominikowski - prezes

Włodzimierz Szczepaniak – wiceprezes

Jerzy Szczeciński – skarbnik

Teresa Basinska – sekretarz

Alicja Kawiorska – sekretarz

Izabela Oleksiewicz - członek

Spis treści:

1. Innowacyjność włókiennictwa <i>dr inż. Jadwiga Sójka-Ledakowicz, prof. nadzw.</i>	7
2. Indygo – historia i teraźniejszość <i>prof. dr hab. inż. Wojciech Czajkowski</i>	10
3. Possibility of Encapsulation in Soya Lecithin in Dyeing of Textile Materials <i><u>Adam Vojtovic</u>, Michal Cerny, Ladislav Burgert, Petra Bayerova</i>	19
4. Barwienie włókien poliestrowych i ich mieszanek (także z elastanem) na bardzo ciemne kolory z gwarancją najwyższych odporności wybarwień na pranie <i>mgr inż. Michał Pogoda</i>	23
5. Nowej generacji tekstylia z degradable surowców syntetycznych; ocena ich przydatności na wyroby medyczne z podaniem metod wykończenia <i>dr inż. <u>Anna Pinar</u>, dr inż. Elzbieta Mielicka, mgr inż. Jolanta Janicka, mgr inż. Agnieszka Walak, mgr inż. Izabela Oleksiewicz, mgr inż. Romualda Koźmińska, mgr inż. Lidia Napieralska</i>	41
6. Viewport – pomiar koloru powierzchni wielobarwnych, drukowanych oraz koronek <i>mgr inż. <u>Aleksandra Markowska</u>, Fred Olschewski</i>	59
7. Barwniki reaktywne do włókien celulozowych <i>dr inż. Kazimierz Blus</i>	63
8. Kierunki zmian w technologii barwienia w ujęciu historycznym <i>mgr inż. Zenon Grabarczyk</i>	89
9. ONE WAY – Program komputerowy do kalkulowania i porównywania kosztów procesów barwiarских <i>mgr inż. <u>Elzbieta Duńska</u>, Gerald Schatz,</i>	115
10. Druk kationizowanej bawełny <i>mgr inż. Stanisław Pruś</i>	121
11. Edukacja w zakresie chemicznej obróbki włókien <i>dr inż. Bogumił Gajdzicki</i>	147
Informacja Fundacji Rozwoju Polskiej Kolorystyki o materiałach do badań i oceny odporności wybarwień	174

INNOWACYJNE WŁÓKIENNICTWO

Wyroby przemysłu włókienniczego (tekstylnego i odzieżowego) od zawsze – pełniły bardzo ważną rolę w życiu człowieka. Nie ma powodów twierdzić, że ich rola zostanie zredukowana w najbliższym czasie. Materiały włókiennicze nowej generacji znajdują coraz szersze zastosowanie w wielu nowych obszarach a jednocześnie nadal są nieodłącznym elementem życia (odzież, wyposażenie wnętrz). Obecnie oczekuje się od nich spełniania bardzo specyficznych, ukierunkowanych funkcji. Nanoinżynieria włókiennicza łączy aktualnie specjalistyczną wiedzę z zakresu materiałów włókienniczych oraz wiedzę interdyscyplinarną pozwalającą na wytwarzanie funkcjonalnych wyrobów high-tech o nowej jakości.

Krajowy Program Badań (KPB – 16.08.2011) wytycza kierunki rozwoju nauki i pozwala na ukierunkowanie strumienia finansowania badań naukowych i prac rozwojowych na te dziedziny i dyscypliny naukowe, które mają największy wpływ na rozwój społeczny i gospodarczy kraju. Ustanowiony KPB obejmuje siedem strategicznych, interdyscyplinarnych kierunków badań naukowych i prac rozwojowych. W jeden z tych kierunków - *Nowoczesne technologie materiałowe* - wpisuje się rozwój **innowacyjnych technologii włókienniczych**.

Nowoczesny przemysł włókienniczy i mody został wpisany do *Regionalnej Strategii Innowacji dla Województwa Łódzkiego LORIS 2030*, jako specjalizacja regionalna do wsparcia, której wykorzystywane będą kluczowe *Obszary Technologiczne Regionu* takie jak: *biotechnologia, nanotechnologia i funkcjonalne materiały, mechatronika, technologie informatyczne*.

Największym w historii programem finansowania badań naukowych i innowacji w UE jest *Program Ramowy finansowania badań w Unii Europejskiej HORYZONT 2020*. Jego budżet to ponad 77 mld EUR. Kluczowym zadaniem programu jest stworzenie spójnego systemu finansowania innowacji: od koncepcji naukowej, poprzez etap badań, aż po wdrożenie nowych rozwiązań, produktów czy technologii. W referacie omówione zostaną trzy filary programu, które stwarzają możliwość aplikowania przez instytucje naukowo-badawcze, jak i przede wszystkim przedsiębiorców, o fundusze na realizację projektów badawczo-rozwojowych i inwestycyjnych.

W dalszej części referatu zostaną poddane analizie strategiczne kierunki badań naukowych i prac rozwojowych w obszarze **Innowacyjnego Włókiennictwa**, których realizacja będzie możliwa jedynie przy ścisłej współpracy Nauki z Przemysłem.

Przemysł włókienniczy oraz sektory z nim powiązane, których dotyczą priorytetowe obszary i kierunki badawcze, mogą stać się dzięki ich realizacji nowoczesnymi sektorami przemysłu naukołubnego.

Pełna prezentacja w Power Point referatu „Innowacyjność włókiennictwa” znajduje się na płycie dołączonej do materiałów seminaryjnych.

INDYGO – HISTORIA I TERAŹNIEJSZOŚĆ

Indygo (*C.I. Vat Blue 1*), jest jednym z najbardziej znanych a jednocześnie najdłużej stosowanym w praktyce barwnikiem umożliwiającym uzyskanie błękitno zabarwionych wyrobów włókienniczych. W przeszłości barwnik ten pozyskiwano wyłącznie z surowców roślinnych, zwłaszcza że w przyrodzie występuje szereg roślin zawierających prekursory indyga. Do najbardziej znanych należą rosnący w naszej strefie klimatycznej urzet barwiarski (*Isatis tinctora*) oraz rośliny pochodzące ze stref tropikalnych i subtropikalnych, głównie z liczącej ponad 50 gatunków roślin rodziny *indigofera*. Należą do niej najbardziej znane indygo azjatyckie (*Indigofera tinctoria*) oraz indyga środkowoamerykańskie (*Indigofera suffruticosa*, *Indigofera caroliniana*). Wśród roślin o zastosowaniu praktycznym wymieniany jest także rdest barwiarski (*Polygonum tinctorum*) oraz pochodząca z Tajwanu i Japonii roślina *Strobilanthes cusia*.

Według źródeł archeologicznych barwienie indygiem stosowane było już 3000 lat przed naszą erą. W wykopaliskach w dolinie Indusu odkryto ślady największej cywilizacji starożytnej, znanej jako kultura Mohendźo-Daro (3300-1800pne), która w szczytowym okresie swojego rozwoju liczyła ponad 5 milionów mieszkańców. W mieście Rojdi leżącym w obecnej prowincji Gujarat w Pakistanie znaleziono pochodzące z okresu 2500-1700pne nasiona należące do 4 gatunków indyga, a w samym Mohenjo-Daro datowane na rok 1750pne fragmenty błękitno zabarwionej tkaniny. Jeszcze starszymi znalezionymi wyrobami włókienniczymi, bo pochodzącymi z okresu 2400pne, są zabarwione na błękitno płócienne paski zastosowane przy preparacji egipskiej mumii. W tym przypadku nie ma zgody wśród naukowców czy kolor ten uzyskano za pomocą indyga czy urzetu barwiarskiego, gdyż w rejonie Mezopotamii i Bliskiego Wschodu bardziej popularna była ta druga roślina [1].

W północno-zachodnich Indiach lokalni rolnicy wytwarzali indygo w postaci pigmentu uformowanego w kostki (Fot. 1) i w tej formie docierało ono szlakami handlowymi do Europy. W Grecji i Rzymie w okresie 300pne - 400pne był to towar luksusowy stosowany w malarstwie, kosmetyce i medycynie, powszechnie uważany zresztą za minerał. Grecy nazywali ten pigment „indicon”, czyli pochodzący z Indii i stąd wywodzi się większość obecnych nazw europejskich. Innym starożytnym terminem używanym do określenia tego barwnika jest pochodzące z sanskrytu słowo „nili” oznaczające kolor ciemnoniebieski. Termin ten przeszedł w arabski „al-nil”,

a później hiszpański „añil” i do tej pory nazwa ta używana jest w Środkowej i Południowej Ameryce. Podobne pochodzenie ma nazwa aniliny otrzymanej po raz pierwszy w wyniku „destylacji”, czyli termicznego rozkładu indyga.

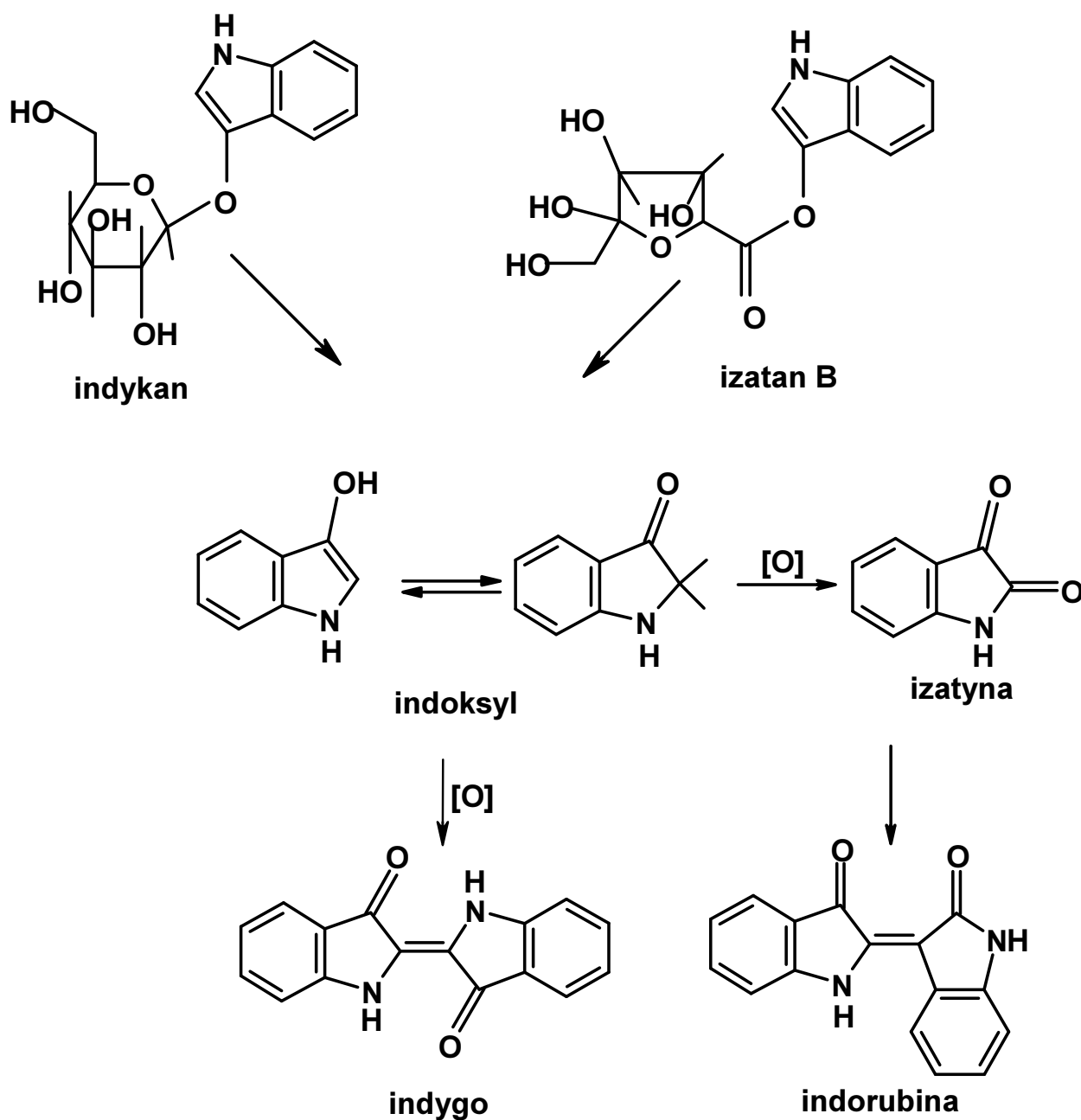


Fot.1. Indygo naturalne (kolekcja Politechniki w Dreźnie).

Dopiero pod koniec XII wieku, po powrocie Marco Polo z jego wyprawy do Azji, dowiedziano się, że indygo nie jest minerałem, a produktem pozyskiwanym z roślin. Niewielkie ilości indyga były nadal dostępne, ale wskutek bardzo wysokiej ceny wynikającej z długiej i niebezpiecznej lądowej drogi handlowej stosowano je rzadko. Do barwienia na kolor błękitny jako surowiec farbiarski stosowano uprawiany w Europie urzet. W roku 1498 Portugalczyk Vasco da Gama odkrył morską drogę do Indii, umożliwiając bezpośredni przywóz indyga. Stanowiło ono idealny towar importowy, gdyż wysokiej cenie w przeliczeniu na jednostkę masy towarzyszyła odporność na warunki przewozu, dlatego wkrótce nazwane zostało „błękitnym złotem”. W Indiach rozwinęła się uprawa roślin na wielką skalę, co spowodowało stopniowy spadek ceny, a ponieważ zawierały one około 30 razy więcej barwnika niż urzet wkrótce indygo azjatyckie zaczęło dominować na rynku. Wynikiem tego było spore zamieszanie w europejskim handlu barwnikami. Francja i Niemcy w celu ochrony własnych plantatorów wprowadziły obowiązujący aż do XVIII wieku zakaz importu „diabelskiego kamienia”, jak tam określano indygo. Hiszpanie sprowadzali indygo ze swoich kolonii Ameryce Środkowej, a Anglicy wykorzystując tanią pracę niewolników założyli w Południowej Karolinie na Jamajce plantacje roślin rodzi-

mych i sprowadzonych z Indii. Plantacje indyga na świecie w XVIII miały powierzchnię 7000 km², trzykrotnie większą niż księstwo Luksemburg a w Płd. Karolinie stanowiły drugie (po ryżu) źródło dochodu z tej kolonii. W roku 1897 roczna produkcja naturalnego indyga na świecie wyniosła 19000 ton.

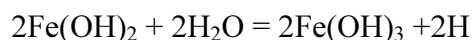
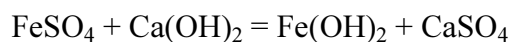
W surowcach roślinnych indygo obecne jest w postaci glikozydu, bezbarwnego, rozpuszczalnego w wodzie indykanu (urzet- izatanu) Indykan łatwo hydrolizuje do β -D-glukopiranozy i indoksylu, który pod wpływem tlenu atmosferycznego tworzy indygo z domieszką indorubiny (Rys.1) [2].



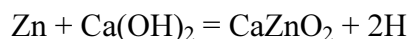
Rys.1. Powstawanie indyga z jego prekursorów roślinnych

Indykan pozyskiwany jest w trakcie przerobu liści indyga, które zawierają go w ilości 0.2–0.8%. Po namoczeniu w wodzie liście poddaje się fermentacji, którą ułatwiają obecne w roślinach enzymy. Z napowietrzanej kadzi wydziela się osad indyga, który mieszano z wapnem i po odsączeniu prasowano w kostki, po czym suszono ewentualnie proszkowano. Proszek zmieszany z różnymi dodatkami umożliwiał uzyskanie różnych odcieni błękitnych i purpurowych.

Aby przeprowadzić proces barwienia (początkowo barwiono wełnę i jedwab a później także bawełnę) należało indygo zredukować przeprowadzając je w formę rozpuszczalnego leukowiązku. Do tego celu potrzebny był reduktor w środowisku alkalicznym. W Indiach do tego celu stosowano minerał aurypigment zawierający trisiarczek arsenu (AsS_3). Technika ta była stosowana także w Europie, ale trujące właściwości arsenu sprawiły, że zaczęto stosować znaną od dawna, stosowaną podczas barwienia urzetem metodę kadzi fermentacyjnej, w której podczas fermentacji substancji zawierających cukry lub skrobię (daktyle, rodzyunki, otręby, mąka itp.) wydziela się wodór. Jako alkaliów używano początkowo moczu bydlęcego lub wapna a później potażu albo sody. Wytrącający się w trakcie fermentacji osad powodował duże straty barwnika, a coraz bardziej gęsta kąpiel farbiarska dawała nierównomierne wybarwienia. Około roku 1760 metodę fermentacyjną zaczęto zastępować mieszaniną siarczanu żelaza (II) (tzw. “witriol żelazny”) i wapna, w trakcie której zachodzą reakcje:



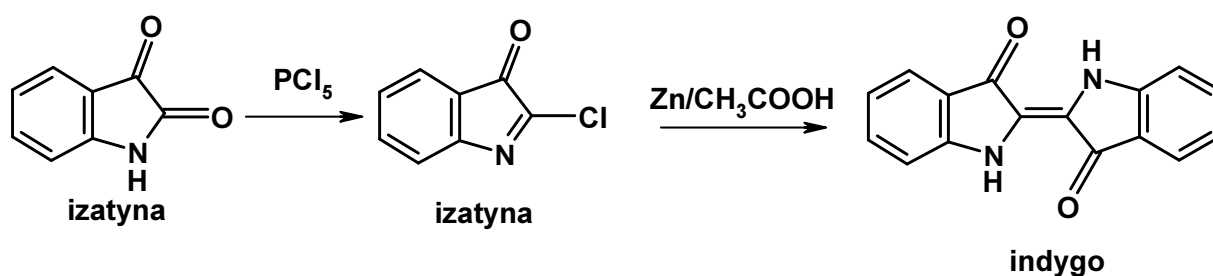
Metoda ta była bardziej korzystna niż poprzednio stosowane, ale straty barwnika, chociaż niższe niż poprzednio wynosiły nadal około 20%. Sto lat później zastosowano bardziej nowoczesną metodę polegającą na zastąpieniu siarczanu żelaza (II) pyłem cynkowym:



W porównaniu z poprzednimi kadz cynkowo-wapienna stanowiła znaczny postęp techniczny zmniejszając straty indyga do około 10%, gdyż tworzący się osad cynkanu wapnia szybko opadał na dno [3]. Przy pomocy różnych technik indygo z powodzeniem stosowano także w druku tkanin.

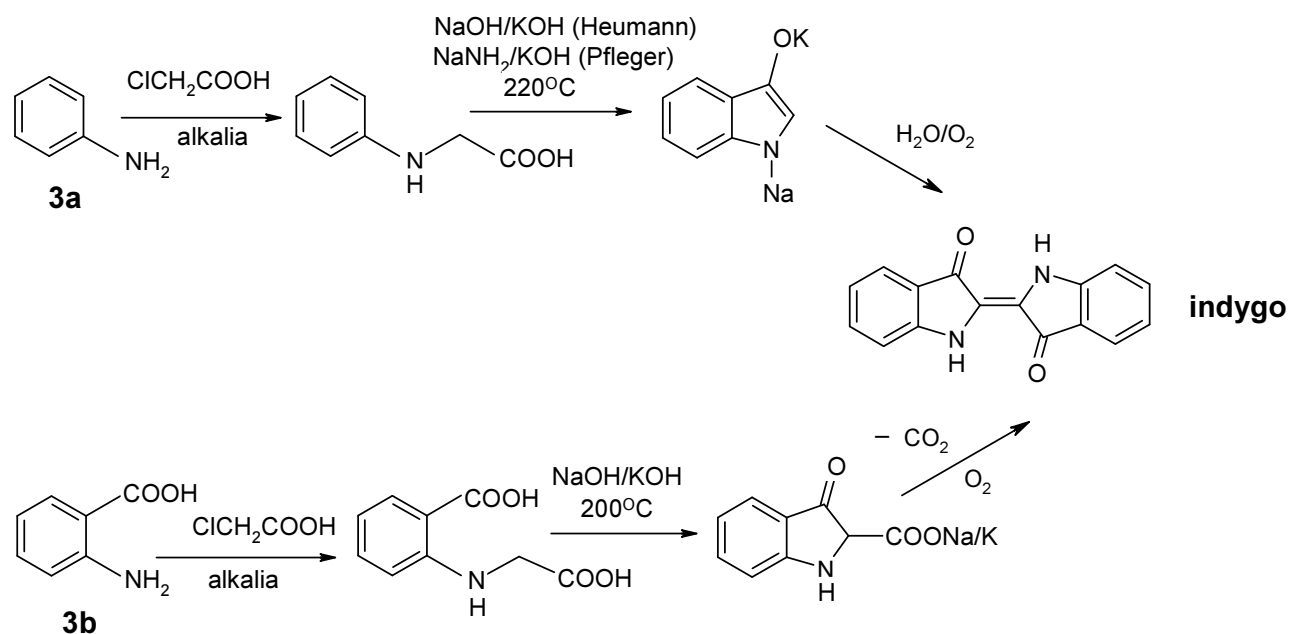
W roku 1856 William Henry Perkin (1838-1907) podczas nieudanej próby syntezy chininy przypadkowo otrzymał pierwszy w historii barwnik wytworzony całkowicie na drodze syntezy chemicznej - *purpurę anilinową*, znaną później pod nazwą *moweiny*. Odkrycie Perkina było możliwe dzięki wcześniejszym badaniom nad barwnikami naturalnymi, wyodrębnieniem aniliny

powstającej podczas „destylacji” indyga, a następnie opracowaniem jej syntezy w wyniku nitrowania benzenu i redukcji otrzymanego produktu (Zinin i Hoffman 1845). Kolejnym kamieniem milowym w rozwoju barwników syntetycznych było odkrycie przez Paula Griesa w roku 1858 reakcji diazowania. Po wprowadzeniu do produkcji przemysłowej odkrytej przez C. Martiusa zasadowej *Vesuviny* (*Brunat Bismarcka*, *C.I. Basic Brown 1*) w latach 70-tych XIX wieku wykorzystanie reakcji diazowania i sprzęgania umożliwiło rozwój najważniejszej do dnia dzisiejszego grupy barwników azowych. W roku 1868 C. Graebe i A. Liebermann dokonali udanej syntezy pochodnej alizaryny – głównego składnika szeroko stosowanego barwnika naturalnego *Czerwieni Tureckiej*. W tym samym okresie rozpoczynają się próby otrzymania indyga na drodze syntezy chemicznej. Wielki wkład pracy w tej dziedzinie wniósł Adolf von Bayer, który w roku 1870 pierwszy określił budowę chemiczną indyga oraz dokonał jego syntezy stosując jako substrat izatynę (Rys 2):



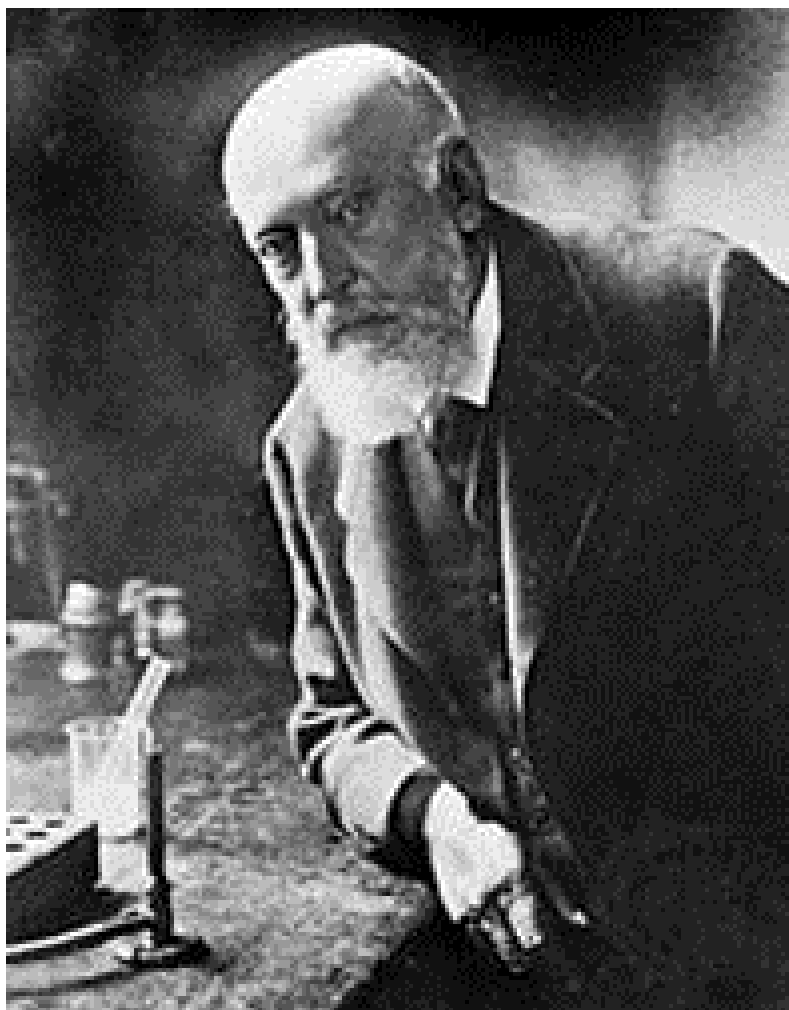
Rys. 2. Pierwsza, opracowana przez A. Bayera synteza indyga

Proces ten nie miał znaczenia przemysłowego ze względu na trudno dostępną i bardzo drogą izatynę. Dalsze badania Bayera doprowadziły do opracowania dwóch dalszych sposobów syntezy indyga, polegających na wykorzystaniu kwasu cynamonowego poprzez kwas fenylloctowy (Bayer 1878) lub *o*-nitrobenzaldehyd (Bayer i Drewsen 1882). Obydwie te metody, aczkolwiek prawa patentowe do pierwszej z nich zakupiła firma BASF za równowartość 100 tysięcy dolarów nie znalazły zastosowania praktycznego. Intensywne prace badawcze nad możliwą do wdrożenia technologią BYŁY prowadzone nadal przez BASF wspólnie z firmą Hoechst. W roku 1890 szwajcarski chemik Karl Heumann opracował metodę syntezy indyga polegającą na wykorzystaniu aniliny i kwasu chlorooctowego (Rys 3a).



Rys. 3. Synteza indyga według K. Heumanna i Pfelegera.

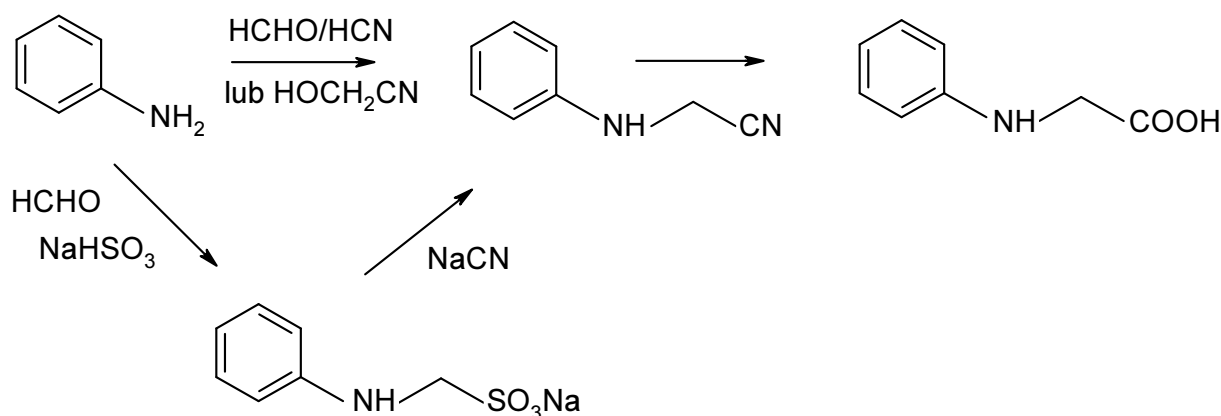
Metoda ta pozwalała otrzymać indygo z około 10% wydajnością, więc początkowo nie miała szans na zastosowanie praktyczne. Znacznie lepszą, bo około 90% wydajność uzyskał Heumann stosując jako substrat znacznie droższy kwas antranilowy (3b). Obydwie firmy przystąpiły więc do uruchamiania produkcji indyga na dużą skalę i w roku 1897 pojawiło się na rynku syntetyczne indygo produkcji BASF. Informacja o tym była przyjęta z tak dużym niedowierzaniem, że wynajęto niezależną firmę, aby ją potwierdziła. Z powodu niższej ceny i lepszej jakości szybko przekonano się jednak, że obecny na rynku produkt nie jest barwnikiem pochodzenia naturalnego. W roku 1901 Johannes Pfleger, chemik pracujący w firmie Hoechst zmodyfikował pierwszą metodę Heumanna stosując z sukcesem w etapie stapiania alkalicznego amidek sodowy – bardzo silny środek dehydratacyjny (3a). Połączenie taniej aniliny i amidku sodowego przyczyniło się do sukcesu finansowego obydwu firm, aczkolwiek firma Hoechst produkcję indyga uruchomiła pięć lat później, gdyż zmuszona była do przebudowy kosztem 250 milionów dolarów prawie ukończonego zakładu produkcyjnego, aby dostosować go do nowej technologii. W roku 1905, za osiągnięcia w dziedzinie chemii organicznej, w tym za prace nad syntezą i poznaniem struktury indyga, Adolf Baeyer otrzymał Nagrodę Nobla.



Fot. 2. Johann Friedrich Adolf von Baeyer laureat nagrody Nobla w roku 1905 przyznanej mu „w uznaniu jego wkładu wniesionego w rozwój chemii organicznej i przemysłu chemicznego poprzez prace w dziedzinie barwników organicznych i węglowodorów aromatycznych”.

W międzyczasie barwienie indygiem uległo uproszczeniu, gdyż w roku 1871 Schutzenberger i Lalande opatentowali sposób wytwarzania podsiarczynu sodowego (ditionit, hydrosulfit) stosowanego początkowo w formie roztworu. W roku 1903 BASF rozpoczęła jego produkcję w postaci suchego proszku, a w roku 1905 wprowadziła do handlu jego bardziej aktywną pochodną – rongalit.

W roku 1913 obydwie firmy wyprodukowały łącznie około 10000 ton indyga, podczas gdy produkcja indyga naturalnego spadła do 1000 ton. Opisana wyżej technologia wytwarzania tego barwnika stosowana jest do chwili obecnej, aczkolwiek dokonano kilku jej modyfikacji, spośród których najbardziej znaczącą była poprawiająca ekonomię całego procesu, opracowana w 1925 roku przez chemików BASF metoda syntezy N-fenyloglicyny poprzez N-metylowanie aniliny za pomocą formaldehydu i cyjanowodoru (Rys. 4).



Rys. 4. Współczesne metody syntezy N-fenyloglicyny niewymagające stosowania związków chloru.

Do chwili obecnej opracowano szereg różnych, alternatywnych metod syntezy indyga w tym także na drodze biochemicznej, ale nie znalazły one na razie zastosowania praktycznego.

W początkach XX wieku opracowano syntezę wielu barwników pochodnych indyga, tioindyga oraz ich pochodnych niesymetrycznych. W przemyśle włókienniczym samo indygo, stosowane obecnie głównie do barwienia bawełny przez pewien czas utraciło swoje znaczenie na rzecz innych, bardziej nowoczesnych barwników kadziowych. Zwiększone zapotrzebowanie na ten barwnik powróciło w latach 1950-1960 wraz z modą na odzież z tkanin typu „jeans” spopularyzowanej przez aktorów filmowych i środowiska młodzieżowe. Przyczyniły się do tego także właściwości wybarwionych tkanin, które blakną stopniowo w trakcie użytkowania. Ponadto jako substancja identyczna z produktem naturalnym indygo i zabarwiona nim odzież uznawane są przez ekologów za produkty przyjazne dla środowiska. Indygo posiada największe znaczenie spośród wszystkich produkowanych obecnie barwników kadziowych i według niektórych opinii jest to jeden z najwyżej tonażowych barwników wytwarzanych na świecie (skala produkcji oceniana różnie, od 17-30000 ton/rok) [4,5].

Ze względów ekologicznych stosowanie podczas barwienia reduktorów zawierających siarkę nie jest korzystne i w związku z tym, dla ułatwienia procesu aplikacji indygo dostępne jest w handlu w formie zredukowanej – rozpuszczalnej w wodzie soli sodowej leukozwiązku, jako tak zwane „białe indygo”. Produkty handlowe zawierają około 60% barwnika, suszonego metodą liofilizacji i zabezpieczonego przed utlenieniem przez dodatek glukozy działającej jako reduktor. W obrocie handlowym dostępne są także łatwe do dozowania płynne formy 20% roztworów soli leukoindyga, przy czym preferowaną metodą otrzymywania leukozwiązku jest ekologiczny proces redukcji indyga wodorem w obecności katalizatora niklowego bądź palladowego. Mimo tych

wszystkich udogodnień proces barwienia indygiem polegający na kilku powtarzanych operacjach – kontakt włókna z kąpielą, a następnie utlenianie leukozwiązku mający na celu uzyskanie powtarzalnego odcienia barwy nie jest prosty. Zredukowane indygo w roztworach wodnych znajduje się w postaci koloidalnej i z tych powodów zamiast niemożliwej w takich warunkach spektralnej metody pomiaru stężenia barwnika w kąpeli farbiarskiej stosowana jest ocena jej potencjału redukcyjnego metodą miareczkowania lub pomiarów woltometrycznych. Konieczne jest stosowanie większych objętości kąpeli barwiącej niż w przypadku innych asortymentów barwników oraz jej stała cyrkulacja ruchem zbliżonym do laminarnego, gdyż ruch turbulentny powoduje wytrącanie się barwnika i rozkład czynnika redukującego. Do produkcji tkanin typu „jeans” metodą tradycyjną zazwyczaj stosuje się osnowę o różnej głębokości wybarwienia indygiem i wątek z surowej przędzy bawełnianej.

W latach 1970-1980 pojawiła się moda na wyroby sztucznie postarzone „wybielone”. Zamierzony efekt w warunkach przemysłowych początkowo uzyskiwano poprzez intensywne pranie wyrobów w kąpielach z dodatkiem kawałków pumeksu („stone washing”) lub obróbkę roztworami podchlorynu sodowego („acid washing”), by w końcu zastosować obydwie te metody w jednym procesie. Obecnie metoda ta została zakazana w wielu krajach, gdyż przebywanie w tych warunkach powoduje poważne schorzenia płuc u pracujących robotników. Pomimo tego nadal jest stosowana w takich krajach jak Egipt, Bangladesz, Turcja, Meksyk czy Brazylia. Trwają prace nad eliminacją tego procesu poprzez zastąpienie związków chloru przez inne utleniacze takie jak nadmanganian potasowy lub stosowanie enzymów – celulaz, których działanie może być bardziej efektywne po miejscowym alkalicznym zaktywowaniu wybarwionej tkaniny [6].

Światowa produkcja tkanin typu „jeans” stale wzrasta i według danych z roku 2011 wyniosła 3mld metrów bieżących, z których wykonano ponad 4mld wyrobów odzieżowych.

Indygo od dawna było stosowane w malarstwie i kosmetyce jako pigment. Także obecnie barwnik ten jak i szereg jego pochodnych (tioindygo) po nadaniu im odpowiedniej postaci fizykochemicznej jest wykorzystywanych jako cenne pigmenty organiczne. Niedawne badania wykazały, że indygo wchodziło w skład stosowanego już 1500 lat temu tajemniczego „Błękitu Majów”, pigmentu o wyjątkowej odporności na warunki atmosferyczne, wykorzystywanego w celach dekoracyjnych i rytualnych. Pigment ten był w użyciu jeszcze w XVI wieku, o czym świadczą wykonywane wtedy malowidła w szeregu klasztorów w Meksyku, stanowiące przykład

łączenia europejskich i indiańskich stylów malarskich i określanych jako sztuka indochrześcijańska. Dopiero w latach 1960-tych rozszyfrowano skład tego pigmentu, w skład którego poza pozyskanym z roślin barwnikiem wchodziła naturalna, biała glina playgorskit (attapulgit) występująca na półwyspie Jukatan i podobnie jak naturalne indygo stosowana również w celach medycznych. Przepis na otrzymywanie tego pigmentu podał w roku 1993 meksykański chemik i historyk - Reyes-Valerio, który stwierdził, że naturalne indygo oraz wspomniana glina poddane łagodnemu ogrzewaniu w temperaturze 80-110⁰C tworzą trwałe połączenie hybrydowe odpowiedzialne za wysoką trwałość utworzonego produktu. Źródła internetowe podają także historyczne i obecne sposoby zastosowania indyga w medycynie, na przykład w barwoterapii. W hinduskiej medycynie ludowej jest wykorzystywane między innymi do leczenia niektórych nowotworów, chorób serca, nerek i płuc oraz jako środek na przedwczesne siwienie i łysienie. W niektórych rejonach Indii uchodzi za skuteczny środek przeciwko wściekliznie.

Termin „indygo” często używany jest po prostu do określenia barwy jako „kolor indygo”. Występuje także w rozmaitym nazewnictwie fachowym bądź jako hasło reklamowe.

Wszystkie wymienione wyżej dane świadczą o nieprzemijającym znaczeniu tego barwnika. Co ciekawe z roku na rok wzrasta zainteresowanie indygiem naturalnym, którego podaż nie pokrywa obecnie zapotrzebowania rynkowego [7]. Wzrasta też zainteresowanie tradycyjnymi metodami barwienia, w których wykorzystuje się zarówno indygo naturalne jak i syntetyczne.

1. *Indigo Dye* (Wikipedia),
2. E.S.B. Ferreira, A.N. Hulme, H. Mc Nab, A. Quie: *Chem. Soc. Rev.* **33**, 329-336 (2004).
3. E.Trepka: *Historia kolorystyki*, PWN Warszawa 1960 str 302.
4. K.Hunger: *Industrial Dyes*, WILEY-VCH Weinheim 2003 str.368.
5. <http://www.chemexplore.net/indigo.htm>
6. C.B.Schimper, C.Ibanescu, T.Bechtold: *Biotechnology Journal* **6**, 1280-1285 (2011).
7. Wild Colour natural dyes (info@wildcolours.co.uk)

Adam Vojtovic, Michal Cerny, Ladislav Burgert, Petra Bayerova

Department of Synthetic polymers, Fibres and Textile Chemistry, Institute of Chemistry and Technology of Macromolecular Materials, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, 532 10 Pardubice, Czech Republic

POSSIBILITY OF ENCAPSULATION IN SOYA LECITHIN IN DYEING OF TEXTILE MATERIALS

Abstract

Soy lecithin is suitable material for encapsulation of textile dyes due to the availability. Acid dyestuff or electrolyte is encapsulated into lecithin. It is studied a retardation effect of capsulated material to kinetic properties of dyeing and finishing appearance this textile dyed. For encapsulation process it is used spray drying method or encapsulating in solution. Encapsulation in solution it is younger experimental method than spray drying technique. Conclusions for analysis and efficiency of encapsulation are looking for this younger method of encapsulation.

Introduction

Encapsulation method is core-shell technique, which helps to influence the transformation of active materials in time at the place. This physic-chemical method of encapsulation is good known and the results are evaluated by normal analytical method. With various technological processes of encapsulation is used in food industry (antioxidants, colorants)[1], pharmaceutical industry and agriculture (fertilizer). Microcapsules have found numerous applications in various branches of textile industry too. For example: fire retardants, textile with sunscreens and/or antioxidants, phase change materials (PCMs), textiles with thermochromic and polychromic properties.[2]

Polyamide 66 is dyed by encapsulated dyes due to Barry dyeing which is typical for chemical yarns, specifically Polyamide. Acid dyes which are important dyestuff for polyamide textiles are encapsulated to soy lecithin (also electrolytes) separately. This new capsules are applied to dyeing bath at the beginning of dyeing.

The term microcapsule is used to describe particles with diameters between 1 and 1000 μm . Particles smaller than 1 μm are called nanoparticles; particles greater than 1000 μm can be called microgranules or macrocapsules.[3]

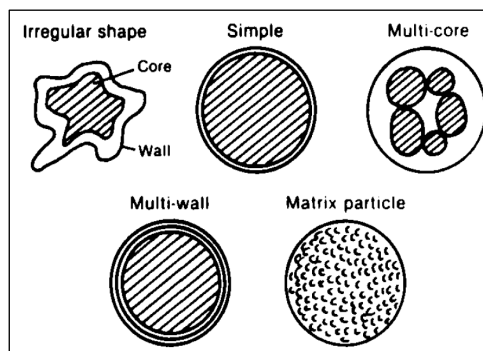


Figure 1. Types of microcapsules [4]

This particle has got a specific structure – active ingredient and coating layer, Fig. 1. An active ingredient is the substance that may be in a liquid or solid form. It also refers to the core contents, internal phases, encapsulations, payloads or fillers. A polymer coating that surrounds the active ingredients which may also be called the wall, shell, external phase, membrane or matrix.[5]

Core and shell have to get a specific affinity between both. In this time it is known a lot of materials that could be the shell material.[6] For this possibilities encapsulation in this case is carried out liposome system, concretely soya lecithin. Lecithin is available, non-toxic, low cost, in the waste water lecithin is not problematic.

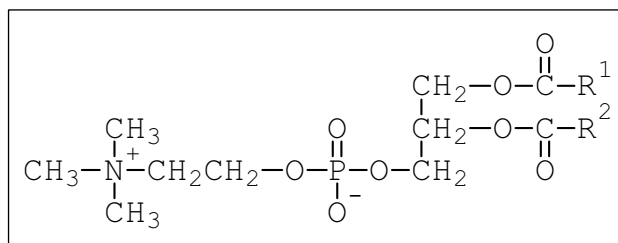


Figure 2 Fosfatidylcholin [7]

The main substance is fosfatidylcholine. It is 3-*sn*-fosfatidylcholin, Fig. 2. Commonly it's so called phospholipid. Phospholipids are ionic amphiphiles. Due to the amphiphilic character they function well as emulsifying and dispersing agents. When they are mixed with water, they aggregate or self-assemble into well organized and defined structures, and bilayers.[8] Into this prepared liposomes it could be encapsulated acid dyestuff or electrolyte. High rotation of mixing or sonification has positive influence to moving liposome bilayers. It exist two possibilities encapsulation of acid dyes. First it is spray drying method, Fig. 3 with comment schema.

- 1- Air inlet
- 2- Electric heater
- 3- Concentric inlet of the hot air around the spray nozzle
- 4- Spray cylinder
- 5- Cyclone to separate particles from gas stream
- 6- Product collection vessel
- 7- Outlet filter
- 8- Aspirator to pump air

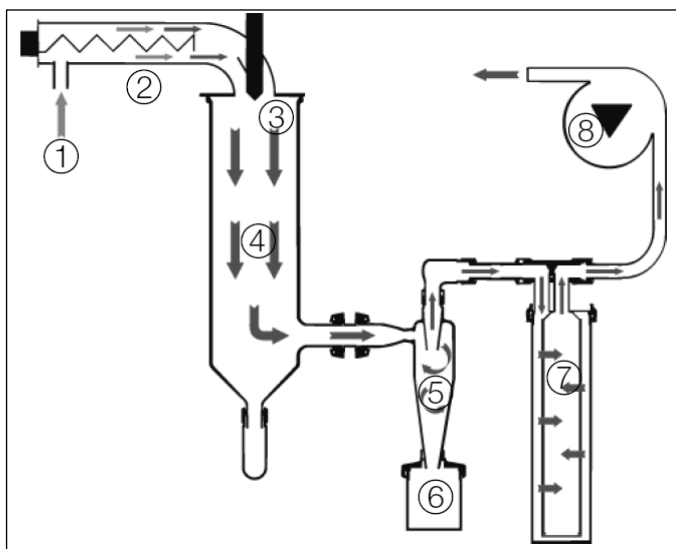


Figure 3 Scheme: spray drying machine [9]

From diluted aqueous solutions is the mixture of dissolved lecithin, other substances and dyestuff dosed by pneumatic pump into area with hot air. Temperature of the chamber is 150 °C. In this step the solvent evaporate and material is dried to powder form. Liposomes fall down in spray cylinder on the flow of hot air to product collection vessel. The rest of dried particles fly to outlet filter.

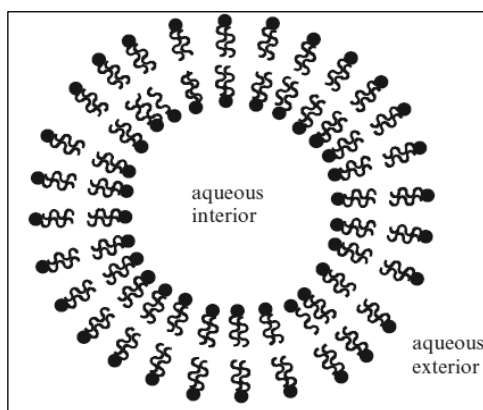


Figure 4 Structure of liposome [10]

The other possibility is encapsulation in water. Lecithin and dyestuff are dissolved separately also. These two solutions are mixed very slowly. The solution of lecithin makes a hydrogel. Hydrogel consist of elastic networks that can uptake as much as 90 – 99% w/w of water in their

interstitial space. The reticular system crashed down. It is reason for formation coacervates that absorb the dissolved particles dyestuffs.[11] It is a question how much this method is effective compare with spray is drying method. It could be fine specific concentrations of substances when the efficiency of encapsulation textile dyestuff will be the best.

Conclusion

Encapsulation the textile dyestuffs or electrolytes has positive influence to dyeing kinetic and finishing appearance of textiles. At the beginning of dyeing process the dyestuff is retarded. The use of spray drying machine for encapsulation the textile dyestuffs is not ideal for energetics demands and for high loss the product during drying process.

For the future the encapsulation could be done in water. This method will be change with spray drying. The efficiency of encapsulation have to be higher than spray drying. On the other hand it is very difficult to analyse liposomes in solution, analyse the encapsulation. It is difficult to say something about stability in solution.

Encapsulation in water is at the beginning of my research in this time.

Literature

- [1] GIBBS, B.F., KERMASHA, S., ALLI, I. and MULLIGAN, C.N.,1999. *Encapsulation in the food industry: a review*. ENGLAND: Informa Healthcare
- [2] ŠILER-MARINKOVIĆ, S., BEZBRADICA, D. and ŠKUNDRIĆ, P., 2006. *Microencapsulation in the textile industry*.
- [3] THIES, C., 2000. Microencapsulation. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. John Wiley & Sons, Inc., .
- [4] NELSON, G. Microencapsulates in textile coloration and finishing. *Review of Progress in Coloration and Related Topics*. 1991, vol. 21, issue 1, s. 72-85. DOI: 10.1111/j.1478-4408.1991.tb00082.x.
- [5] Wane PP. Indian journal of. *Indian journal of engineering*. 2013;3(7):37-40.
- [6] WIENER, Jakub, Josef DEMBICKÝ a Eva DVOŘÁKOVÁ. *Enkapsulace v textilní technologie*. Technická Univerzita v Liberci, 2007.
- [7] UNIVERZITA PARDUBICE. *Liposom textilního pomocného prostředku, způsob jeho přípravy a přípravků jej obsahujících* [patent]. Česká Republika. 11, 300773. Uděleno 25.6.2009. Zapsáno 5.8.2009
- [8][10] WANDREY, C., BARTKOWIAK, A. and HARDING, S.E., 2010. Materials for encapsulation. *Encapsulation technologies for active food ingredients and food processing*. Springer, pp. 31-100.
- [9] B.U.C.H.I. *Operation Manual: Mini Spray Dryer B-290*. Švýcarsko, 2006.
- [11] MILICHOVSKY, M., 2010. Water - A Key Substance to Comprehension of Stimuli-Responsive Hydrated Reticular Systems. *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, 1, pp. 17-30.

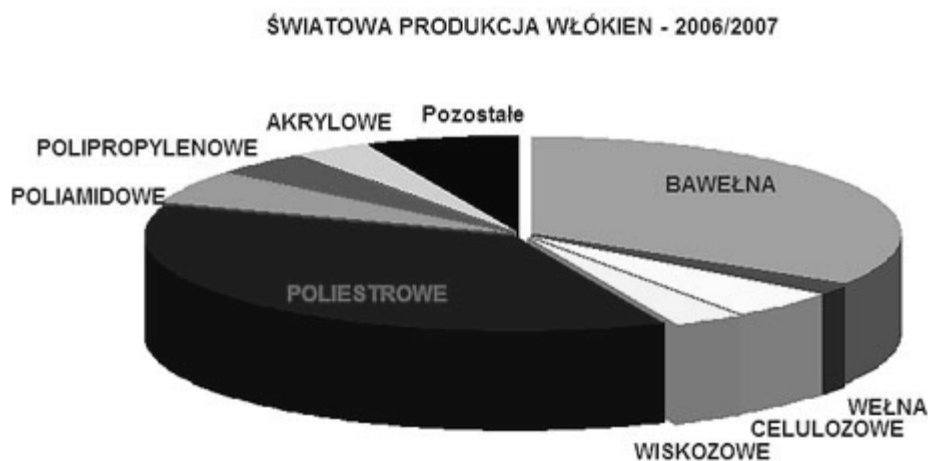
Barwienie włókien poliestrowych i ich mieszanek (także z elastanem) na bardzo ciemne kolory z gwarancją najwyż- szych odporności wybarwień na pranie

Abstract

Today's lifestyle, fashion trends, and concern for health and the environment are among the factors that have led to an ever-increasing demand for outstanding wash fastness on polyester and its blends. Launched more than 25 and 15 years ago respectively, the first two generations of "wash fast" disperse dyes had serious limitations as regards fastness, shade and/or application properties. Huntsman Textile Effects research team has now succeeded in developing an innovative range of completely novel disperse dyes based on a new, patent-pending and registered phthalimide azo chemistry. Huntsman TERASIL® WW and TERASIL® W-EL dyes are distinguished by outstanding wash fastness on polyester and its blends, even under very severe washing conditions, and they cover the full shade gamut.

Wprowadzenie

Światowa produkcja włókien rośnie w ostatnich latach średnio o 5 % rocznie osiągając poziom ponad 80 mln ton.



Spośród wszystkich włókien największy udział we wzroście produkcji miały włókna poliestrowe, których produkcja rosła w latach 2006 -2012 ca o 8%, osiągając poziom ponad 32 mln ton, jest to więcej niż światowa produkcja bawełny. Produkcja poliestru szybko wzrasta w krajach azjatyckich, maleje zaś w Europie i USA. Są one podstawowym surowcem do produkcji odzieży i bielizny damskiej i męskiej, tkanin, dzianin i włóknin dla przemysłu samochodowego,

tkanin i dzianin dekoracyjnych, obić meblowych oraz wszelkiego rodzaju tkanin i dzianin technicznych.

Włókna poliestrowe są także często stosowane w mieszankach z innymi włóknami, zarówno naturalnymi jak i syntetycznymi z najróżnorodniejszym przeznaczeniem końcowym.

Włókna poliestrowe można barwić metodami wyciągowymi, drukować, barwić metodami ciągłymi oraz w masie podczas przędzenia. W trzech pierwszych technologiach zastosowanie znajdują barwniki zawieszinowe. Barwienie w masie najczęściej odbywa się przy zastosowaniu organicznych i mineralnych pigmentów.

Dzisiejszy styl życia, trendy mody i skoncentrowaniu się na zdrowiu i środowisku są czynnikami, które powodują ciągle wzrastające zapotrzebowanie na wybitne odporności na pranie dla włókien poliestrowych i ich mieszanek.

Lansowane już dawniej (25 i 15) lat temu dwie pierwsze generacje barwników zawieszinowych o podwyższonych odpornościach na pranie “wash fast” miały poważne ograniczenia odnośnie odporności, odcienia i/lub sposobu aplikacji.

Dział rozwoju Huntsman Textile Effects (dawniej Ciba Speciality Chemicals) odniósł sukces w rozwoju innowacyjnej, całkowicie nowatorskiej grupie barwników zawieszinowych (na bazie chemii azo-ftalimidowej) opatentowanej i zarejestrowanej.

Barwniki Terasil WW[®] oraz Terasil W-EL[®] są wybitne pod względem odporności wybarwień na pranie poliestru i jego mieszanek nawet przy wysokich wymaganiach obejmując pełną gamę kolorów.

Gwałtowny wzrost wymagań wyższych odporności wybarwień na pranie w różnych kolorach na wyrobach z poliestru i jego mieszankach wynika z wielu czynników, mianowicie:

- więcej wielokolorowej odzieży sportowej, rekreacyjnej a nawet roboczej w kontrastowych kolorach. Ten kontrast wyraźnie podnosi ryzyko „krwawienia” kolorów z jednego na drugi (towarzyszący),
- rosnąca popularność poliestrowych mikrowłókien, zarówno stosowanych na odzież jak również na tkaniny meblowe. Aby osiągnąć wymaganą głębię koloru mikrowłókna wymagają trzy do pięciu razy więcej barwnika niż konwencjonalne włókna poliestrowe. To wyjaśnia uzyskiwanie gorszych odporności na pranie (więcej barwnika na powierzchni – większe „krwawienie”),
- używanie środków pomocniczych do wykończeń i zmiękczaczy, które znacząco pogarszają odporności wybarwień barwnikami zawieszinowymi,
- popularność mieszanek poliestru/bawełna. Barwniki zawieszinowe mają tendencję do silnego brudzenia bawełny podczas barwienia i mocno „krwawią” podczas prania,

- wzrost popularności mieszanek poliestru/elastan (np. Lycra). Silna absorpcja barwników zawieszinowych przez włókna elastomerowe podczas procesu barwienia powoduje wyraźne „krwawienie” podczas kolejnego prania odzieży,
- wzrost świadomości części domów mody dotyczący szczególnie odporności na pranie barwionych włókien poliestrowych z ich wysoką wrażliwością na małą różnicę temperatur prania w zakresie 30-60° C. Aby uniknąć reklamacji, domy mody skłaniają się do wyższych wymagań dla standardowych odporności,
- zaniepokojenie wynikające z potencjalnego ryzyka zdrowotnego związanego z gorszymi odpornościami na pranie łącznie z tendencją do noszenia bezpośrednio na ciele odzieży z czystego poliestru i jego mieszanek przy ciele a także powinowactwo barwników zawieszinowych do tkanki tłuszczowej.

Wyniki zależą w dużym stopniu od rodzaju włókien:

Substrat

100% PES

PES microfiber

PES/CO



Disperse Red 167.1
ISO 105-C06, C2S,
60°C/140°F

Taki sam kolor (moc)
i warunki wykańczania

Rys 1. pokazuje jak mogą się różnić odporności wybarwień na pranie w zależności od barwionego substratu.

Różne definicje „dobrych” odporności na pranie

Słabe odporności na pranie są zwykle spowodowane przez obecność na powierzchni włókna poliestrowego resztek barwnika, które pozostały po czyszczeniu redukcyjnym stosowanym po barwieniu i praniu, lub co jest bardziej prawdopodobne, że cząsteczki barwnika migrują z powrotem na powierzchnie włókna podczas koniecznej obróbki termicznej po procesie barwienia (apretury uszlachetniające, suszenie, dogrzewanie itp.).

Wyniki odporności na pranie są w dużym stopniu uzależnione od wybranych warunków testu. Z tego powodu zaleca się, by w jakichkolwiek dyskusjach na temat odporności wybarwień, wstępnie uzgodnić warunki testu i ustalić jak będzie się miała rzeczywistość do przyjętych założeń, co pozwoli przewidzieć potencjalny problem.

Niżej przytoczone warunki prowadzenia testów odporności na pranie mają ogromny wpływ na rezultaty odporności wybarwień, mianowicie:

Temperatura kąpeli piorącej.

Większość barwników zawieszinowych osadza się na powierzchni włókien poliestrowych i tylko nieznacznie brudzi bezbarwny materiał towarzyszący tak długo jak temperatura kąpeli pozostaje w granicach 40°C. Nieznaczny wzrost temperatury tylko 5 - 10°C jest już wystarczający, aby pogorszyć odporności wybarwień, szczególnie w testach wymagających mechanicznych operacji; jak w AATC 61, 2A 49°C. „Krwawienie” jest tym bardziej wyraźne im bardziej wzrasta temperatura 15-20°C;



Rys 2. pokazuje jak pogarszają się odporności wybarwień w zależności od temperatury prowadzenia testu i tkaniny towarzyszącej (taśma wielowłókienna).

Rodzaj tkaniny towarzyszącej.

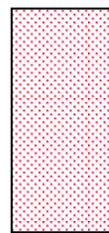
Na ocenę parametrów odpornościowych ma także wpływ obecnie stosowana metodyka pomiaru odporności na pranie – powszechnie stosowanie taśmy zawierającej wiele różnych rodzajów włókien (poliamid, poliestr, włókno octanowe, bawełna, poliakrylonitryl i wełna). Włókna poliamidowe i 2,5 octanowe są tymi które w pierwszej kolejności absorbują niezwiązane barwniki zawieszinowe. W starej metodzie badania odporności wymaga się użycia tylko poliestru i bawełny jako włókien towarzyszących; te włókna znacznie mniej przysparzają kłopotów i często nie stanowią potencjalnego problemu, oprócz prania w bardzo wysokiej temperaturze (powyżej 70°C) np. gdy stosuje się test na ubrania robocze.

Względne ilości towarzyszącej tkaniny testowej do towaru barwionego.

Niektóre testy odporności na pranie np. stosowane dla ubrań roboczych, precyzują ilość zabarwionego testowanego towaru do bezbarwnej tkaniny towarzyszącej w relacji 50:1. W starym teście próbka towarzysząca miała rozmiary 10 na 4 cm, teraz stosując taśmę wielowłókienną rozmiar próbki towarzyszącej tkaniny poliamidowej wynosi 1,5 na 4 cm. Powoduje to wizualnie znacznie większe zafarbowanie i obniżenie ocen.



Stary standardowy test
towarzyszająca tkanina poliamidowa
(10X4 cm)



Próbka towarzyszącej tkaniny
poliamidowej w taśmie multi-fiber
(1,5 X 4 cm)

Barwniki „o podwyższonych odpornościach na pranie” („WASH FAST DYES”) pierwszej generacji

Pierwsza generacja barwników „wash fast” to np. C.I. Disperse Red 311 lub C.I. Disperse Blue 284 powstała około 25 lat temu. Odporności wybarwień na pranie tymi barwnikami są z pewnością wyższe niż przy użyciu klasycznych produktów (takich jak C.I. Disperse Red 167), ale i tak mają znaczne ograniczenia.

Dobre wskaźniki odporności na pranie nie mogą zostać osiągnięte, gdy wystąpią następujące czynniki:

- ekstremalny test prania np. AATCC 61, 2A i lub,
- krytyczny substrat lub mieszanka (np. poliestr/bawełna, poliestr/mikrowłókno, poliestr/elastan.....) i / lub, bardzo ciemny kolor.

Druga generacja barwników „o podwyższonych odpornościach na pranie” – „wash fast” naprawdę zasługuje na swoją nazwę. Bardzo czysta „brylantowa” dibenzodifuranonowa czerwien pozwala uzyskać wybitne rezultaty odporności na pranie, nawet w bardzo niekorzystnych warunkach.

Niestety pierwszy barwnik z tej grupy C.I. Disperse Red 356 miał raczej słabe właściwości barwiarne, szczególnie kiepską powtarzalność koloru i bardzo dużą wrażliwość na wahania temperatury barwienia, a także trudności w uzyskiwaniu ciemnych kolorów. Barwniki te zostały wyparte kilka lat później przez udoskonalone czerwienie dibenzodifuranonowe, które wykazywały już bardzo dobre właściwości farbiarskie.

Jednakże dwie główne wady pozostały:

- na bazie chemii dibenzodifuranonu można produkować tylko czerwienie, pozostałe kolory są nieosiągalne,

- koszty barwiarские są bardzo wysokie co jest szczególnie niefortunne od kiedy wysokie odporności wybarwień na pranie są potrzebne głównie w ciemnych kolorach, których uzyskanie wymagają znacznych ilości barwników.

W 1990 roku zostały wylansowane barwniki TERASIL® W (wash fast). Funkcjonalna paleta barwników zawieszinowych składała się, oprócz czerwieni na bazie dibenzodifuranonu drugiej generacji (TERASIL® Red WW-BFS 200%) z kilku opatentowanych, ulepszonych barwników „wash fast” pierwszej generacji tj. TERASIL® Red W-4BS, TERASIL® Red W-RS, TERASIL® Navy W-RS i TERASIL® Black W-NS.

Koszty kolorystyczne (recepturowania) wszystkich nowych, ulepszonych barwników pierwszej generacji nie przekraczają kosztów tych starszych, a wykazują znacznie lepsze odporności wybarwień na pranie niż te pionierskie C.I. Disperse Blue 284 i C.I. Disperse Red 311.

<u>Temperature</u>	CA	CO	PA	PES	PAN	WO
ISO 105C06 A2S, 40°C						
AATCC 61, 2A, 49°C						
ISO 105C06 C2S, 60°C						
ISO 105C06 E2S, 95°C						

Rys 3. ilustruje wpływ temperatury testu na wyniki barwników „wash fast” pierwszej generacji (C.I. Disperse Blue 284).

Bardzo często wyniki najgorsze są w temperaturze ca. 50°C (test AATCC 61 2A). Przy tej temperaturze barwniki „wash fast” pierwszej generacji są usunięte z powierzchni wybarwionych włókien i przeniesione do kąpieli piorącej, jednakże ich hydroliza alkaliczna jest niewystarczająca.

Jednak w trudniejszych warunkach, nawet te ulepszone barwniki „wash fast” pierwszej generacji spełniają tylko niektóre wymagania rynku.

Nasuwa się pytanie czego tak naprawdę oczekuje rynek:

- asortymentu barwników zawieszinowych w rozsądnych cenach,
- palety pokrywającej cały wachlarz kolorów (nie tylko czerwienie jak dibenzodifuranony)
- z wyróżniającymi się odpornościami na pranie, także tymi o najbardziej surowych wymaganiach na wszystkich typach włókien poliestrowych i ich mieszankach wg. normy AATCC 61, 2A

Dział Badawczo-Rozwojowy firmy Ciba Speciality Chemicals, obecnie Huntsman Textile Effects, jako pierwszy opracował i wdrożył nową rodzinę zawieszinowych barwników azoftalimidowych, które spełniły wszystkie te oczekiwania.

Obecnie nowa paleta opatentowanych i zarejestrowanych barwników zawieszinowych TERASIL® WW jest wdrażana na całym świecie.

PALETA BARWNIKÓW TERASIL® WW - NOWY STANDARD

Barwniki te są bardzo popularne w USA i coraz częściej stosowane na całym świecie, a zwłaszcza przez wszystkie farbiarnie eksportujące do USA ponieważ spełniają bardzo surowy test na pranie AATCC 61, 2A (jest on nieco mniej wymagający niż ISO 60°C/140°F oraz M&S 60°C/140°F, które są często wymagane dla poliestru eksportowanego do Europy).

TERASIL Blue WW-2GS i Violet WW-2RS: odporności na pranie AATCC 61, 2A, 49°C/120°F

	CA	CO	PA	PES	PAN	WO
TERASIL Blue WW-2GS						
Disperse Blue XF						
TERASIL Blue W-BLS						
C.I. DBL 56						
TERASIL Violet WW-2RS						

TERASIL Red WW-3BS

TERASIL Red WW-BFS 200%

C.I. Disperse Red 356

C.I. Disperse Red 343

	CA	CO	PA	PES	PAN	WO
TERASIL Red WW-3BS						
TERASIL Red WW-BFS 200%						
C.I. Disperse Red 356						
C.I. Disperse Red 343						

Rys 5. pokazuje porównanie odporności na pranie nowych barwników TERASIL® WW z barwnikami „wash fast” pierwszej generacji testowanych według normy AATCC 61, 2A na tkaninie PES/CO wybarwionej w ciemnym kolorze.

Paleta składa się obecnie z dziewięciu barwników i będzie dalej sukcesywnie powiększana.

Są to :

- TERASIL® Red WW-DS,
- TERASIL® Red WW-FS,
- TERASIL® Fire Red WW-GS,

- TERASIL[®] Red WW-BFS 200%,
- TERASIL[®] Red WW-CBS,
- TERASIL[®] Red WW-3BS,
- TERASIL[®] Blue WW-2GS,
- TERASIL[®] Violet WW-2RS,
- TERASIL[®] Navy WW-GSN,
- TERASIL[®] Black WW-KSN,

Podczas gdy główną przyczyną do lansowania nowego asortymentu TERASIL[®] WW są wyróżniające się ich właściwości na pranie, pot i wodę oraz znakomite odporności na termostabilizację, to jednocześnie te barwniki nie mają kilku innych wad starszego asortymentu „wash fast”. Na przykład znika problem odtwarzalności i powtarzalności kolorów powodowany ograniczonymi odpornościami na redukcję starszych barwników „wash fast” takich jak błękity, granaty, czernie czy też czerwienie o niebieskim odcieniu. Odpada też problem związany z wrażliwością na zmiany pH większości barwników „wash fast” zwłaszcza rubinów i czerwieni. Dodatkową zaletą barwników TERASIL[®] WW jest znakomite rezerwowanie włókien celulozowych we wszystkich metodach aplikacji.

Wszystkie te zalety pozwalają nie tylko na barwienie wyrobów z włókien poliestrowych z gwarancją najwyższych odporności na czynniki mokre, ale jednocześnie umożliwiają barwienie mieszanek poliestru/bawełna z gwarancją znakomitych odporności, a także znacznie efektywniej i ekonomiczniej.

BARWIENIE MIESZANEK POLIESTER/CELULOZA - PEŁNA PALETA KOLORÓW, EKONOMICZNIE I Z DOBRYMI ODPORNOŚCIAMI NA PRANIE

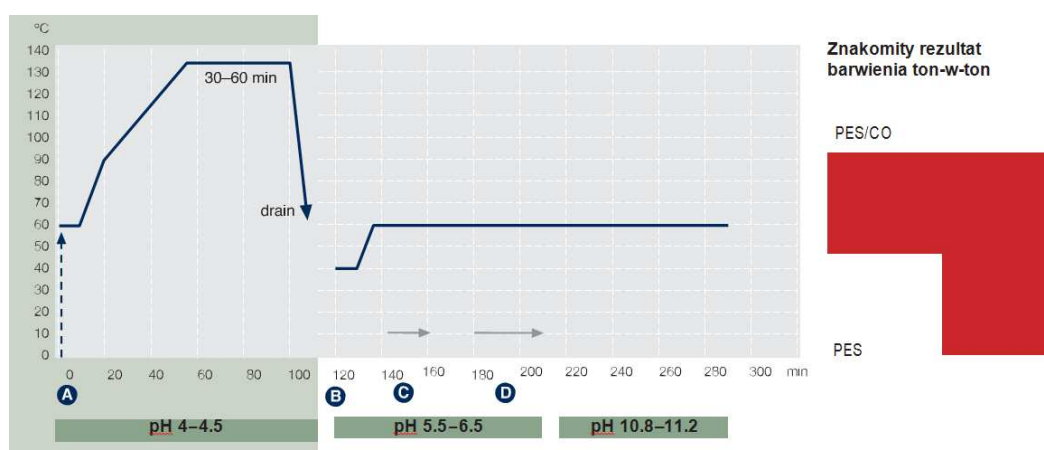
Opracowany przez firmę Huntsman Textile Effects wysokowydajny system barwienia metodami wyciągowymi mieszanek poliestru/włókna celulozowe o nazwie „FAST” jest przyjazny dla środowiska, oferuje pełną paletę kolorów a także dodatkowo wiele korzyści:

- nie jest wymagane międzyoperacyjne oczyszczanie redukcyjne, gdy stosowane są barwniki Terasil[®] WW lub Terasil[®] W-EL, co automatycznie obniża koszty i zwiększa produktywność
- krótszy proces barwienia mieszanek poliestru/włókna celulozowe, oszczędność wody, energii oraz czasu a tym samym obniżenie kosztów barwienia
- znakomita odtwarzalność i powtarzalność kolorów co pozwala na barwienie praktycznie bez poprawek, terminową realizację zamówień i dużą satysfakcję odbiorców

- duży wybór barwników reaktywnych do barwienia włókien celulozowych; z palet Novacron[®] FN, Novacron[®] S, Novacron[®] LS oraz Avitera[®] SE, co gwarantuje najwyższą elastyczność w zakresie odporności wybarwień, głębokości kolorów i rodzajów włókien
- szeroka, pełna paleta kolorów co umożliwia odtworzenie wszystkich kolorów według życzeń klientów
- spełnienie wysokich wymagań odporności wybarwień na pranie; ISO C2S 60°C oraz AATCC 2A 49°C nawet w bardzo ciemnych kolorach jak czernie, bordowe i granaty. Nawet gdy w wyrobie jest bardzo wysoka zawartość poliestru.

Proces **FN-FAST** to najlepszy wybór aby osiągnąć wysokie odporności na pranie oraz znakomitą powtarzalność. Gwarancja najwyższych odporności wybarwień na pranie jakie mogą zostać osiągnięte przy zastosowaniu barwników zawieszinowe/reaktywne.

W pierwszym etapie barwi się składnik poliestrowy barwnikami Terasil[®] WW w temperaturze 130 - 135°C przez maksimum 60 minut. Spust kąpeli i dalej bez międzyoperacyjnego oczyszczania redukcyjnego barwi się składnik celulozowy.



Przykładowa receptura na kolor czerwony, tkanina PES/CO 67/33 bielona:

A. Składnik poliestrowy:

- 0,22% Terasil[®] Yellow W-6GS,
- 0,52% Terasil[®] Red WW-FS,
- 0,68% Terasil[®] Red WW-CBS.

B. X g/l Sól glauberska*, środki pomocnicze

C. Składnik bawełniany:

- 0,22% Novacron[®] Yellow FN-2R,
- 0,65% Novacron[®] Brilliant Red FN-3GL,

0,14% Novacron[®] Red FN-R-01.

D. Y g/l soda amoniakalna*,

Z g/l ług sodowy 36°Bé.

Uwaga: - * odpowiednie informacje dotyczące zalecanych ilości soli glauberskiej, sody amoniakalnej oraz ługu sodowego są podane w katalogu barwników Novacron FN.

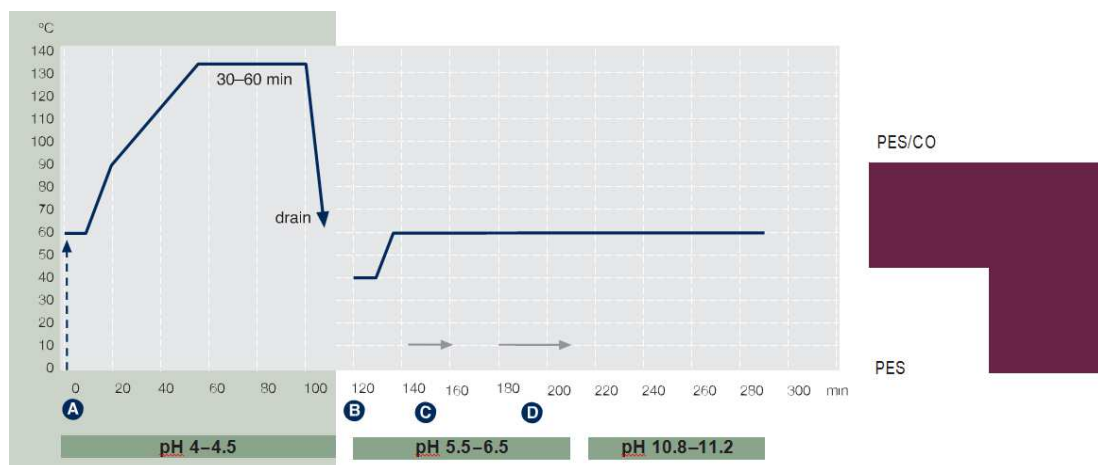
Znakomity poziom odporności na pranie ilustruje rysunek poniżej:



Metoda **S-FAST** to najlepszy wybór na ciemne kolory.

Gwarancja wysokich odporności na pranie dla ekonomicznych bardzo ciemnych kolorów łącznie z ciemnymi czerwieniami, bordo, brązami, bardzo ciemnych granatowych oraz głębokich czerni.

Etap pierwszy to barwienie składnika poliestrowego barwnikami Terasil[®] WW w temperaturze 130 - 135°C przez maksimum 60 minut. Następnie spust kąpieli i dobarwianie składnika bawełnianego barwnikami Novacron[®] S, bez międzyoperacyjnego oczyszczania redukcyjnego.



Przykładowa receptura na kolor bordowy, tkanina PES/CO 67/33 bielona.

A. Składnik poliestrowy:

0,22% Terasil[®] Yellow W-6GS

1,00% Terasil[®] Red WW-3BS

0,60% Terasil® Violet WW-2RS

0,03% Terasil® Blue BGE-01 200%

B. X g/l Sól glauberska*, środki pomocnicze

C. Składnik bawełniany:

0,15 % Novacron® Yellow S-3R

1,00% Novacron® Deep Cherry S-D

0,15% Novacron® Dark Blue S-GL

D. Y g/l soda amoniakalna*

Z g/l ług sodowy*

***Uwaga:** - * odpowiednie informacje dotyczące zalecanych ilości soli glauberskiej, sody amoniakalnej oraz ługu sodowego podane są w katalogu barwników Novacron® S.*

Znakomite odporności na pranie ilustruje rysunek poniżej

Pranie C2S 60 °C ISO-C06



Po barwieniu towar opierany jest według standardowego procesu:

1. Płukanie zimne, 10 min (dwa razy gdy bardzo ciemny kolor)
2. Neutralizacja w 50°C, 10 min, pH 5,5 – 6,0
3. Pranie w 95°C, 10 min z 1g/l Eriopon® R (dwa razy dla ciemnych kolorów)
4. Pranie w 70°C, 10 min z 1g/l Eriopon® OS (dla średnich i ciemnych kolorów)
5. Płukanie zimne

Ekonomiczny i wydajny system barwienia mieszanek poliestr/włókna celulozowe metodą ciągłą **PES/CEL-FAST**. Podobnie jak w metodach okresowych barwienie metodą ciągłą **PES/CEL-FAST** posiada wiele zalet:

- znaczne obniżenie kosztów produkcji (nawet do 50%) poprzez zwiększenie wydajności. Międzyoperacyjne czyszczenie redukcyjne nie jest niezbędne.
- oszczędność wody, energii oraz zużycie środków chemicznych,

- znakomite rezerwowanie bawełny (łatwość usunięcia barwników zawieszinowych Terasil® WW w zwykłym procesie prania i płukania) gwarantuje najwyższy poziom odporności wybarwień nawet w najciemniejszych kolorach
- bardzo dobra powtarzalność kolorów dzięki niskiej wrażliwości barwników Terasil® WW na wahania temperatury w czasie thermosolowania.

Porównanie pomiędzy konwencjonalną metodą barwienia mieszanek poliester/włókna celulozowe a metodą PES/CEL-FAST.

Konwencjonalna metoda barwienia mieszanek PES/CEL składa się z 2 etapów:

- barwienie składnika poliestrowego barwnikami zawieszinowymi metodą pad-dry-thermosol a następnie obróbka redukcyjna w procesie pad-steam, aby uzyskać wymagany poziom odporności



- dobarwianie składnika bawełnianego barwnikami reaktywnymi w procesie pad-dry-pad-steam-dry.



Metoda barwienia mieszanek poliester/włókna celulozowe PES/CEL-FAST barwnikami Terasil® WW i Novacron® C/NC/S jest procesem prowadzonym w jednym etapie; pad-dry-thermosol (napawanie kąpielą składającą się z barwników zawieszinowych i reaktywnych oraz niezbędnych środków pomocniczych) -pad-steam (napawanie kąpielą zawierającą sól i ług sodowy) bez międzyoperacyjnego opierania redukcyjnego.



Ilustracje poniżej pokazują rezerwowanie bawełny w metodzie PES/CEL-FAST przez barwniki Terasil® WW w porównaniu do pierwszej generacji barwników „wash fast” i barwników konwencjonalnych. Proces PES/CEL-FAST przeprowadzono bez udziału barwników reaktywnych.



Także poziom odporności wybarwień na pranie osiągnięty w procesie PES/CEL-FAST z barwnikami Terasil® WW znacznie przewyższa odporności wybarwień uzyskiwane konwencjonalnymi barwnikami zawiesinowymi.

Odporności na pranie MARKS & SPENCER 60°C bez termicznej obróbki po barwieniu

PES/CEL-FAST							CA	CO	PA	PES	PAN	WO
	CA	CO	PA	PES	PAN	WO	CA	CO	PA	PES	PAN	WO
1							5	5	5	5	5	5
2							5	5	4-5	5	5	5
3							3-4	4-5	3	4	5	5
4							5	5	4-5	5	5	5
5							5	5	4-5	4-5	5	5
6							2-3	4	2-3	3-4	4-5	4

1. Kolor bordowy barwniki Terasil® WW/Novacron® C
2. Kolor bordowy barwniki Terasil® W/Novacron® C
3. Kolor bordowy barwniki Terasil®/Novacron® C
4. Kolor czarny barwniki Terasil® WW/Novacron® C
5. Kolor czarny barwniki Terasil® W/Novacron® C
6. Kolor czarny barwniki Terasil®/Novacron® C

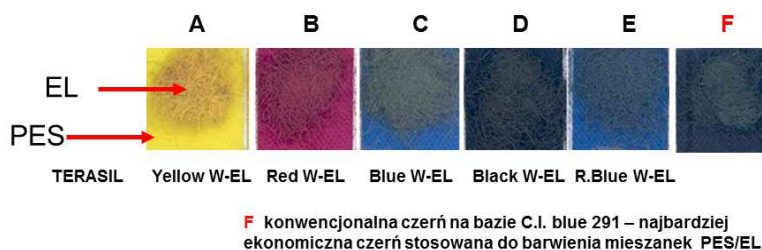
BARWIENIE MIESZANEK POLIESTER/ELASTAN NA KOLORY CIEMNE I BARDZO CIEMNE Z DOBRYMI ODPORNOŚCIAMI.

Bardzo ekonomiczne i powszechnie stosowane włókna poliestrowe coraz częściej używane są do produkcji dzianin (tkanin) elastycznych. Mieszanka ta, często ze znacznym udziałem elastanu (powyżej 10%) jest dużym wyzwaniem dla barwiarzy. Główne problemy to:

- słabe odporności wybarwień na pranie i tarcie - w bardzo wielu przypadkach nawet po obróbce redukcyjnej,
- pogarszające się odporności wybarwień po składowaniu gotowych wyrobów
- uszkodzenie włókien elastanowych, utrata elastyczności.

Pociąga to za sobą znalezienie kompromisu pomiędzy osiągnięciem zadowalających odporności a stratą elastyczności. Z jednej strony barwniki zawiesinowe wymagają wysokich temperatur dla uzyskania odpowiedniej głębi (wydajności) koloru a z drugiej strony sprężystość włókien elastanowych znacznie spada w temperaturach powyżej 115°C.

Inną trudnością jaka występuje przy barwieniu tych mieszanek jest fakt że praktycznie wszystkie barwniki zawiesinowe (bez wyjątku) mocno brudzą włókna elastanowe i mają bardzo niskie odporności na mokro.



Rys. 6. ilustruje silne zabrudzenie włókien elastanowych w mieszance PES/EL (bez obróbki redukcyjnej) nawet gdy są to barwniki Terasil® W-EL

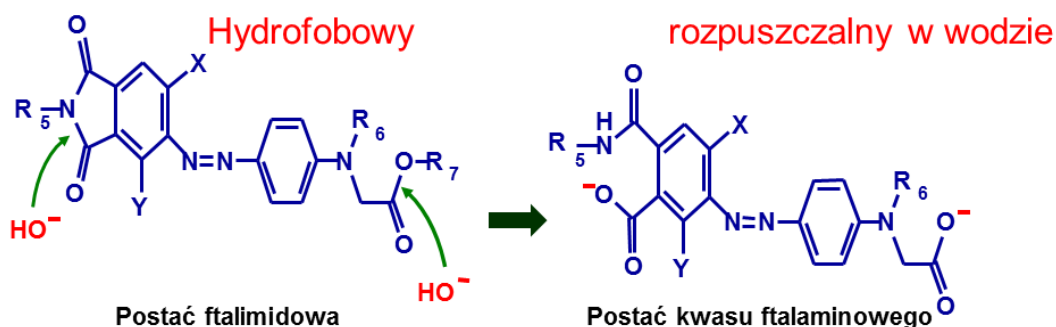
Jedyną drogą aby poprawić odporności jest stosowanie barwników zawiesinowych o następujących właściwościach:

- wysokie odporności na poliestrze,
- wysoka wydajność kolorystyczna barwnika przy barwieniu poliestru w niższych temperaturach,
- łatwe zniszczenie barwnika w obróbce redukcyjnego oczyszczania.

Istotne jest aby zachować właściwości materiału i spełnić wymagania odbiorców odnośnie intensywności koloru i poziomu odporności wybarwień.

Firma Huntsman Textile Effects znalazła rozwiązanie – barwniki Terasil® W-EL.

Barwniki te podobnie jak barwniki zawieszinowe Terasil® WW posiadają opatentowany ulegający hydrolizie chromofor azoftalimidowy



Chromofor ten ulega modyfikacji w środowisku alkalicznym (w trakcie parowania lub prania) do postaci barwnika anionowego (postać kwasu ftalaminowego) rozpuszczalnego w wodzie i nie brudzi włókien poliestrowych, poliamidowych i octanowych.

Mimo że barwniki Terasil® WW/W-EL posiadają znakomite odporności wybarwień na pranie nawet bez obróbki redukcyjnej, to przy mieszankach PES/EL obróbka ta ma istotne znaczenie.

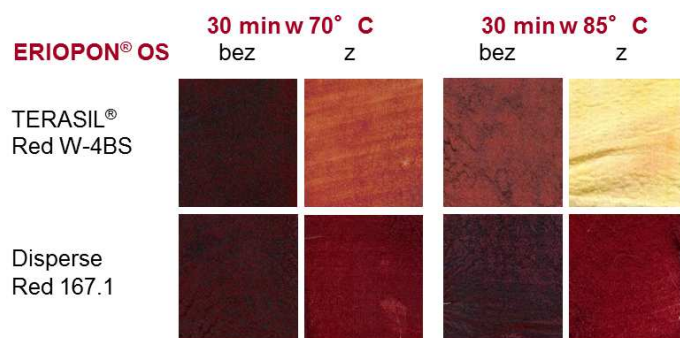


Rys 7. Zafarbowanie białych elementów koszuli po praniu użytkowym. Porównanie klasycznego barwnika zawieszinowego do Terasil® Blue W-EL.

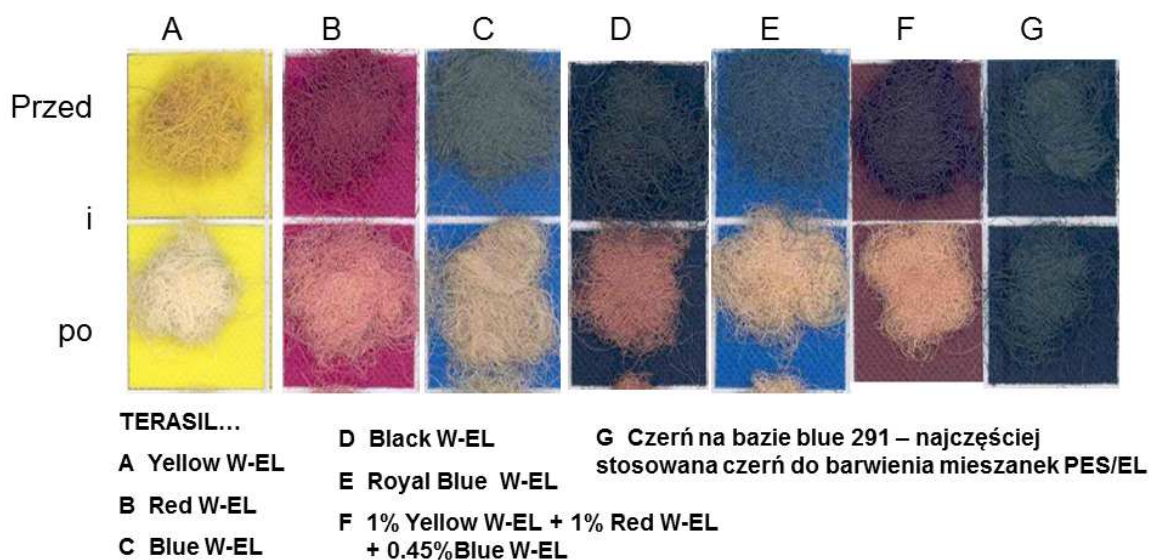
Usunięcie barwników zawieszinowych z włókien elastanowych prowadzi się poprzez oczyszczanie redukcyjne przez 30 minut w temperaturze 85°C za pomocą:

- 4 – 8 ml/l ług sodowy 36°Bé
- 2 g/l soda amoniakalna
- 4 – 6 g/l hydrosulfit skonc. lub stabilizowany hydrosulfit
- 3 g/l Eriopon® OS

Wpływ temperatury i dodatku środka wspomagającego usuwanie barwników zawieszinowych z włókien elastanowych ilustruje rysunek poniżej:



Pomimo iż silne zabrudzenie włókien elastanu występuje także po barwieniu barwnikami Terasil® W-EL, to przeprowadzenie obróbki redukcyjnej w przeciwieństwie do klasycznych barwników zawieszinowych oraz barwników zawieszinowych „wash fast” tutaj radykalnie zmienia sytuację.



Rys. 8. pokazuje zabrudzenie włókien elastanowych barwnikami zawieszinowymi przed i po obróbce redukcyjnej. Widać wyraźną różnicę pomiędzy klasycznymi barwnikami zawieszinowymi a barwnikami najnowszej generacji Terasil® W-EL

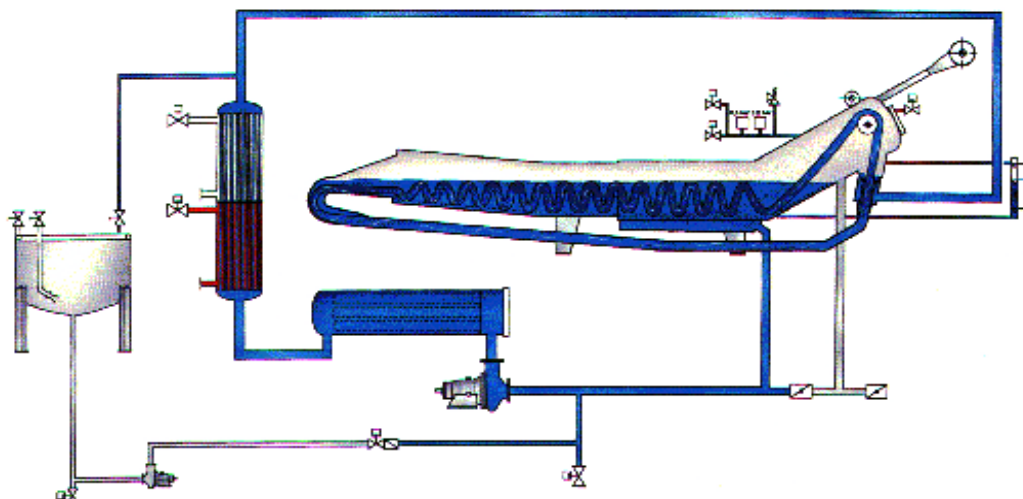
Dobrze przeprowadzony proces oczyszczania redukcyjnego pozwala uniknąć spadku odporności po dłuższym składowaniu gotowych wyrobów. Jednakże cały czas pozostaje problem uszkodzenia włókien elastanowych podczas barwienia. Przyczyną utraty elastyczności podczas barwienia mieszanek PES/EL jest zjawisko hydrostabilizacji włókien elastanowych w stanie rozciągniętym. Wyższe temperatury barwienia powodują większą hydrostabilizację elastanu a tym samym nieodwracalną utratę sprężystości.

Barwienie mieszanek poliester/włókna elastanowe jest zawsze kompromisem między temperaturą barwienia a trwałą utratą elastyczności. Zjawisko to może zostać złagodzone po-

przez prawidłowe decyzje w barwiarniach odnośnie doboru aparatów barwiarских jet dzięki czemu można uzyskać:

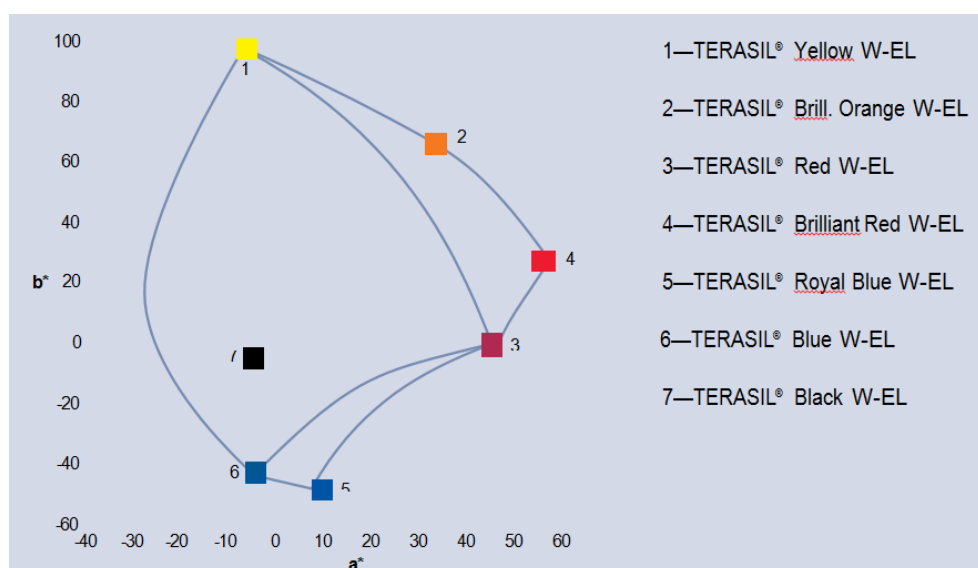
- minimalne naprężenia dzięki małej odległości pomiędzy poziomem kąpieli farbiarskiej a kołowrotkiem,
- transport materiału w całkowitym zanurzeniu,
- relatywnie wysoki moduł kąpieli.

Oznacza to najczęściej wybór barwiarki typu „softflow”

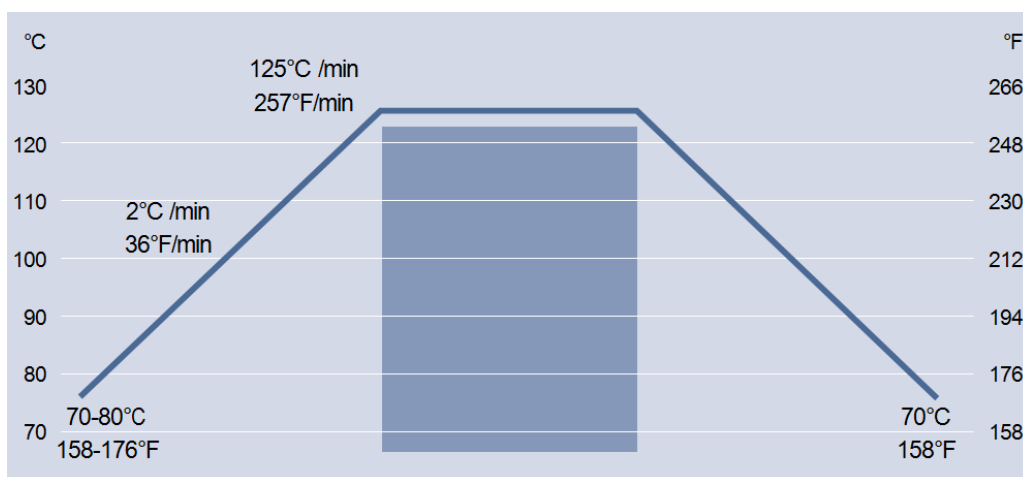


Barwniki Terasil® W-EL to jedyne rozwiązanie do barwienia tego typu mieszanek:

- charakteryzują się bardzo wysoką wydajnością podczas barwienia w temperaturze 125°C,
- stanowią atrakcyjną paletę kolorów,



- odznaczają się bezproblemowym, prostym procesem barwienia.



Przykładowa receptura:

0,5 – 1,0	g/l	Albaflow [®] UNI-01 (środek zwilżający, odpowietrzający, antypienny)
0,5 – 2,0	g/l	Univadine [®] DPL (środek dyspergujący)
1,0 – 2,0	g/l	Univadine DFM (środek przyspieszający dyfuzję barwników)
3,0	g/l	Albatex [®] AR (środek zapobiegający redukcji)
3,0	g/l	Albatex [®] AB-45 (bufor kwasotwórczy)
X	%	Terasil [®] W-EL

Grzanie kąpieli barwiarzkiej od temperatury 70°C do maksymalnej temperatury 125°C powinno być prowadzone w zależności od materiału i koloru z gradientem 0,5 -2°C/min. Utrzymanie w tej temperaturze przez 60 min. Następnie kąpiel schłodzić lub opróżnić barwiarke w temperaturze HT. Wybarwienia tymi barwnikami posiadają znakomite odporności na pranie i czynniki mokre oraz na termostabilizację. Nadają się do barwienia w 125°C. Dobre wyczerpywanie w tej temperaturze skutkuje znakomitą powtarzalnością

Barwniki Terasil[®] WW oraz Terasil[®] W-EL spełniają także wymagania Eko Tex 100 .

Bibliografia:

1. “Innovation in polyester dyeing” – Pierre Galafassi , Athanassios Tzikas;
Huntsman Textile Effects
2. “Fiber blends with elastane” – Franz Gruener, Walter Sieber; Huntsman Textile Effects
3. “PES elastane blends dyeing with Terasil[®] W-EL” – Walter Sieber; Huntsman Textile Effects
4. Materiały informacyjne firmy Huntsman Textile Effects

Anna Pinar,

Elżbieta Mielicka, Jolanta Janicka, Agnieszka Walak,

Izabela Oleksiewicz, Romualda Koźmińska, Lidia Napieralska

Instytut Włókiennictwa, Zakład Naukowy Technologii Dziewiarskich i Odzieżownictwa

Nowej generacji tekstylii z degradable surowców syntetycznych, ocena ich przydatności na wyroby medyczne z podaniem metod wykończenia

New generation of medical textiles made of degradable synthetic raw materials, assessment of its application including finishing method

Technologia materiałów dziewiarskich z zastosowaniem przędz z degradable surowców syntetycznych stanowi stosunkowo nowy obszar prac badawczych. Znane są obecnie do zastosowania klinicznego materiały dziewiarskie, które wytwarzane są techniką dziania osnowowego z klasycznych surowców syntetycznych tj. poliester, polipropylen i poliamid. Obszary ich aplikacji klinicznej obejmują przede wszystkim kardiologię, chirurgię kostną i naczyniową, ortopedię i okulistykę. Znajdują zastosowanie m.in. w leczeniu schorzeń urologicznych, ginekologicznych, blizn pooperacyjnych, kompresoterapii, jako komponenty sztucznej skóry i środki opatrunkowe.

Do znanych i obecnie stosowanych klinicznie polimerów biodegradable należą poli(α -hydroksykwas), zwłaszcza kwasów mlekowego i kwasu glikolowego i ich kopolimery z ϵ -kaprolaktonem. Polimery te stanowią więc poliestry, otrzymywane z monomerów: laktydu, glikolidu i kaprolaktonu. Do najbardziej znanych należy Poly(lactic acid) (PLA), który z uwagi na cechy biodegradable i biokompatybilne znajduje szerokie zastosowanie biomedyczne. Zależnie od kierunku przeznaczenia, ten polimer termoplastyczny może być przetwarzany w różne formy strukturalne biomateriałów, również z wykorzystaniem technologii tekstylii. Charakterystyczne właściwości niezmodyfikowanego polimeru PLA obejmują wysoką krystaliczność (ok. 40%), sztywność i długi czas degradacji, co ogranicza jego zastosowanie medyczne. W związku z tym, w kształtowaniu właściwości zależnie od kierunku przeznaczenia, kwas mlekowy poddawany jest kopolimeryzacji z innymi biodegradable monomerami. Najszersze zastosowanie w tym kierunku znalazł kwas glikolowy. Biomateriały, wytwarzane z kopolimeru glikolid - laktyd (PGLA) znajdują wzrastające zainteresowanie w obszarach medycznych. Wyroby wykonane z tych tworzyw kierowane są do zastosowania m.in. w chirurgii z przeznaczeniem na opatrunki wewnętrzne w procesie leczenia organów miękkich oraz w postaci płytek, śrub i kształtek na implanty w regeneracyjnym leczeniu ubytków kości. Badania naukowe w ocenie klinicznej kopolimeru PGLA wykazują dobrą biogodność materiału i brak negatywnych odczynów miejscowych oraz ogólnoustrojowych. Biodegradable właściwości kopolimeru zapewniają całkowitą resorpcję wyrobów przez organizm, eliminując

tym konieczność chirurgicznego ich usuwania po zakończeniu procesu leczenia oraz determinują regenerację tkanek poprawiając tym jakość leczenia pacjenta.

W pracach badawczych nad materiałami opatrunkowymi stosowanie syntetycznych polimerów degradowalnych stanowi nowy obszar działań naukowych. Do wykonania bioopatrunków medycznych wykorzystanie znajdują przede wszystkim polimery, wytwarzane na bazie chityny, surowca naturalnego o wykazanym działaniu biozgodnym i stymulującym proces gojenia ran. Modyfikacje strukturalne włókien i materiałów prowadzone są już na etapie przygotowania polimeru włóknotwórczego, gdzie do zastosowań opatrunkowych obok polimerów naturalnych wykorzystanie znajdują również syntetyczne polimery degradowalne. W obszarze technologii bioopatrunków medycznych rozpoznaje się struktury włókninowe, nanowłókninowe i piankowe. Właściwości włóknotwórcze stosowanych w medycynie degradowalnych polimerów syntetycznych oraz możliwość kształtowania cech jakościowych włókien, zarówno na etapie przygotowania polimerów jak i w procesie formowania z nich włókien, stwarzają nowe możliwości w rozwoju technologii biomateriałów tekstylnych.

W materiałach przedstawiono wyniki prac badawczych, prowadzonych w Instytucie Włókiennictwa w ramach projektu kluczowego POIG.01.03.01-00-007/08 BIOGRATEX pn. *Biodegradowalne wyroby włókniste* (2007 – 2014). Celem prac była ocena możliwości zastosowania na wyroby medyczne i higieniczne materiałów dziewiarskich, które zostały wykonane według opracowanych rozwiązań strukturalnych z degradowalnych przędz syntetycznych. Przędze wytworzono w ramach prac projektu z zastosowaniem metody ze stopu polimeru. Działania realizowane były przez Partnera projektu: Instytut Biopolimerów i Włókien Chemicznych w Łodzi (IBWCH). W materiałach przedstawiono charakterystykę wskaźników jakościowych wybranych prób przędz multifilamentowych, wykonanych z komercyjnego polimeru PLA 6201D (NatureWorks LLC), które stosowano w pracach technologicznych projektu dla materiałów wytwarzanych techniką dziania rządowego.

W ramach prezentowanej pracy przedstawiono rozwiązania strukturalne materiałów dziewiarskich oraz ich ocenę w zakresie wybranych wskaźników użytkowych, na podstawie której wykazano zasadność opracowanych rozwiązań do zastosowania materiałów na warstwę kontaktową opatrunku medycznego i higieniczne opaski opatrunkowe. Na podstawie badań metrologicznych wykazano cechy hydrofobowe materiałów dziewiarskich PLA i, dla wskazanej konstrukcji spłotu, funkcje konduktywno – dyfuzyjne w połączeniu z materiałami absorpcyjnymi, które zastosowano na wewnętrzne warstwy w konstrukcji opatrunku medycznego. Ocenę właściwości sorpcyjnych opatrunku medycznego prowadzono z zastosowaniem na warstwy zewnętrzne materiałów dziewiarskich PLA o różnych cechach strukturalnych, a na warstwy wewnętrzne materiałów włókninowych PLA i komercyjnego Medicomp włókninowego (Hartman).

Możliwość aplikacji medycznej opracowanych materiałów określono na podstawie wyników badań z oceny czystości chemicznej i badań biologicznych. W badaniach wskaźników czystości

chemicznej zaprezentowano wpływ preparacji, zastosowanych w procesie wytwarzania włókien PLA oraz metod wykończenia materiałów, na podstawie których wskazano rozwiązania dla materiałów medycznych. W badaniach biologicznych, które zostały przeprowadzone przez Partnera projektu: Akademię Medyczną im. Piastów Śląskich we Wrocławiu, wykazano możliwość zastosowania materiałów na opatrunki medyczne z uwagi na brak działania toksycznego, drażniącego i alergenego.

Przedstawione w pracy wyniki badań właściwości biodegradowalnych dla prezentowanych materiałów dziewiarskich PLA i wykonanych z ich zastosowaniem opatrunków medycznych otrzymano na podstawie pomiaru ubytku masy w okresie 24 miesięcy. Badania zostały wykonane w Laboratorium Biodegradacji przez Partnera projektu IBWCH z zastosowaniem metody w środowisku kompostowym.

W przygotowaniu pracy wykorzystano materiały publikacyjne A.Pinar, E.Mielicka, J.Janicka, A.Walak, W.Sikorska: *New Generation of Knitted Fabrics from Degradable Synthetic Yarns*, *Fibres & Textiles in Eastern Europe* 2013; 21, 5(101): 97-104.

Badania finansowane ze środków EFRR i dotacji celowej Budżetu Państwa, pozyskanych w ramach projektu "Biodegradowalne wyroby włókniste", akronimie "Biogratex" nr umowy POIG.01.03.01-00-007/08-00.



Smarszówka 5/15; 92-103 Łódź, Polska
Tel: 42 61 69 101 Fax: 42 67 92 698
e-mail: info@iw.lodz.pl
www.iw.lodz.pl

Nowej generacji tekstylia z degradable surowców syntetycznych; ocena ich przydatności na wyroby medyczne z podaniem metod wykończenia

Anna Pinar, Elżbieta Mielicka, Jolanta Janicka, Agnieszka Walak, Izabela Oleksiewicz, Romualda Koźmińska, Lidia Napieralska
Zakład Naukowy Technologii Dziewiarskich i Odzieżownictwa



Projekt kluczowy: **BIOGRATEX**
„Biodegradowalne wyroby włókniste”
PO IG.01.03.01-00-007/08



Stowarzyszenie Polskich Chemików Kolorystów
Fundacja Rozwoju Polskiej Kolorystyki

Jubileuszowe
XXX SEMINARIUM
POLSKICH CHEMIKÓW KOLORYSTÓW
Zakopane, 24 – 26.09.2014r.



INNOWACYJNA
GOSPODARKA
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



IW INSTYTUT WŁÓKIENICTWA
Textile Research Institute

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI FUNDUSZ
ROZWOJU REGIONALNEGO





Jubileuszowe
XXX SEMINARIUM
POLSKICH CHEMIKÓW KOLORYSTÓW
Zakopane, 24 – 26.09.2014r.



BIODEGRADOWALNE WYROBY WŁÓKNISTE

Data rozpoczęcia projektu 17.11.2008

Zakończenie projektu 31.12.2014

Całkowity koszt realizacji Projektu wynosi 35 962 041,39 złotych,
w tym wartość wydatków kwalifikowanych związanych z realizacją
projektu wynosi 35 579 999,82. Procentowy udział środków:
Europejski Fundusz Rozwoju Regionalnego 85%, Krajowe Środki
Publiczne 15%.

Numer umowy: POIG.01.03.01-00-007/08-00.



INNOWACYJNA
GOSPODARKA
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

IW INSTYTUT WŁÓKIENICTWA
Textile Research Institute

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI FUNDUSZ
ROZWOJU REGIONALNEGO



Jubileuszowe
XXX SEMINARIUM
POLSKICH CHEMIKÓW KOLORYSTÓW
Zakopane, 24 – 26.09.2014r.

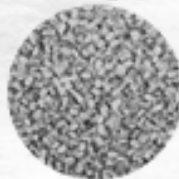
Obszar prac badawczych

Asortyment wyrobów z surowców biodegradowalnych:

- o materiały dziewiarskie – warstwa kontaktowa opatrunku medycznego
- o higieniczne opaski opatrunkowe

Rodzaj surowca:

- o Biopolimer **PLA 6201D Ingeo™** (Nature Works LLC) – licencja Cargill Dow LLC (poprzednia nazwa firmy Nature Works LLC)
 - ✓ polimer termoplastyczny z grupy poliestrów alifatycznych
 - ✓ poli(kwas mlekowy) otrzymywany metodą polikondensacji kwasu mlekowego, powstającego w wyniku fermentacji cukrów z surowców roślinnych (tj. dekstrozy ze skrobi kukurydzianej)
 - ✓ biodegradowalny i biogodny



Źródło :

<http://www.resinex.pl/produkty/natureworks-ingeo.html>

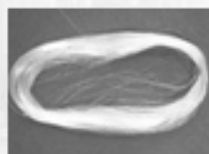


INNOWACYJNA
GOSPODARKA
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

IW INSTYTUT WŁÓKIENICTWA
Textile Research Institute

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI FUNDUSZ
ROZWOJU REGIONALNEGO





Źródło: własne

Obszar prac badawczych

Metoda formowania włókien z PLA:

- o klasyczna technika ze stopu polimeru prowadzona w etapach: przędzenie i rozciąganie włókien
- o założenia strukturalne dla przędz do zastosowania w technologii dzianin rządowych z przeznaczeniem na materiały opatrunkowe i higieniczne:
 - ✓ multifilamentowe, masa liniowa w zakresie 55 ÷ 90 dtex, liczba filamentów 12 i 24



Przędze z polimeru PLA 6201D wytworzone zostały przez Partnera projektu kluczowego Biogratex – Instytut Biopolimerów i Włókien Chemicznych (Łódź)

Parametry procesu wytwarzania włókien z polimeru PLA 6201D i charakterystyka właściwości włóknotwórczych polimeru stanowią przedmiot prac badawczych i publikacyjnych IBWCh.

Rodzaj preparacji:

- o Lurol PT - L216 firmy Goulston Techn. Inc. (USA), preparacja przeznaczona do wytwarzania ciągłych włókien PLA
- o Estesol PF 790 firmy Bozzetto Group (Włochy), preparacja przeznaczona do wytwarzania włókien PP, akredytacja Amerykańskiej Agencji ds. Żywności i Leków (FDA)



INNOWACYJNA
GOSPODARKA
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

IW INSTYTUT WŁÓKIENICTWA
Textile Research Institute

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI FUNDUSZ
ROZWOJU REGIONALNEGO



Obszar prac badawczych

Charakterystyka wskaźników jakościowych przędz z PLA 6201D

Rodzaj polimeru	Masa liniowa, dtex	Liczba filamentów, -	Wytrzymałość właściwa, cN/tex	Wydłużenie, %	Skurcz, % *
PLA 6201D	94,1	24	29,4	33,0	19,8
	49,2	12	22,3	46,2	75,6
	85,4	24	30,3	35,7	12,6
	54,9	12	28,8	33,7	15,3
	55,5	24	28,3	30,7	12,3
Poliester**	56,6	24	42,0	29,0	-

* skurcz przędz oznaczono po zanurzeniu w wodzie o temperaturze 95°C

** źródło własne: projekt Inicjatywy Eureka E! 3420 Biotextil pn. *Bioresorbowalne wyroby tekstylne z biodegradowalnych blend poliestrowych* (2005 -2007)



INNOWACYJNA
GOSPODARKA
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

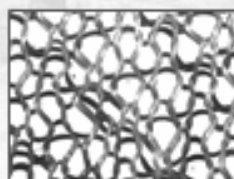
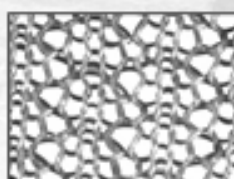
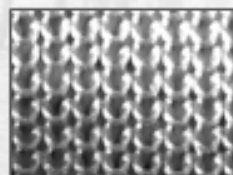
IW INSTYTUT WŁÓKIENICTWA
Textile Research Institute

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI FUNDUSZ
ROZWOJU REGIONALNEGO



Rozwiązania technologiczne dla materiałów dziewiarskich z przędz PLA

- o Rodzaj techniki dziewiarskiej: technika dziania rządowego
- o Rodzaj maszyn dziewiarskich: szydełkarki cylindryczne tzw. „małych średnic”
 - o średnicy cylindra $\varnothing 4"$ i $\varnothing 4\frac{1}{2}"$ i numeryze uiglenia 34E i 28E
- o Konstrukcje splotu dziewiarskiego:
 - ✓ lewoprawy podstawowy – opatrunki medyczne
 - ✓ jednorodna struktura – komfort sensoryczny
 - ✓ lewoprawy pochodne nabierane – higieniczne opaski opatrunkowe
 - ✓ sprężystość materiału w kierunku poprzecznym



Źródło zdjęć: A.Pinar, E.Mielicka, J.Janicka, A.Walak, W.Sikorska: *New Generation of Knitted Fabrics from Degradable Synthetic Yarns*, *Fibres & Textiles in Eastern Europe* 2013; 21, 5(101): 97-104.



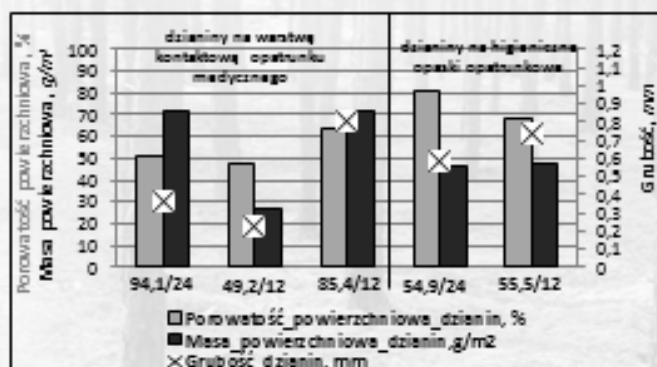
INNOWACYJNA
GOSPODARKA
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

IW INSTYTUT WŁÓKIENICTWA
Textile Research Institute

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI FUNDUSZ
ROZWOJU REGIONALNEGO



Charakterystyka podstawowych parametrów strukturalnych i masy powierzchniowej materiałów dziewiarskich z przędz PLA



Ocena materiałów:

- o niska masa powierzchniowa
- o wysoka porowatość (funkcje higieniczne)
- o grubość i masa powierzchniowa zależy od masy liniowej zastosowanych przędz PLA i stopnia wypełnienia struktury materiałów przędzą

- o PN - EN ISO 5084: 1999. *Tekstylii. Wyznaczanie grubości wyrobów włókienniczych.*
- o Procedura Badawcza IW No. 60. *Wyznaczanie wskaźnika porowatości powierzchniowej.*
- o PN - EN 29073 - 1:1994. *Tekstylii. Wyznaczanie masy powierzchniowej.*

Stan materiałów: po procesie wykończenia, 5.' kąpiel w wodzie destylowanej o temperaturze 40°C, relaksacja mokra - 48h w warunkach otoczenia (temperatura ca 25°C).



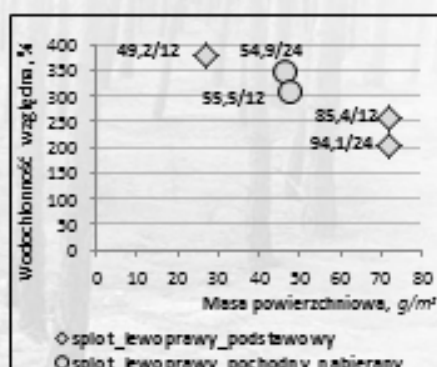
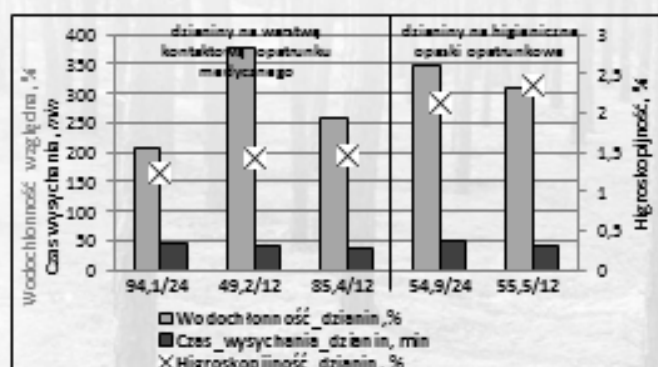
INNOWACYJNA
GOSPODARKA
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

IW INSTYTUT WŁÓKIENICTWA
Textile Research Institute

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI FUNDUSZ
ROZWOJU REGIONALNEGO



Charakterystyka właściwości sorpcyjnych materiałów dziewiarskich z przędz PLA 6201D

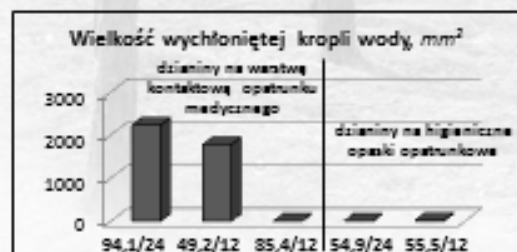
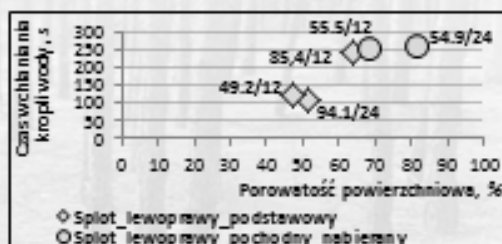
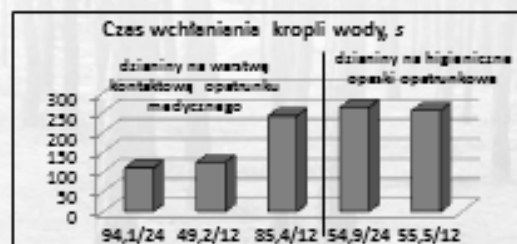


Ocena materiałów:

o właściwości hydrofobowe (podobne do materiałów poliestrowych)

- o PN – P – 04734:1972. Metody badań wyrobów włókienniczych. Wyznaczanie wodochłonności.
- o PN-P-04735:1977. Metody badań wyrobów włókienniczych. Wyznaczanie szybkości wysychania płaskich wyrobów włókienniczych.
- o PN– P – 04635:1980. Metody badań wyrobów włókienniczych. Wyznaczanie higroskopijności.

Charakterystyka powierzchniowych właściwości sorpcyjnych materiałów dziewiarskich z przędz PLA 6201D



Ocena materiałów:

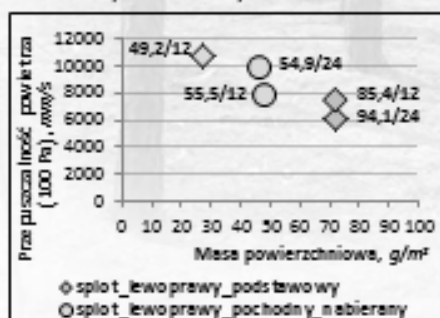
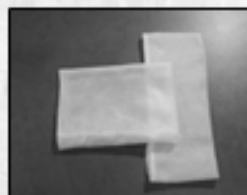
- o Właściwości hydrofobowe.
- o Dla wybranych wariantów dzianin zdolność do transportu wody – wskazanie do zastosowania na warstwę kondukcyjną – dyfuzyjną w opatrunku medycznym.
- o Powierzchniowe właściwości sorpcyjne materiałów zależą od rodzaju zastosowanych przędz i struktury materiału.

o Tegewa Drop Test. Melliand Textilberichte 68 (1987), pp. 581-583.

Prototyp konstrukcji higienicznej opaski opatrunkowej z materiałów dziewiarskich z przędz PLA 6201D

Konstrukcja opaski higienicznej :

- o zamknięta struktura dwuwarstwowa wyrobu
- o forma opaski otrzymywana jest w procesie technologicznym z zastosowaniem techniki tzw. „przekładanego mankietu” w wyrobach skarpetkowo - pończoszniczych
- o możliwość dostosowania wymiarów wyrobu do obwodu kończyn
- o max wysokość wyrobu ca 10 cm



Zalety wyrobu:

- o biodegradowalny – ekologiczny
- o wygodny w aplikacji na zaopatrzoną ranę
- o zapewnia cechy komfortu fizjologicznego
- o niska masa jednostkowa wyrobu



INNOWACYJNA
GOSPODARKA
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

IW INSTYTUT WŁÓKIENICTWA
Textile Research Institute

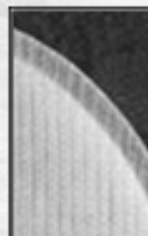
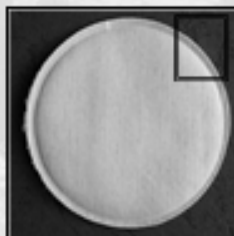
UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI FUNDUSZ
ROZWOJU REGIONALNEGO



Prototyp konstrukcji opatrunku medycznego z warstwą kontaktową z materiałów dziewiarskich z przędz PLA 6201D

Konstrukcja opatrunku medycznego :

- o Warstwy zewnętrzne: dzianina, wykonana splotem rzadkowym lewo prawym podstawowym z przędz PLA 6201 D.
- o Warstwa wewnętrzna:
 - o materiał o właściwościach absorpcyjnych
 - lub
 - o materiał o właściwościach absorpcyjnych z folią paroprzepuszczalną (ochrona przed przesiąkaniem opatrunku)



Sposób łączenia warstw opatrunku medycznego :

- o technika zgrzewania ultradźwiękowego
- o warunki: ciśnienie: 3 atm, czas: 0,4 ÷ 0,5 s
- o próby łączenia warstw opatrunku prowadzono na zgrzewarce ultradźwiękowej, stosowanej w produkcji filtrów w Spółdzielni Inwalidów „Zgoda” w Konstantynowie Łódzkim
- o wymiary opatrunku: Ø 4½ cm



INNOWACYJNA
GOSPODARKA
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

IW INSTYTUT WŁÓKIENICTWA
Textile Research Institute

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI FUNDUSZ
ROZWOJU REGIONALNEGO



Ocena właściwości sorpcyjnych opatrunku medycznego z warstwą kontaktową z materiałów dziewiarskich z przędz PLA 6201D

Rodzaj warstwy wewnętrznej w konstrukcji opatrunku medycznego – prace badawcze:

- o komercyjny Medcomp włókninowy (Hartmann) x 3
 - o masa powierzchniowa 30g/m²,
 - o skład surowcowy: 70% rayon / 30% poliester
 - o nie zawiera środków wiążących i wybielaczy optycznych
 - o struktura 4. warstwowa o wymiarach 5 x 5 cm
 - o zastosowanie medyczne: kompresy absorpcyjne
- o włókniny PLA 6201D, które stanowiły przedmiot prac badawczych Lidera projektu Biogratex – Politechniki Łódzkiej, w wariantach:
 - o igłowana i prasowana,
 - o igłowana, prasowana i powlekana folią PLA dla zapewnienia funkcji ochronnych przed przesiąkaniem opatrunku



Źródło:
<https://www.cesal.pl/sprzet-medyczny/741-medcomp-wlokninowy-n-ster-3x5-hartmann.html>



INNOWACYJNA
GOSPODARKA
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

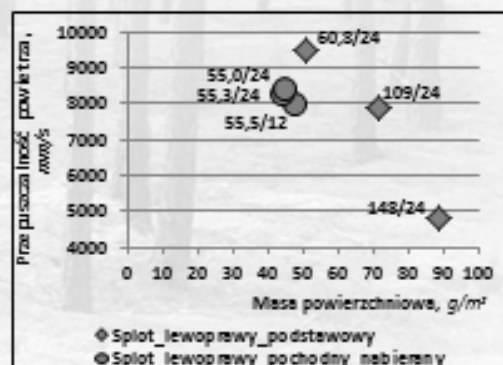
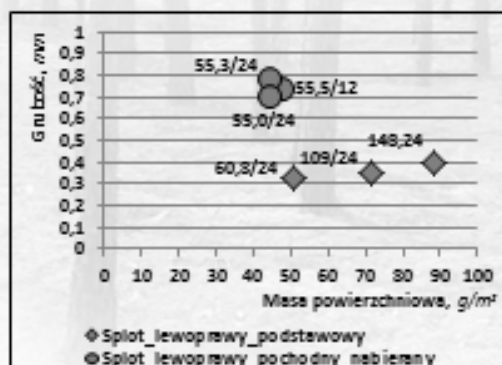
IW INSTYTUT WŁÓKIENICTWA
Textile Research Institute

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI FUNDUSZ
ROZWOJU REGIONALNEGO



Ocena właściwości sorpcyjnych opatrunku medycznego z warstwą kontaktową z materiałów dziewiarskich z przędz PLA 6201D

Charakterystyka warstw zewnętrznych opatrunku medycznego – prace badawcze:



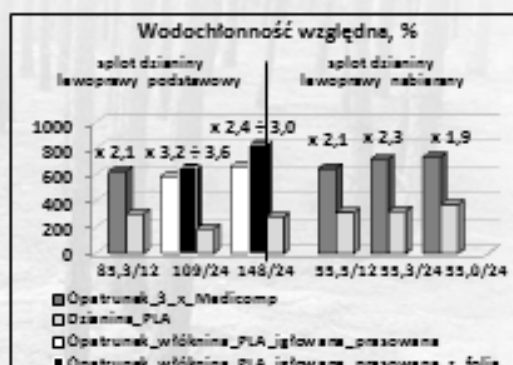
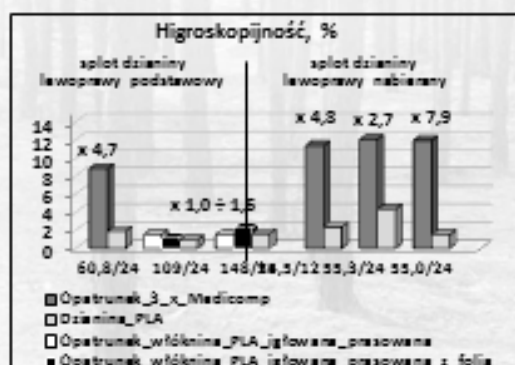
INNOWACYJNA
GOSPODARKA
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

IW INSTYTUT WŁÓKIENICTWA
Textile Research Institute

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI FUNDUSZ
ROZWOJU REGIONALNEGO



Ocena właściwości sorpcyjnych materiałów dziewiarskich z przędzy PLA 6201D w warstwie kontaktowej materiału opatrunkowego



- o próby opatrunków, w których na warstwę wewnętrzną zastosowano włókninę PLA charakteryzującą 5 ÷ 8. krotnie niższymi wartościami wskaźnika higroskopijności w odniesieniu do prób opatrunków z włókniną Medicomp – wpływ rodzaju surowca
- o próby opatrunków wykazujące funkcje absorpcyjne w ocenie wskaźnika wodochłonności względnej; (oznaczona w badaniach wodochłonność względna komercyjnej włókniny Medicomp wynosi 1055 ± 55 %, przykładowo: wodochłonność względna dla materiału bawełnianego wynosi 838%)



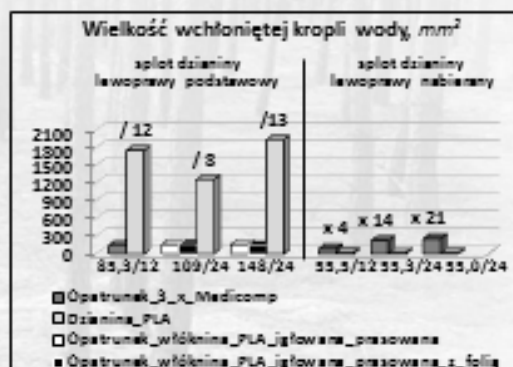
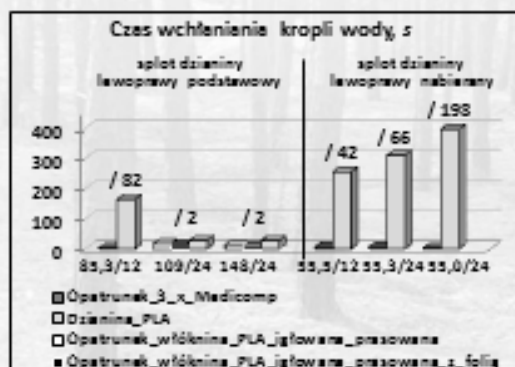
INNOWACYJNA
GOSPODARKA
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

IW INSTYTUT WŁÓKIENICTWA
Textile Research Institute

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI FUNDUSZ
ROZWOJU REGIONALNEGO



Ocena właściwości sorpcyjnych materiałów dziewiarskich z przędzy PLA 6201D w warstwie kontaktowej materiału opatrunkowego



- o próby opatrunków z włókniną Medicomp: czas wchłaniania kropli wody: 2 ÷ 6 s
- o próby opatrunków z włókniną PLA: czas wchłaniania kropli wody: 13 ÷ 16 s
- o wyniki badań wskaźników sorpcyjnych z testu Tegewa Drop wykazujące funkcje absorpcyjne dla zastosowanych warstw wewnętrznych
- o wyniki badań wskaźnika wielkości wchłoniętej kropli wody wykazujące funkcje konduktywno-dyfuzyjne tylko dla dzianin o konstrukcji splotu lewoprawego podstawowego



INNOWACYJNA
GOSPODARKA
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

IW INSTYTUT WŁÓKIENICTWA
Textile Research Institute

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI FUNDUSZ
ROZWOJU REGIONALNEGO





Jubileuszowe
XXX SEMINARIUM
POLSKICH CHEMIKÓW KOLORYSTÓW
Zakopane, 24 – 26.09.2014r.

Ocena czystości chemicznej materiałów dziewiarskich z przędzy PLA 6201D do zastosowania na wyroby medyczne

Badania czystości chemicznej materiałów wykonano w akredytowanym Laboratorium Badań Chemicznych i Analiz Instrumentalnych Instytutu Włókiennictwa zgodnie z wymaganiami normatywnymi w zakresie:

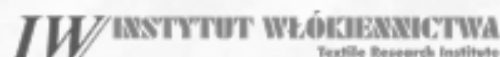
- o pH wyciągu wodnego wg PN – EN ISO 3071:2007
- o zmętnienie wyciągu wodnego wg PN – 87 / P – 04781.02,
- o zawartość jonów chlorkowych wg PN – 87 / P – 04781.03
- o zawartość jonów siarczanowych wg PN – 87 / P – 04781.04
- o obecność związków pianotwórczych wg PN – 87 / P – 04781.14
(tylko dla prób wykończonych z zastosowaniem środków piorących)
- o obecność związków optycznie bielących wg PN – 87 / P – 04781.15
- o zawartość substancji niewłóknistych wg PN – 83 / P – 04607.17

Kierunek badań:

ocena czystości chemicznej materiałów, do wykonania których zastosowano przędze PLA z preparacją Lurol PT – L216 i Estesol PF 790

ocena czystości chemicznej materiałów PLA po procesie wykończenia, który prowadzono w różnych warunkach zależnie od rodzaju środka piorącego oraz z zastosowaniem płukania w spirytusie rektyfikowanym

Kryterium oceny: dla materiałów przeznaczonych na wyroby medyczne wg wymagań producenta wyrobów medycznych „Tricomed S.A”



Jubileuszowe
XXX SEMINARIUM
POLSKICH CHEMIKÓW KOLORYSTÓW
Zakopane, 24 – 26.09.2014r.

Ocena czystości chemicznej materiałów dziewiarskich z przędzy PLA 6201D do zastosowania na wyroby medyczne

Kierunek badań:

o ocena czystości chemicznej materiałów, do wykonania których zastosowano przędze PLA z preparacją Lurol PT firmy Goulston Techn. Inc. (USA) - preparacja przeznaczona do wytwarzania ciągłych włókien PLA

pH wyciągu wodnego, - ($5,5 \div 7,5$)	6,3; 6,4
zmętnienie wyciągu wodnego, $mg SO_4^{2-} (< 1,2)$	$< 1,2$
zawartość jonów chlorkowych, % ($< 0,02$)	$< 0,0175$
zawartość jonów siarczanowych, % ($< 0,05$)	$< 0,04$
zawartość substancji rozpuszczalnych w wodzie, % ($< 2,8$)	0,82; 0,93
obecność związków pianotwórczych, mm (niedopuszczalna)	11; 10
obecność substancji optycznie bielących, - (niedopuszczalna)	brak

Wynik oceny:

o materiały spełniają wymagania dla wyrobów medycznych z wykluczeniem parametru obecności związków pianotwórczych





Jubileuszowe
XXX SEMINARIUM
POLSKICH CHEMIKÓW KOLORYSTÓW
Zakopane, 24 – 26.09.2014r.

Ocena czystości chemicznej materiałów dziewiarskich z przędzy PLA 6201D do zastosowania na wyroby medyczne

Kierunek badań:

o ocena czystości chemicznej materiałów, do wykonania których zastosowano przędze PLA z preparacją **Estesol PF 790** firmy **Bozzetto Group** (Włochy) z dopuszczeniem FDA - preparacja przeznaczona do wytwarzania włókien PP

pH wyciągu wodnego, - ($5,5 \div 7,5$)	6,1; 7,2; 7,3
zmętnienie wyciągu wodnego, $mg\ SO_4^{2-}$ ($< 1,2$)	$< 1,2$
zawartość jonów chlorkowych, % ($< 0,02$)	$< 0,0175$
zawartość jonów siarczanowych, % ($< 0,05$)	$< 0,04$
zawartość substancji rozpuszczalnych w wodzie, % ($< 2,8$)	0,063; 0,48; 0,46
obecność związków pianotwórczych, <i>mm</i> (niedopuszczalna)	8; 19; 20
obecność substancji optycznie białych, - (niedopuszczalna)	brak

Wynik oceny:

o materiały spełniają wymagania dla wyrobów medycznych z wykluczeniem parametru obecności związków pianotwórczych



IW INSTYTUT WŁÓKIENICTWA
Textile Research Institute

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI FUNDUSZ
ROZWOJU REGIONALNEGO



Jubileuszowe
XXX SEMINARIUM
POLSKICH CHEMIKÓW KOLORYSTÓW
Zakopane, 24 – 26.09.2014r.

Ocena czystości chemicznej materiałów dziewiarskich z przędzy PLA 6201D do zastosowania na wyroby medyczne

Kierunek badań:

o ocena czystości chemicznej materiałów PLA po procesie wykończenia z zastosowaniem niejonowego środka piorącego o nazwie handlowej **ECE Phosphate Reference Detergent B** - środek określony do procesów prania tekstyliów wymaganiami normy **EN ISO 6330 (6A)**

Warunki procesu wykończenia materiałów PLA

o 15' kąpiel piorąca o temp. 40°C z udziałem 1g/l środka piorącego **ECE Phosphate Reference Detergent B**
o dwukrotne płukanie w ciepłej wodzie, płukanie w zimnej wodzie i płukanie w 95% spirytusie rektyfikowanym

Wskaźnik	materiał PLA po procesie prania	materiał PLA stan surowy
pH wyciągu wodnego, - ($5,5 \div 7,5$)	6,5	6,2
zawartość substancji niewłóknistych, % ($< 1,2$)	1,005	1,679
obecność związków pianotwórczych, <i>mm</i> (niedopuszczalna)	6	-

Wynik oceny:

o materiały nie spełniają wymagań dla wyrobów medycznych w zakresie parametru obecności związków pianotwórczych



IW INSTYTUT WŁÓKIENICTWA
Textile Research Institute

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI FUNDUSZ
ROZWOJU REGIONALNEGO





Jubileuszowe
XXX SEMINARIUM
POLSKICH CHEMIKÓW KOLORYSTÓW
Zakopane, 24 – 26.09.2014r.

**Ocena czystości chemicznej materiałów dziewiarskich z przędzy PLA 6201D
do zastosowania na wyroby medyczne**

Kierunek badań:

o ocena czystości chemicznej materiałów PLA po procesie wykończenia z zastosowaniem niejonowego środka piorącego o nazwie handlowej Uniterge FOW- środek stosowany w procesach praniaróżnego rodzaju surowców i wyrobów w przemyśle włókienniczym

Warunki procesu wykończenia materiałów PLA

o 15' kąpiel piorąca o temp. 40°C z udziałem 0,5 g/l środka piorącego Uniterge FOW
o dwukrotne płukanie w ciepłej wodzie, dwukrotne płukanie w zimnej wodzie

Wskaźnik	materiał PLA po procesie prania	materiał PLA stan surowy
pH wyciągu wodnego, - (5,5 ÷ 7,5)	6,6	6,2
zawartość substancji niewłóknistych, % (< 1,2)	0,977	1,679
obecność związków pianotwórczych, mm (nie dopuszczalna)	brak	-

Wynik oceny:

o materiały spełniają wymagania dla wyrobów medycznych w zakresie parametru obecności związków pianotwórczych - wytypowana metoda wykończenia dla materiałów PLA 6201D



INNOWACYJNA
GOSPODARKA
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

IW INSTYTUT WŁÓKIENICTWA
Textile Research Institute

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI FUNDUSZ
ROZWOJU REGIONALNEGO



Jubileuszowe
XXX SEMINARIUM
POLSKICH CHEMIKÓW KOLORYSTÓW
Zakopane, 24 – 26.09.2014r.

**Ocena czystości chemicznej materiałów dziewiarskich z przędzy PLA 6201D
do zastosowania na wyroby medyczne**

Kierunek badań:

o ocena czystości chemicznej materiałów PLA po procesie wykończenia z zastosowaniem z zastosowaniem płukania w spirytusie rektyfikowanym

Wskaźnik	materiał PLA po procesie wykończenia	materiał PLA stan surowy
pH wyciągu wodnego, - (5,5 ÷ 7,5)	6,0	6,2
zawartość substancji niewłóknistych, % (< 1,2)	0,987	1,679

Wynik oceny:

o materiały po procesie wykończenia spełniają wymagania dla wyrobów medycznych w zakresie określonych parametrów - wytypowana metoda wykończenia dla materiałów PLA 6201D



INNOWACYJNA
GOSPODARKA
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

IW INSTYTUT WŁÓKIENICTWA
Textile Research Institute

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI FUNDUSZ
ROZWOJU REGIONALNEGO





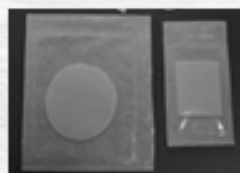
Jubileuszowe
XXX SEMINARIUM
POLSKICH CHEMIKÓW KOLORYSTÓW
Zakopane, 24 – 26.09.2014r.

Ocena biologiczna materiałów dziewiarskich z przędz PLA 6201D do zastosowania na wyroby medyczne



Badania biologiczne materiałów PLA do zastosowania medycznego prowadzone były przez Partnera projektu Biogratex – Akademię Medyczną im. Piastów Śląskich we Wrocławiu.

Ocenę biologiczną przeprowadzono dla materiałów dziewiarskich, wykonanych z przędz PLA 6201D, które spełniły kryteria oceny chemicznej dla materiałów przeznaczonych na wyroby medyczne wg producenta wyrobów medycznych „Tricomed S.A”.



Materiały przed realizacją badań biologicznych poddane zostały:

- o płukaniu w spirytusie rektyfikowanym
- o sterylizacji radiacyjnej w warunkach dawki promieniowania 28 kGy



INNOWACYJNA
GOSPODARKA
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

IW INSTYTUT WŁÓKIENICTWA
Textile Research Institute

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI FUNDUSZ
ROZWOJU REGIONALNEGO



Jubileuszowe
XXX SEMINARIUM
POLSKICH CHEMIKÓW KOLORYSTÓW
Zakopane, 24 – 26.09.2014r.

Ocena biologiczna materiałów dziewiarskich z przędz PLA 6201D do zastosowania na wyroby medyczne

Zakres i metodyka badań:

- o cytotoksyczność – stopień cytotoksycznego oddziaływania materiałów w warunkach *in vitro* wg PN – EN ISO10992 – 5: 2009. *Biologiczna ocena wyrobów medycznych. Cz.5. Badania cytotoksyczności in vitro.*; badania wykonano z zastosowaniem:
 - o metody bezpośredniego kontaktu materiału z jednowarstwową hodowlą komórek L929 (mysie fibroblasty – najliczniejsze komórki tkanki łącznej) – inkubacja przez 24, 48 i 72h w temp. 37°C w atmosferze 5% CO₂;
 - o metody pośredniego kontaktu wyciągów z badanego materiału z jednowarstwową hodowlą komórek L929 przez 24, 48 i 72h – ocena na podstawie morfologicznych zmian i uszkodzeń komórek, szacowania wzrostu komórek czy prześledzenia metabolizmu komórkowego; badania wykonano z zastosowaniem:
 - o wyciągu polarnego (płyn hodowlany bez surowicy cielęcej z dodatkiem penicyliny, streptomycyny i L-glutaminy);
 - o wyciągu niepolarnego (płyn hodowlany z dodatkiem surowicy cielęcej penicyliny, streptomycyny i L-glutaminy);
- o Przygotowanie próbek do badań wg PN – EN ISO 10993 – 12: 2004. *Biologiczna ocena wyrobów medycznych. Cz. 12: Przygotowanie próbek i materiały odniesienia.*



INNOWACYJNA
GOSPODARKA
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

IW INSTYTUT WŁÓKIENICTWA
Textile Research Institute

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI FUNDUSZ
ROZWOJU REGIONALNEGO





Jubileuszowe
XXX SEMINARIUM
POLSKICH CHEMIKÓW KOLORYSTÓW
Zakopane, 24 – 26.09.2014r.

Ocena biologiczna materiałów dziewiarskich z przędzy PLA 6201D do zastosowania na wyroby medyczne

Zakres i metodyka badań:

- o działanie drażniące i alergenne wg PN – EN ISO 10993 – 10: 2009. *Biologiczna ocena wyrobów medycznych. Cz.10. Badania działania drażniącego i powodującego nadwrażliwość typu opóźnionego.*; (materiał kontrolny - opatrunek z gazy)
- o ocenę działania drażniącego przeprowadzono metodą bezpośredniego kontaktu na podstawie oceny zmian skórnych po 24, 48 i 72h od usunięcia opatrunku;
 - o badania prowadzono na królikach albinosach, rasy białej nowozelandzkiej;
 - o próbki badanych i kontrolnych materiałów aplikowano bezpośrednio na skórę królików na czas 24h;
- o ocenę działania alergicznego przeprowadzono metodą zamkniętego płatk – metodą Buehlera;
 - o badania prowadzono na świnkach morskich albinosach;
 - o próbki badanych i kontrolnych materiałów nakładano na 6h przez 3 kolejne dni ; po 2 tygodniach od ostatniego nałożenia próbki nakładano na 6h po przeciwnej stronie grzbietu;
 - o oceny zmian skórnych dokonano po 24 i 48h od usunięcia próbek.



INNOWACYJNA
GOSPODARKA
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

IW INSTYTUT WŁÓKIENICTWA
Textile Research Institute

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI FUNDUSZ
ROZWOJU REGIONALNEGO



Jubileuszowe
XXX SEMINARIUM
POLSKICH CHEMIKÓW KOLORYSTÓW
Zakopane, 24 – 26.09.2014r.

Ocena biologiczna materiałów dziewiarskich z przędzy PLA 6201D do zastosowania na wyroby medyczne

Wyniki badań:

- o ocena działania cytotoksycznego – materiały PLA na podstawie przeprowadzonych testów cytotoksyczności *in vitro* nie wykazały właściwości toksycznych po 24., 48. i 72. godzinnym pośrednim i bezpośrednim kontakcie z komórkami linii L929;
 - o ocena działania drażniącego – na podstawie przeprowadzonych badań nie stwierdzono działania drażniącego materiałów PLA na skórę królików;
 - o ocena działania alergicznego – u żadnej z badanych świnek morskich nie wystąpił odczyn uczuleniowy po kontakcie z materiałami PLA – materiały nie wykazały działania alergennego.
- Opis metodyki badań biologicznych opracowano na podstawie materiałów konferencyjnych pn. *Biodegradowalne wyroby włókniste dla medycyny*, BIOGRATEX, Wrocław, 20.03.2014r.:
- o E. Zaczynska, A. Czamy, B. Żywicka: *Badania cytotoksycznego oddziaływania in vitro biodegradowalnych włóknistych materiałów implantacyjnych*. (Instytut Immunologii i Terapii Doświadczalnej PAN – Wrocław; Zakład Chirurgii Eksperymentalnej i Badania Biomateriałów – Uniwersytet Medyczny – Wrocław).
 - o D. Paluch, E. Karuga – Kuźniewska, B. Żywicka: *Badania działania drażniącego i alergennego biodegradowalnych wyrobów włóknistych do zastosowań medycznych*. (Zakład Chirurgii Eksperymentalnej i Badania Biomateriałów – Uniwersytet Medyczny – Wrocław).



INNOWACYJNA
GOSPODARKA
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

IW INSTYTUT WŁÓKIENICTWA
Textile Research Institute

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI FUNDUSZ
ROZWOJU REGIONALNEGO



Ocena właściwości biodegradowalnych materiałów dziewiarskich z przędzy PLA 6201D i opatrunków medycznych



Badania biodegradacji materiałów PLA i prób materiałów opatrunkowych z warstwą włókninową Medicomp prowadzone były przez Partnera projektu Biogratex – Instytut Biopolimerów i Włókien Chemicznych w Łodzi.

Metodyka badań:

Badania biodegradacji prowadzono w Laboratorium Biodegradacji IBWCh metodą w środowisku kompostowym zgodnie z Procedurą Badawczą nr 2: *Oznaczanie stopnia rozpadu tworzyw sztucznych i wyrobów włókienniczych w symulowanych warunkach kompostowania w skali laboratoryjnej. Metoda wyznaczania ubytku masy, w oparciu o normy:*

- o PN-EN/ISO 20200: 2007. *Tworzywa sztuczne. Oznaczanie stopnia rozpadu tworzyw sztucznych w symulowanych warunkach kompostowania w skali laboratoryjnej.*
- o PN-EN 14806: 2010. *Opakowania. Ocena wstępna rozpadu materiałów opakowaniowych w symulowanych warunkach kompostowania w badaniach w skali laboratoryjnej.*
- o PN-EN 14045: 2005. *Opakowania. Ocena rozpadu materiałów opakowaniowych w badaniach praktycznych w określonych warunkach kompostowania.*



INNOWACYJNA
GOSPODARKA
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

IW INSTYTUT WŁÓKIENICTWA
Textile Research Institute

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI FUNDUSZ
ROZWOJU REGIONALNEGO

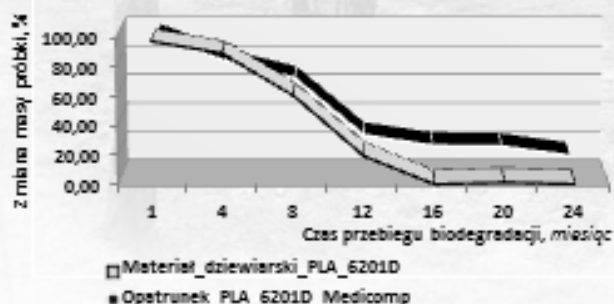


Ocena właściwości biodegradowalnych materiałów dziewiarskich z przędzy PLA 6201D i opatrunków medycznych

Materiał badań:

- o materiał dziewiarski, wykonany z przędzy PLA 6201D o masie liniowej 148 dtex f24
- o próba opatrunku medycznego o konstrukcji warstwowej:
 - o warstwy kontaktowe – materiał dziewiarski PLA 6201D, wykonany z przędzy PLA 6201D 148 dtex f24;
 - o warstwa wewnętrzna - komercyjny Medicomp włókninowy (Hartmann) x 3.

Wyniki badań po 24 miesiącach biodegradacji:



- o dla materiału dziewiarskiego PLA 6201D - maksymalny ubytek masy: 98,9%
- o dla próby opatrunku medycznego - maksymalny ubytek masy: 88,2% (co wynika 30% udziału włókien poliestrowych w komercyjnej włókninie Medicomp)



INNOWACYJNA
GOSPODARKA
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

IW INSTYTUT WŁÓKIENICTWA
Textile Research Institute

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI FUNDUSZ
ROZWOJU REGIONALNEGO





Jubileuszowe
XXX SEMINARIUM
POLSKICH CHEMIKÓW KOLORYSTÓW
Zakopane, 24 – 26.09.2014r.

Prezentowane materiały w obszarze rozwiązań technologicznych z zastosowaniem przędz z degradable surowców syntetycznych stanowią przedmiot ochrony patentowej:

- o Lidera i Partnerów projektu Biogratex: pn. *Biodegradowalne materiały włókniste i sposób ich wytwarzania*. Zgłoszenie Nr PCT/2012/000069 z dn. 17.08.2012r.



CMPW
PAN



- o Instytutu Włókiennictwa i Instytutu Biopolimerów i Włókien Chemicznych: pn. *Sposób wytwarzania higienicznych opasek opatrunkowych z syntetycznych przędz biodegradowalnych*. Zgłoszenie Nr P. 402409 z dn. 10.01.2013r.



INNOWACYJNA
GOSPODARKA
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

IW INSTYTUT WŁÓKIENICTWA
Textile Research Institute

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI FUNDUSZ
ROZWOJU REGIONALNEGO



VIEWPORT - pomiar barwy powierzchni wielobarwnych, drukowanych i koronek



Datacolor VIEWPORT™ jest to pierwsza, tego rodzaju technologia, która spełnia codzienne potrzeby kolorystów oraz kontroli jakości barwy. Pozwala ona na obiektywny i dokładny proces wizualnego zatwierdzania koloru. Wykorzystując technologię cyfrowego aparatu fotograficznego, VIEWPORT zastępuje subiektywnego, wizualnego obserwatora, obiektywnym skalibrowanym urządzeniem, które wielokrotnie i dokładnie rejestruje obrazy materiałów wielokolorowych. Pobierając kolorowo skorygowane obrazy w trzech różnych światłach, Viewport zapewnia unikalny sposób wykrywania metamerii, wariantów kolorystycznych i różnic, które pojawiają się w ramach alternatywnych światel. Wyjątkowa technologia Viewportu zapewnia nowy wymiar oceny koloru i jest pierwszym rozwiązaniem, które przechwytuje obrazy zgodne z percepcją wzrokową w trzech różnych światłach – dziennym D65, sklepowym A i magazynowym F11.

Datacolor VIEWPORT, pozwala ocenić, wielokolorowe materiały, w tym tkaniny drukowane i kolorowotkane, bejce do drewna, materiały podłogowe, koronki, denim, ręczniki, okładziny ścienne i różne inne tkaniny kolorowe. Kiedy spektrofotometry nie są w stanie ocenić niejednolite kolory i materiały o rozbudowanych powierzchniach, Viewport jest w stanie zwizualizować i dostarczyć liczbową wydajność koloru.



Datacolor VIEWPOINT pobierając kolorowo skorygowane obrazy w trzech różnych światłach, zapewnia unikalny sposób wykrywania metamerii, wariantów kolorystycznych i ich różnic, które pojawiają się w ramach alternatywnych światel. Łatwe do interpretacji, liczbowe wyniki i dokładna, wirtualna symulacja produktów na ekranie, pozwalają dostawcom jak i klientom ocenić jakość kolorów wielobarwnych materiałów w ten sam obiektywny sposób wybierając konkretne elementy z obrazu na poziomie pikseli. Dzięki temu można wybrać i zmierzyć dowolny kolor z wielokolorowej próbki na ekranie.

Old Name	Alt Name	Standard	Batch	Standard	Match Index	Lightness difference	Chroma difference	Red/Green difference	Yellow/Blue difference	Hue difference	Comments	Accept
Print Standard	Print Batch			Day / D65	Overall CIE Pass	-1.7 Dc	8.5	0.0	-0.4 Bc	0.4 Bc	Visual inspection: none < 1.00 Yell	☒
					Visual CIE Pass	-0.7 Dc	-0.2 Dc	0.1 Rd	0.5 Yv	-0.5 Yv		
				Home / A	Overall CIE Pass	-1.7 Dc	9.5 Bc	-0.2 Gr	-0.5 Bc	0.2 Bc		
					Visual CIE Pass	-0.7 Dc	-0.7 Dc	0.2 Rd	0.7 Yv	0.0		
				Store / TUM	Overall CIE Pass	-1.8 Dc	8.7 Bc	-0.4 Gr	-0.5 Bc	0.7 Bc		
					Visual CIE Pass	-0.8 Dc	8.0	-0.2 Gr	0.1 Yv	-0.2 Gr		



Datacolor VIEWPORT składa się z:

- komory porównawczej z wieloma wzorcowymi światłami – dziennym, żarowym i fluorescencyjnym,
- aparatu cyfrowego do pobierania obrazów skalibrowanych kolorów w jednym lub kilku światłach,
- podstawki do umieszczenia tkanin i innych płaskich próbek do pobrania obrazów,
- karty kalibracyjnej kolorów zintegrowanej z podstawką,
- szarej karty do kalibracji natężenia światła i jego nierównomierności w płaszczyźnie obrazu.

Przebieg pracy rozpoczyna się od sekwencji pobierania obrazu, gdy materiał do oceny jest umieszczony na podstawce do próbek. Oprogramowanie komputerowe prowadzi i kontroluje sekwencje obrazu w trzech różnych warunkach oświetlenia w celu umożliwienia manipulacji obrazem i zapewnienia wyników liczbowych oceny koloru.

Datacolor VIEWPORT sprawia, że proces wizualnej kontroli kolorów jest pozbawiony błędów. Nowa technologia pozwala na znaczące i pozytywne zmiany w tradycyjnym procesie oceny wizualnej koloru i poprawia cały proces produkcyjny.

Specyfikacja	
Źródła światła do robienia zdjęć	3 na sekwencję (dzienne, domowe, sklepowe), wyposażony w D65, A, TL84 i U3500
Przechwytywanie obrazu i czas przetwarzania	1,5 min od kliknięcia przycisku do wyniku wyjściowego
Ewentualne rozmiary materiału	do rozmiaru strony A4 dobór STD / próba między 4 - 1000px
Dokładność koloru (kontrolując temperaturę)	- krótki termin (w godzinę): powtarzalność średnia: DE = 0,3 max: DE = 0,5 - długoterminowa (z dnia na dzień): powtarzalność średnia: DE = 0,6 max: DE = 1.2 - zgodność między-instrumentalna (w kontrolowanej 25 ° C - 30 ° C temperaturze lampy): średnia: DE = 0,5 max: DE = 1,1
Warunki zewnętrzne / wymagania	temp: 20°C (±2 °C), wilgotność: 65%

Pełna prezentacja referatu w wersji Power Point znajduje się na dysku załączonym do materiałów seminaryjnych.

Barwniki reaktywne do włókien celulozowych.

Reactive Dyes for Cellulose Fibres

Abstract

Reactive dyes were first used for dyeing cotton nearly sixty years ago. Now, reactive dyes occupy an important position for dyeing cellulosic fibres. This paper reviews aspects of reactive dye history, chemistry and their application to cotton. The structure and properties of mono-, bi- and trifunctional reactive dyes for cellulose fibres is described. It was pay attention to dyebath exhaustion, fixation and overall fixation efficiency value of reactive dyes. Also, it was discussed methods of increased exhaustion and fixation reactive dyes during dyeing cotton.

1. Wprowadzenie

Produkcja wyrobów tekstylnych z roku na rok rośnie, podążając za wzrostem liczby ludności na Ziemi (głównie w Azji). Dla porównania światowe zużycie włókien z 1998 r. i 2013 r. zamieszczono w tabeli 1.

Tabela 1. Produkcja włókien w 1998r. i 2013 r. [1]

Rodzaj włókna	Produkcja 1998 mln ton	Produkcja 2013 mln ton	Przyrost produkcji [%]
Poliester	16,0	43,3	170,6
Celulozowe	21,1	23,8	12,8
w tym bawełna	20,8	23,5	13,0
Polipropylen	brak danych	5,1	
Poliamid	3,4	4,0	17,4
Poliakrylonitryl	2,5	1,9	-24,0
Wełna	1,5	1,1	-26,7
Inne włókna	3,0	4,8	60,0
Sumarycznie	47,7	84,0	76,1

Wśród wyrobów włókienniczych dominującą grupą są włókna syntetyczne (głównie poliestrowe). Włókna celulozowe i poliestrowe stanowią około 80% światowej produkcji włókien.

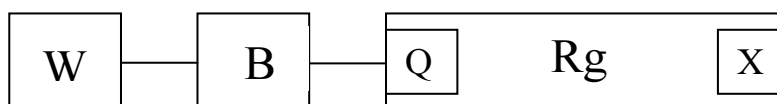
Włókna celulozowe, dzięki dobrym właściwościom otrzymywanych z nich wyrobów oraz stosunkowo niskiej cenie, zajmują stale czołową pozycję w przemyśle włókienniczym, chociaż ich przyrost produkcji, ze względu na ograniczony areal uprawy bawełny, jest niewielki.

Do barwienia włókien celulozowych wykorzystuje się barwniki reaktywne, bezpośrednie, siarkowe i kadziowe.

2. Barwniki reaktywne

Najważniejszą grupą stosowaną do barwienia włókien celulozowych, akceptowaną przez konsumentów wyrobów bawełnianych i jednocześnie dynamicznie rozwijającą się są barwniki reaktywne. Barwniki reaktywne obejmują pełną paletę kolorystyczną o żywych odcieniach. Tworzą one kowalencyjne wiązania z grupami hydroksylowymi włókien, w wyniku czego wybarwienia charakteryzują się dobrymi odpornościami na działanie czynników mokrych, przewyższając pod tym względem barwniki bezpośrednie nie poddane utrwalaniu.

Budowę barwników reaktywnych można przedstawić w postaci schematu:



Rys. 1. Schemat budowy barwników reaktywnych

gdzie:

B – układ lub układy chromoforowe barwnika reaktywnego,

W – grupy nadające cząsteczce rozpuszczalność w wodzie (sulfonowe, karboksylowe),

Rg – układ reaktywny,

X – grupa opuszczająca układ barwnik-włókno podczas reakcji z włóknem,

Q – łącznik, mostek pomiędzy układem reaktywnym, a układem chromoforowym.

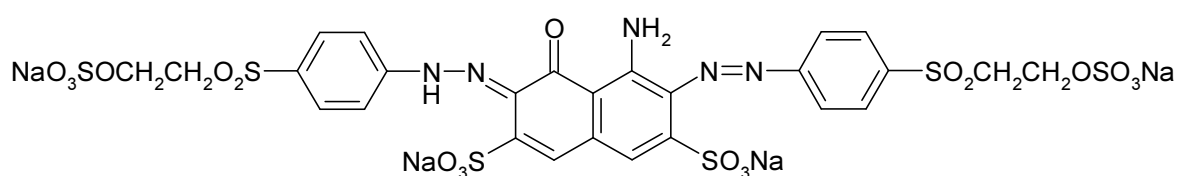
Żółcienie reaktywne są barwnikami azowymi, pochodnymi amin aromatycznych, pirazolonów lub pirydonów. Układ chromoforowy cząsteczki barwnika składa się z jednego lub dwóch izolowanych wiązań azowych.

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

Czerwienie reaktywne są barwnikami pochodnymi głównie N-acylowanego kwasu H (kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-disulfonowy), zawierającymi jeden lub dwa izolowane wiązania azowe.

Fiolety reaktywne to głównie kompleksy miedziowe związków o,o'-dihydroksyazowych pochodnych N-acylowanego kwasu H.

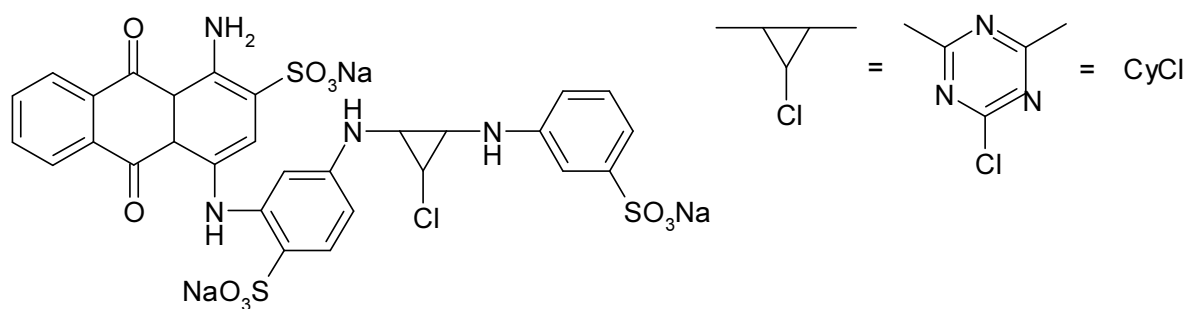
Granaty i czernie reaktywne są związkami disazowymi, otrzymywanymi przez dwukrotne sprzężenie z kwasem H. Przykładem tego typu barwnika jest C.I. Reactive Black 5.



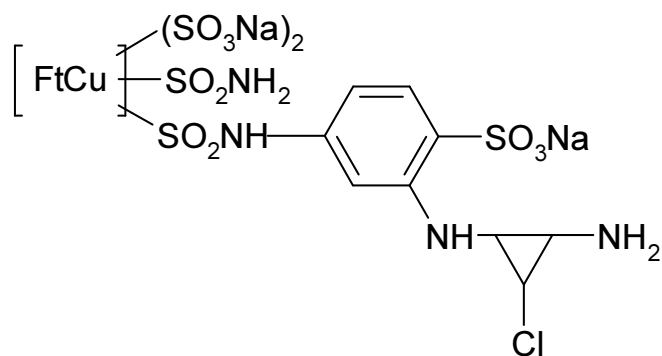
Rys. 2. C.I. Reactive Black 5

Wśród barwników azowych nie spotyka się czystych błękitów o żywym odcieniu.

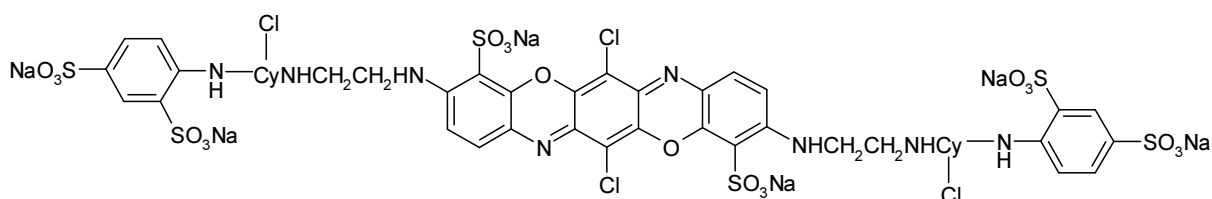
Błękity reaktywne są pochodnymi 1,4-diaminoantrachinonu (rys. 3), ftalocyjaniny (rys. 4), kompleksów miedziowych barwników formazanowych (rys. 5) oraz barwników dioksazynowych (rys. 6).



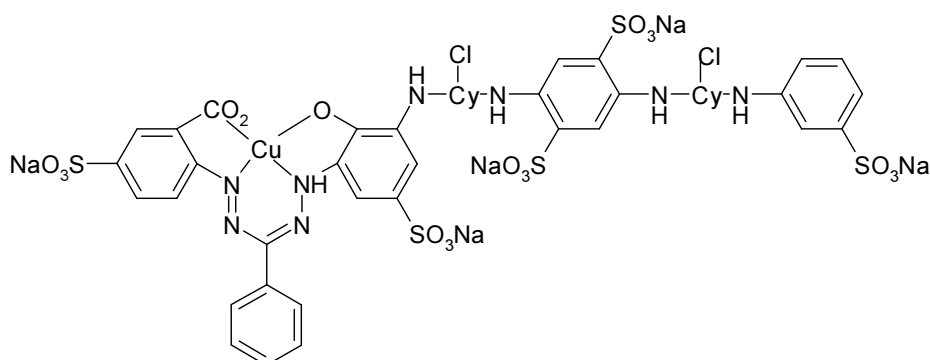
Rys. 3. C.I. Reactive Blue 5 (Błękit helaktynowy czysty D-GR, Boruta)



Rys. 4. C.I. Reactive Blue 41 (Błękit turkusowy helaktynowy D-2GE, Boruta)



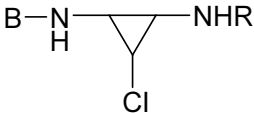
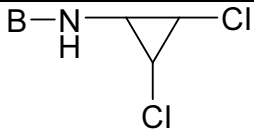
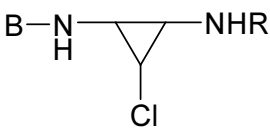
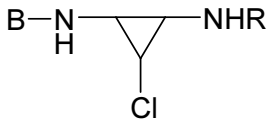
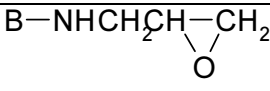
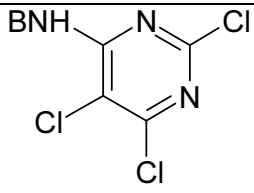
Rys. 5. C.I. Reactive Blue 198 (Procion Blue H-EGN)

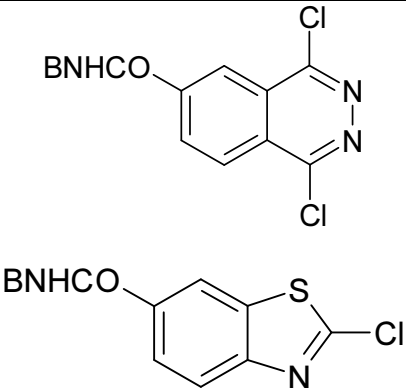
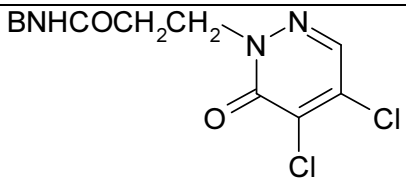
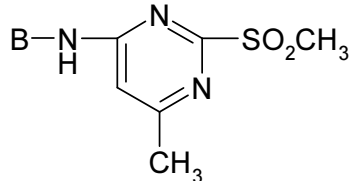


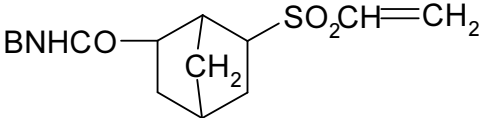
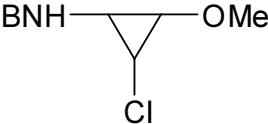
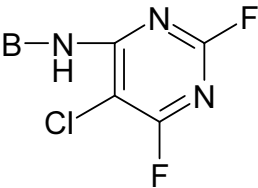
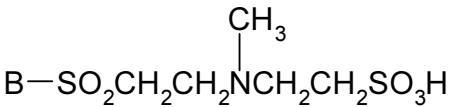
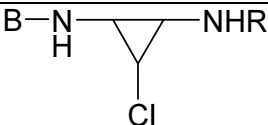
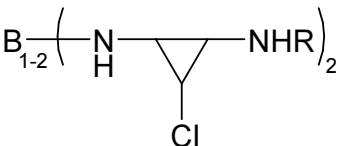
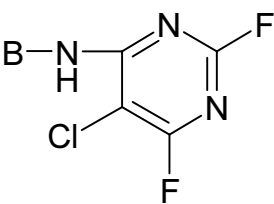
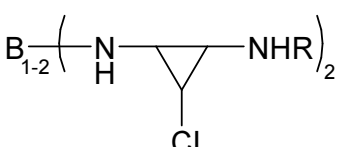
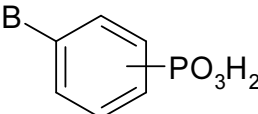
Rys. 6. C.I. Reactive Blue 160 (Procion Blue H-ERD)

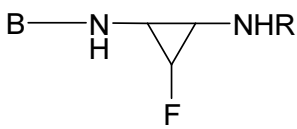
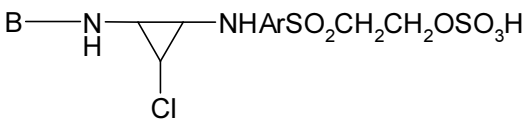
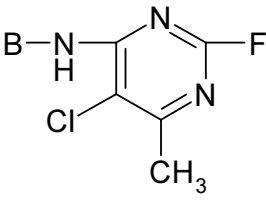
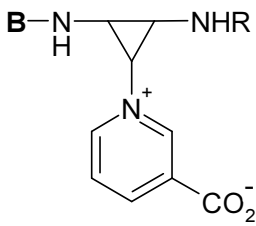
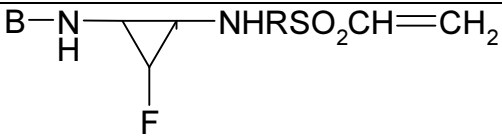
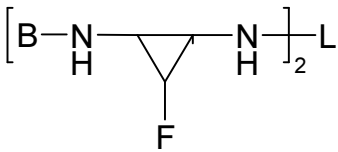
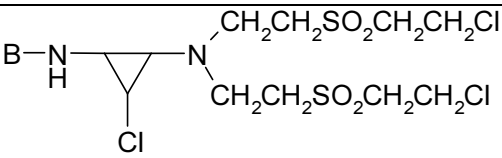
Rozwój barwników reaktywnych do włókien celulozowych rozpoczął się od 1954 roku, kiedy Rattee i Stephan odkryli, że barwniki pochodne dichlorotriazyny (chlorku cyjanuru) w środowisku alkalicznym reagują z włóknem celulozowym dając stopień związania z tym włóknem wynoszący 60% [2]. W 1956 roku firma ICI rozpoczęła produkcję barwników dichlorotriazynowych pod nazwą asortymentową Procion MX [3]. Niektórzy autorzy [4] za odkrywców barwników reaktywnych uważają Schottena [5] i Baumanna [6], którzy estryfikowali alkohole (celuloza) i amidowali aminy alifatyczne (wełna) chlorkami kwasów aromatycznych, otrzymując odpowiednio estry i amidy. Opatentowano bardzo dużą liczbę grup barwników reaktywnych zawierających różne układy reaktywne. Tylko niektóre z nich zostały wprowadzone do produkcji. Asortyment najważniejszych barwników reaktywnych umieszczono w tabeli 2.

Tabela 2. Budowa niektórych układów reaktywnych barwników, nazwa asortymentowa, rok wprowadzenia do produkcji, zastosowanie do barwienia włókien bawełnianych i wełnianych

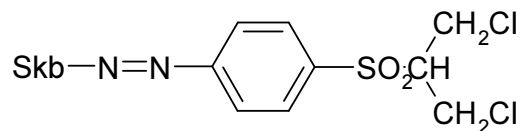
Budowa układu reaktywnego	Firma	Nazwa asortymentowa		Rok wprowadzenia do produkcji
		Bawełna	Wełna	
1	2	3	4	5
$B-SO_2CH=CH_2$ $B-SO_2CH_2CH_2OSO_3H$	Hoechst		Remalan	1952
$B-NHCOCH_2Cl$ 	Ciba		Cibalan Brilliant	1953
	ICI Boruta	Procion MX Helaktynowe F		1956
	ICI Boruta	Procion H Helaktynowe D		1957
	CIBA	Cibacron		1957
$B-SO_2CH_2CH_2OSO_3H$	Hoechst	Remazol		1957
$B-NHCH_2CH-CH_2$ 	ICI		Procinył	1958
	Sandoz Geigy	Drimarene Reacton		1960 1960
$B-SO_2NHCH_2CH_2OSO_3H$	Bayer	Levafix		1960

1	2	3	4	5
$\text{B}-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{Cl}_2$	Bayer	Levafix E		1961
$\text{B}-\text{NHCOCH}=\text{CH}_2$	BASF	Primazin		1961
	Francolor	Reatex		1963
$\text{B}-\text{NHCOCH}=\text{CH}_2$	ICI		Procion	1964
	BASF	Primazin P		1964
$\text{B}-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}_\text{H}^+\text{R}_2(\text{NaSO}_4^-)$	Hoechst	Remazol H		1965
$\text{B}-\text{NHCOC}(\text{Br})=\text{CH}_2$	Ciba		Lanasol	1966
$\text{BCH}_2\text{NHCOCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$	Sumitomo		Lanafix	1966
	Bayer	Levafix		1966
BNHCH_2OH	Cyanamide	Calcobond		1966

1	2	3	4	5
	Casella	Solidazol N		1967
	ICI	Procion SP		1967
	Bayer Geigy Sandoz		Verofix Reactolan Drimalan	1969 1970 1970
	Hoechst		Hostalan	1970
	Sumitomo	Sumifix		1970
	Ciba-Geigy	Cibacron E		1971
	Bayer Bayer Sandoz Sandoz	Levafix EA Levafix PA Drimarene K Drimarene R		1971 1971 1971 1971
	ICI Boruta	Procion H-E Helaktynowe DE		1972
	ICI	Procion T		1976

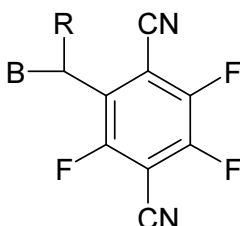
1	2	3	4	5
	Ciba-Geigy	Cibacron F		1978
	Sumitomo Boruta Zachem	Sumifix Supra Helaktynowe E Gryfixowe		1980
	Bayer	Levafix PN		1981
	Nippon Kayaku	Kayacelon React		1984
	Ciba-Geigy	Cibacron C		1988
 gdzie L = Alkil, Aryl	Ciba-Geigy	Cibacron LS Novacron		1992
		Remazol SN		1994

Hoechst [7] opatentował barwniki zawierające pochodne chloroalkilosulfonylowe.



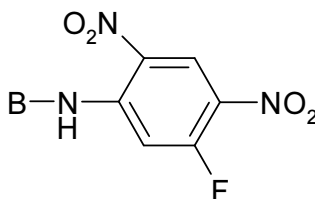
Rys. 7. Wzór strukturalny barwnika firmy Hoechst

Chociaż większość aromatycznych układów reaktywnych stanowią pochodne heterocykliczne, takie jak halogenotriazyny, halogenopirymidyny, to zostały opatentowane również aromatyczne pochodne benzenu zawierające reaktywne atomy fluoru lub chloru.



Rys. 8. Wzór strukturalny barwnika pochodnego 1,2,4-trifluorobenzenu

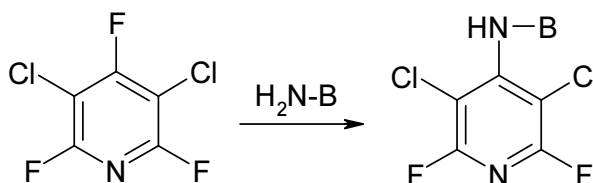
Patent firmy Zeneca [8] opisuje barwniki zawierające ugrupowania alkiloaminowe pochodne tetrafluorotereftalonitrylu. Firma BASF [9] opatentowała barwniki pochodne 1-fluoro-2,4-dinitrobenzenu (rys. 9).



Rys. 9. Wzór strukturalny barwnika pochodnego 1-fluoro-2,4-dinitrobenzenu

Barwniki zawierające układ 1-fluoro-2,4-dinitrobenzenu pod względem reaktywności z celulozą są zbliżone do barwników dichlorotriazynowych.

Barwniki pochodne dichlorodifluoropirydyny zostały opatentowane przez firmę Bayer i Ciba-Geigy [10,11]. Otrzymuje się je przez kondensację 2,4,6-trifluoro-3,5-dichloropirydyny z grupą aminową barwnika (rys. 10).

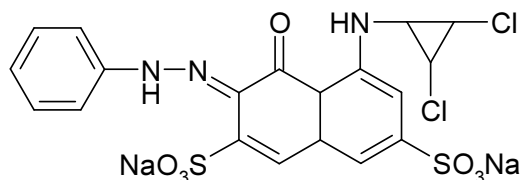


Rys. 10. Schemat syntezy barwników reaktywnych pochodnych difluorodichloropirydyny

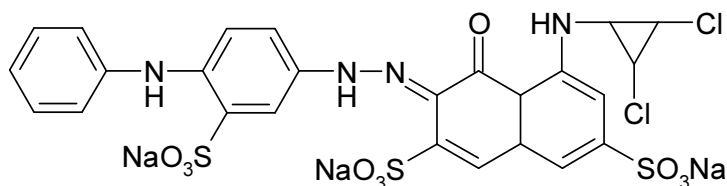
2.1. Barwniki reaktywne produkowane w ZPB „Boruta” Zgierz

Asortyment barwników produkowanych w Zakładach Przemysłu Barwników „Boruta” Zgierz [12].

Barwniki helaktynowe F (barwniki z układami dichlorotriazynowymi) np. Reactive Red 2 (rys. 11) czy Reactive Blue 81 (rys. 12).



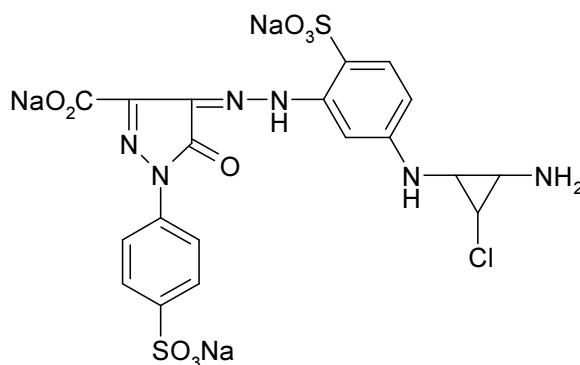
Rys. 11. C.I. Reactive Red 2, Czerwień helaktynowa F5B



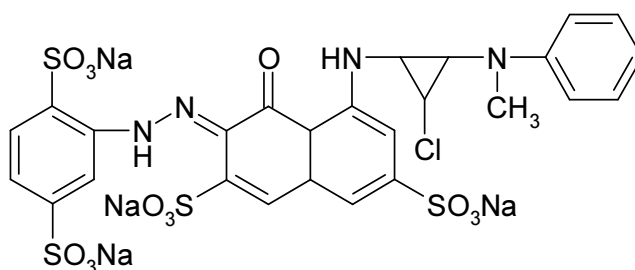
Rys. 12. C.I. Reactive Blue 13, Błękit helaktynowy F2R

Barwniki charakteryzujące się bardzo dobrą rozpuszczalnością w wodzie rzędu 70-80g/dm³, niewielką masą cząsteczkową, są przeznaczone do barwienia metodami wyciągowymi w niskich temperaturach 25-40°C oraz półciągłej Pad-Batch (napawanie, leżakowanie). Stopień związania z włóknem celulozowym około 60%.

Barwniki helaktynowe D (monochlorotriazynowe) przeznaczone głównie do druku oraz barwienia metodami ciągłymi i półciągłymi, np. C.I. Reactive Yellow 18 (rys.13), C.I. Reactive Red 246 (rys. 14).



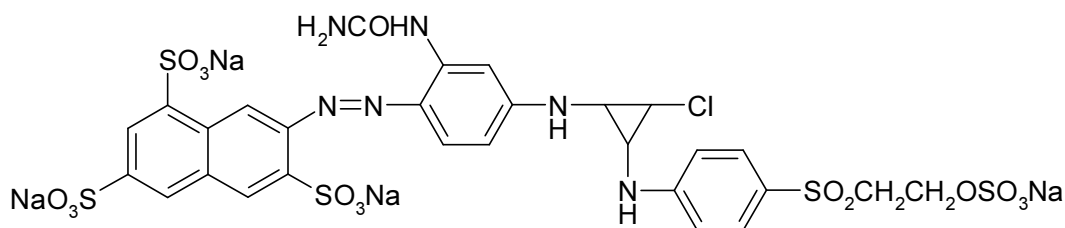
Rys. 13. C.I. Reactive Yellow 18



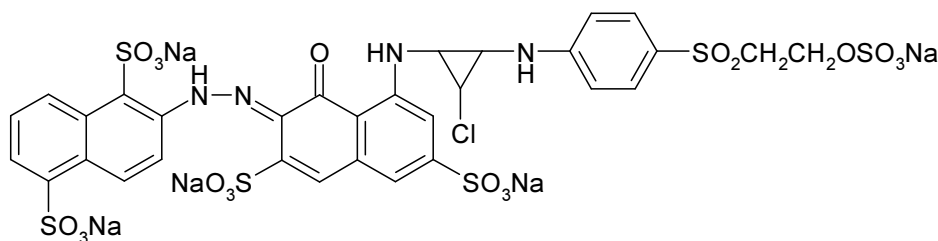
Rys. 14. C.I. Reactive Red 246

Charakterystyka tych barwników: mała masa cząsteczkowa, dobra rozpuszczalność oraz dobra wypieralność zhydrolizowanego barwnika (brak brudzenia tła podczas druku), wysoka stabilność past drukarskich, przydatność do utrwalania zarówno w parze lekko- przegrzanej jak i w wysokiej temperaturze.

Barwniki helaktynowe E – barwniki dwufunkcyjne z układem monochlorotriazynowym i winylosulfonylowym np. C.I. Reactive Yellow 145 (rys. 15), C.I. Reactive Red 241 (rys. 16).

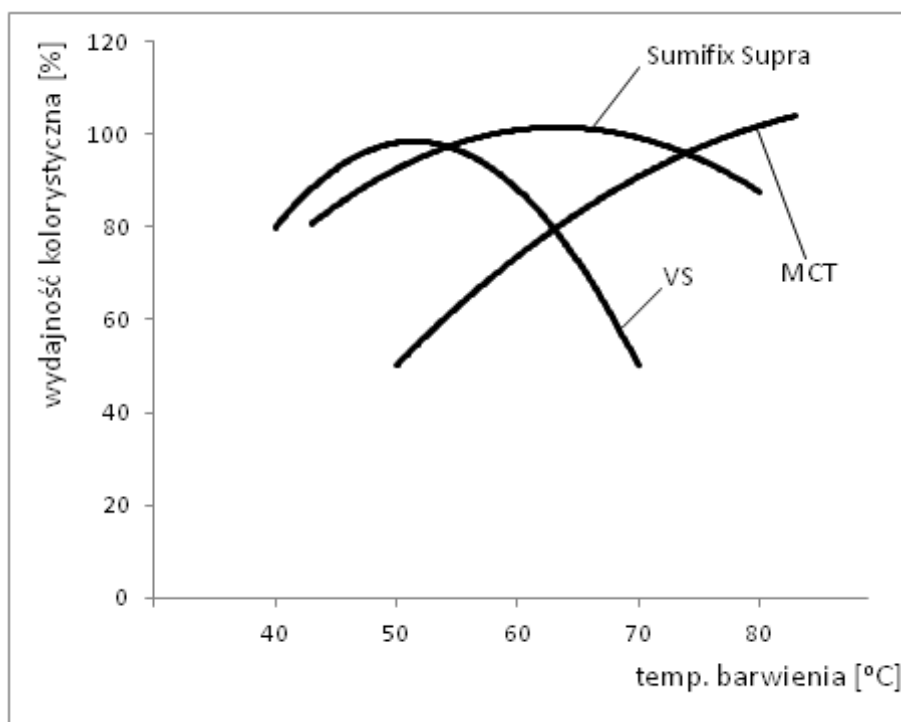


Rys. 15. C.I. Reactive Yellow 145



Rys. 16. C.I. Reactive Red 241

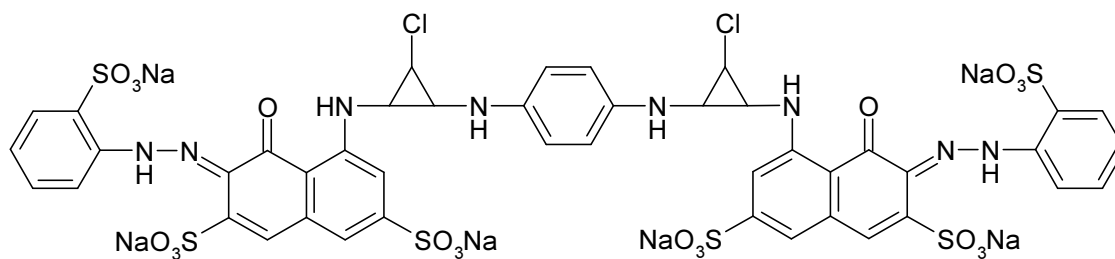
Barwniki helaktynowe E, Sumifix Supra zawierające w cząsteczce układ chlorotriazynowy i winylosulfonylowy charakteryzują się wysokim, ponad 80%-wym, stopniem związania się z włóknem celulozowym, z jednoczesnym poszerzeniem zakresu temperatury stosowania tych barwników, co zostało przedstawione na rys. 17 dla C.I. Reactive Red 239 (Sumifix Supra Brilliant Red 3BF).



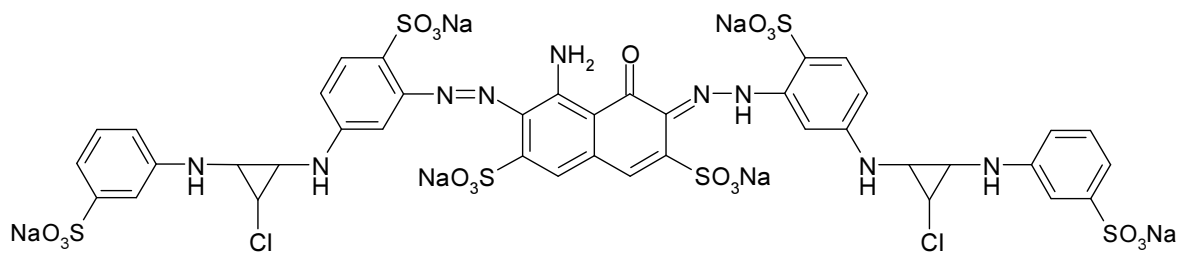
Rys. 17. Wpływ temperatury na wydajność kolorystyczną barwników zawierających różne układy reaktywne. (MCT – monochlorotriazynowy, VS – winylosulfonylowy)

Podobnie jak barwniki posiadające jedynie układ winylosulfonylowy, wybarwienia nimi są odporne na działanie środowiska kwaśnego, mniej odporne na działanie środowiska alkalicznego. Wyciąganie i utrwalanie barwników na włóknach celulozowych prowadzi się w temp. 50-60°C, co jest korzystne z punktu widzenia ekonomicznego. Barwniki znalazły zastosowanie w metodach półciągłych barwienia oraz metodach przez napawanie Pad-batch i Pad-steam.

Barwniki helaktynowe DE zawierają dwa układy monochlorotriazynowe w cząsteczce np. C.I. Reactive Red 120 (rys. 18), C.I. Reactive Blue 171 (rys. 19).



Rys. 18. C.I. Reactive Red 120



Rys. 19. C.I. Reactive Blue 171

Barwniki charakteryzują się wysoką substantsywnością, współczynnik wyczerpywania 80-90%, stopniem związania powyżej 80%. Procesy aplikacyjne prowadzi się w temp. 75-85°C. Wybarwienia charakteryzują się dużą trwałością i żywocią. Jednakże wybarwienia nie posiadają najwyższych wskaźników odporności na czynniki mokre (tabela 3).

Tabela 3. Trwałości użytkowe wybarwień

Barwnik	Odporności użytkowe wybarwień				
	Woda	Pranie 60°C	Pranie 95°C	Pot kwaśny	Pot alkaliczny
R. Y 182	4-5, 4, 4	4-5, 4-5, 4	4, 4, 4	4-5, 4-5, 4-5	4-5, 4-5, 4-5
R. R 120	4-5, 4, 4	4, 3-4, 4-5	4, 3-4, 4-5	4, 4-5, 4-5	4, 4-5, 4-5
R. B 171	4-5, 4, 4	4-5, 4-5, 4-5	4, 4, 4-5	4, 4-5, 4-5	4, 4-5, 4-5

3. Aplikacja barwników na włókna celulozowe, mechanizm wiązania z włóknem

Warunkiem niezbędnym do zajścia reakcji chemicznej jest kontakt fizyczny reagentów. Procesy aplikacji barwników reaktywnych są dwuetapowe. Etap pierwszy to sorpcja barwników na włókna celulozowe z kąpieli farbiarskiej. Barwniki reaktywne zawierają w swoich cząsteczkach anionowe grupy sulfonowe, które utrudniają cząsteczkom barwników wejście w fizyczny kontakt z ujemnie zjonizowanym włóknem celulozowym. W celu pokonania bariery elektrostatycznego oddziaływania barwnik włókno jest niezbędny dodatek elektrolitów. Najczęściej stosowanymi elektrolitami są chlorek sodu lub siarczan (VI) disodu. Proces sorpcji barwnika z kąpieli na włókno przeprowadza się w środowisku zbliżonym do obojętnego. W trakcie barwienia ustala się stan równowagowy pomiędzy stężeniem barwnika w roztworze i na włóknem.

$$\frac{[B_w^{2-}][K_w^+]}{[B_k^{2-}][K_k^+]} = const$$

gdzie:

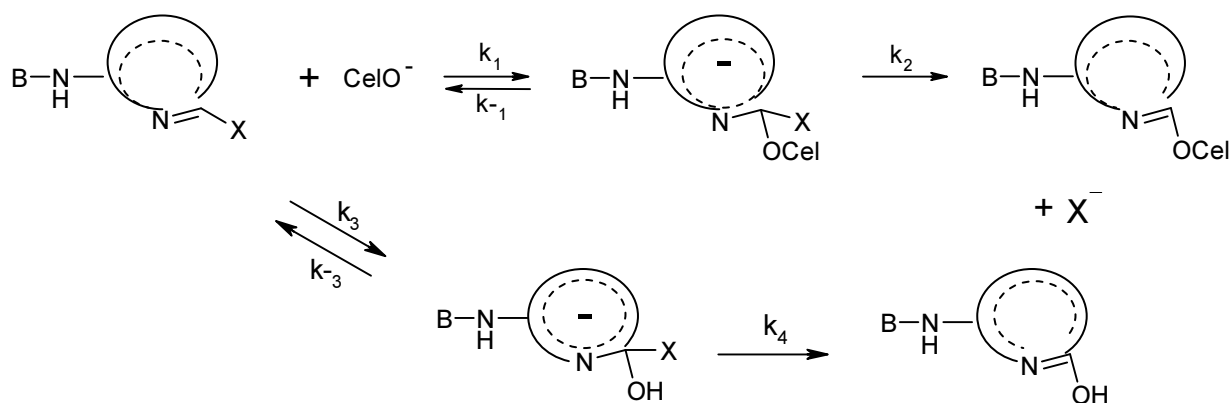
$[B_w^{2-}]$ – stężenie anionów barwnika we włóknem,

$[K_w^+]$ – stężenie kationów barwnika we włóknem,

$[B_k^{2-}]$ – stężenie anionów barwnika w kąpieli,

$[K_k^+]$ – stężenie kationów barwnika w kąpieli.

Zwiększenie stężenia elektrolitu w kąpeli pozwala na przesunięcie stanu równowagi na korzyść włókna. Również zmniejszenie krotności kąpeli pozwala na lepsze wykorzystanie barwnika. Drugim etapem procesu barwienia jest reakcja z włóknem celulozowym. Reakcja przebiega w obecności alkaliów, co wynika z mechanizmu reakcji barwnik-włókno. Barwniki zawierające w cząsteczce atom chloru lub fluoru (triazynowe, pirymidynowe, chinoksalinowe) reagują z celulozą według mechanizmu nukleofilowego podstawienia aromatycznego typu S_N2 przedstawionego schematycznie na rys. 20.



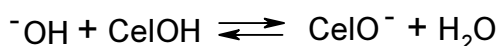
Rys. 20. Schemat reakcji barwników reaktywnych z celulozą wg. mechanizmu nukleofilowego aromatycznego podstawienia [13]

Jeżeli X stanowi anion chlorkowy lub fluorowy, który jest grupą opuszczającą układ barwnik-włókno, wtedy szybkość reakcji k_2 przewyższa szybkość reakcji k_{-1} . Sumaryczną szybkość reakcji barwienia można przedstawić równaniem:

$$\text{szybkość barwienia} = k_{-1} [\text{CelO}^-] \left[\text{B-NH-Ar-N=X} \right]$$

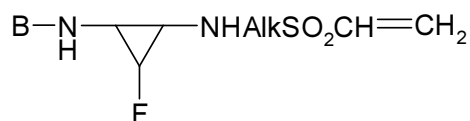
Szybkość reakcji wiązania się z włóknem rośnie wraz ze stężeniem zjonizowanych grup hydroksylowych celulozy, czemu sprzyja dodatek alkaliów do kąpeli. Jednocześnie zachodzi konkurencyjna reakcja hydrolizy układu reaktywnego, zależna również od stężenia jonów hydroksylowych w środowisku reakcji.

Barwnik reaktywny znajdujący się w kąpeli ulega całkowitej reakcji hydrolizy ze względu na brak kontaktu fizycznego z włóknem celulozowym. Stężenie barwnika we włóknie jest wyższe niż w kąpeli. Anion CelO^- wykazuje silniejszy charakter nukleofilowy niż jon hydroksylowy OH^- . Ponadto na włóknie ustala się stan równowagowy:

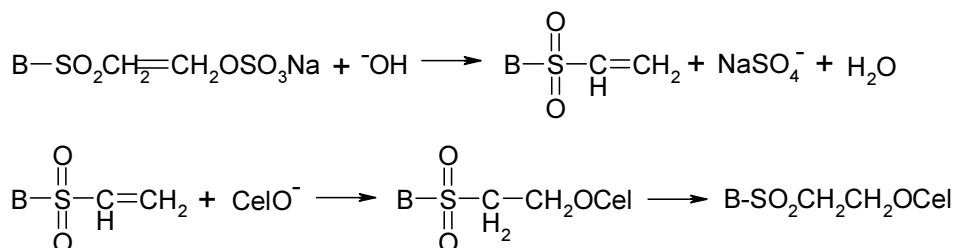


co powoduje, że szybkość reakcji z celulozą jest kilkakrotnie większa niż szybkość reakcji hydrolizy barwnika znajdującego się na włóknie.

Barwniki zawierające jako układ reaktywny ugrupowanie winylosulfonylowe (Cibacron C rys. 21) lub ugrupowanie 2-siarczanoetylosulfonylowe będące prekursorem ugrupowania winylosulfonylowego (Remazol, Sumifix Supra, Drimaren) reagują z włóknem celulozowym według mechanizmu reakcji nukleofilowego przyłączenia do wiązania nienasyconego (rys.22).



Rys. 21. Wzór strukturalny barwników z asortymentu Cibacron C



Rys. 22. Schemat reakcji barwników reaktywnych winylosulfonylowych z celulozą

Ugrupowanie 2-siarczanoetylosulfonylowe zwiększa rozpuszczalność oraz stabilność barwnika podczas przechowywania. W kąpielach farbiarskich niezbędny jest dodatek elektrolitów oraz alkaliów, których zadaniem jest przekształcenie prekursora w formę reaktywną, zapewnienie odpowiedniego stężenia jonów CelO^- oraz przesunięcie stanu równowagi barwnika na korzyść włókna.

Z ponad 300 układów reaktywnych tylko nieliczne znalazły praktyczne znaczenie podczas barwienia włókien celulozowych. Każdy z tych układów wymaga określonych parametrów dotyczących temperatury i pH środowiska w celu maksymalnego związania się z włóknem celulozowym.

80°C	60°C	40°C
		<u>Dichlorotriazyna</u>
		<u>Difluorochloropirydymina</u>
		<u>Monofluorotriazyna</u>
		<u>Dichlorochinoksalina</u>
	<u>Winylosulfonylowe</u>	
	<u>Monochlorotriazyna</u>	
<u>Trichloropirydymina</u>		

Rys. 23. Optymalna temperatura barwienia w metodach wyciągowych barwnikami reaktywnymi

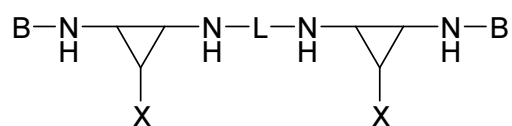
Całkowita wydajność barwienia (T) określająca procentowe wykorzystanie barwnika jest iloczynem stopnia wyczerpywania barwnika z kąpeli (E) oraz stopnia związania (F) z barwionym włóknem [15].

$$T(\%) = \frac{E[\%] \cdot F[\%]}{100\%}$$

We współczesnym proekologicznym świecie dąży się ze względów ekonomicznych i ekologicznych do ilościowego wykorzystania barwnika. Pierwsze barwniki zawierające jeden układ reaktywny podczas barwienia metodami wyciągowymi na średnie kolory wykazywały stopnie związania z włóknem z reguły nie przekraczające 60%. Ponadto niskie powinowactwo do włókien celulozowych, związane z niewielkimi masami molowymi tych związków, powodowało niską wydajność barwienia. Wprowadzenie do cząsteczki drugiego układu reaktywnego zwiększa stopień związania do 70-80%, a nawet do 90% podczas barwienia przy niskich krotnościach. Z kolei wybarwienia o wyższej procentowości charakteryzują się stopniem związania wynoszącym 60-70%.

Istotną rolę odgrywa również sposób barwienia. W metodach Pad-batch stopnie związania z włóknem zwiększają się o 10-20% dla obydwu grup barwników.

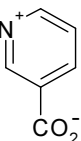
W procesach barwienia ok. 60% barwników reaktywnych jest wykorzystywanych w metodach wyciągowych. Zwraca się uwagę zarówno na substatywność barwników do włókien celulozowych i liczbę grup sulfonowych obecnych w cząsteczce barwnika. Barwnik substatywny do włókien celulozowych charakteryzuje się płaską, liniową budową cząsteczki o odpowiedniej masie cząsteczkowej oraz określonej liczbie grup sulfonowych, korzystnie ułożonych prostopadle do liniowości cząsteczek barwnika. Współczynnikami wyczerpywania 80-95% charakteryzują się barwniki z dwoma pierścieniami triazynowymi, połączonymi diaminą o wzorze przedstawionym na rys. 24.



Procion H-E, Cibacron X= Cl L= Aryl

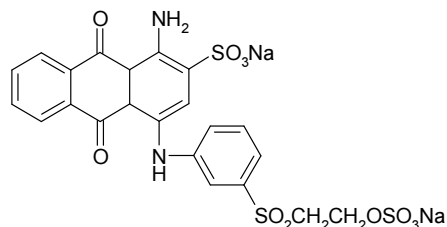
Cibacron LS X= F L= Aryl, Alkil

Drimarene XN X=Cl L= Etyl

Kayacelon React X=  L= Aryl

Rys. 24. Wzór barwników ditriazynowych

Przy standardowych wybarwieniach barwniki wiążą się z włóknem celulozowym w ilości 70-90%. Barwniki z ugrupowaniami 2-siarczanoetylosulfonyłowymi, głównie Remazole wykazują w środowisku zbliżonym do obojętnego niewielkie powinowactwo do włókien celulozowych. Jako przykład można przytoczyć C.I. Reactive Blue 19 (rys. 25).



Rys. 25. Wzór strukturalny C.I. Reactive Blue 19

Współczynniki wyczerpywania C.I. Reactive Blue 19 i jego pochodnych zamieszczono w tabeli 4.

Tabela 4. Współczynniki wyczerpywania z kąpeli barwnika C.I. Reactive Blue 19 i jego pochodnych.

Związek	Współczynniki wyczerpywania [%] przy różnych stężeniach siarczanu sodu.	
	25 g/dm ³	50 g/dm ³
B-SO₂CH₂CH₂OSO₃Na	22	33
B-SO₂CH=CH₂	81	95
B-SO₂CH₂CH₂OH	25	35

Analogiczna sytuacja występuje podczas aplikacji C.I. Reactive Black 5.

W celu zwiększenia wyczerpywania z kąpeli farbiarskiej w przypadkach barwienia tymi barwnikami należy dodawać roztwór węglanu sodowego porcjami. Przy takim postępowaniu osiąga się bardzo wysokie współczynniki wyczerpywania, a tym samym wydajność procesu barwienia.

4. Kierunki rozwojowe w grupie barwników reaktywnych przeznaczonych do barwienia włókien celulozowych

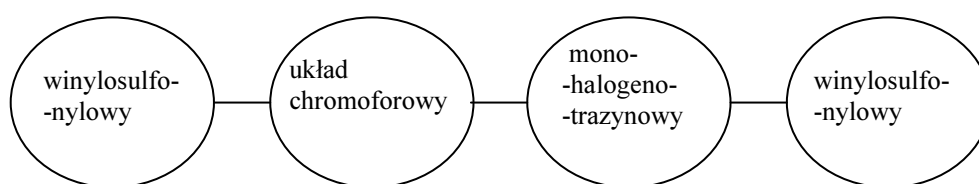
- Zwiększenie ilości układów reaktywnych znajdujących się w cząsteczce barwnika. Opatentowano i wprowadzono do produkcji przemysłowej barwniki reaktywne posiadające trzy układy reaktywne.

Firma Huntsman wprowadziła w 2010r. na rynek nowy asortyment barwników reaktywnych pod nazwą Avitera SE zawierających trzy układy reaktywne prawdopodobnie dwa

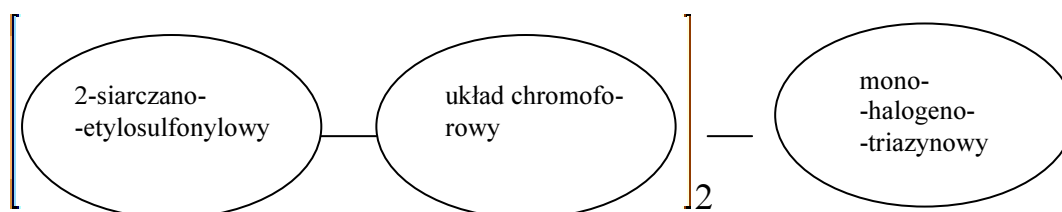
siarczanoetylosulfonylowe i jeden chlorotriazynowy. Inne kombinacje dotyczące barwników z trzema układami reaktywnymi znajdującymi się w cząsteczce barwnika to:

- monochlorotriazynowy, monofluorotriazynowy i winylosulfonylowy,
- α -bromoakrylowy, winylosulfonylowy, monochlorotriazynowy,
- monohalogeno-triazynowy,
- 2-siarczanoetylosulfonylowy, chloroetylosulfonylowy, monochlorotriazynowy,
- monochlorotriazynowy, 2-siarczanoetylosulfonylowy i fluorochloropirymidynowy.

Schematycznie można to przedstawić na rys. 26 i 27.



Rys. 26. Schemat budowy barwnika reaktywnego z trzema grupami reaktywnymi



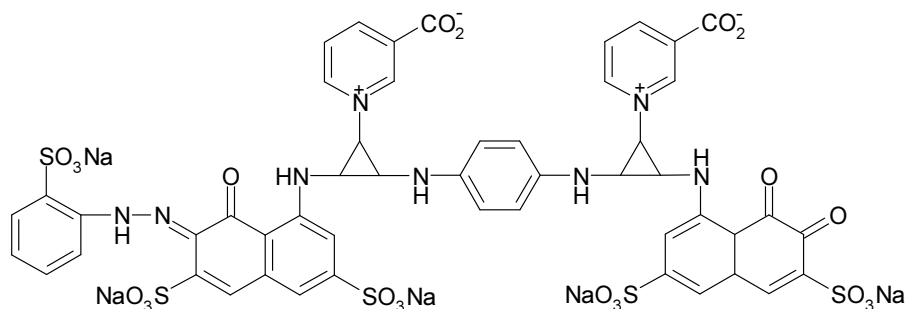
Rys. 27. Schemat budowy barwników reaktywnych z trzema układami reaktywnymi.

- Patentowane są barwniki zawierające nowe układy reaktywne. Dotychczas patent uzyskało ponad 300 różnych układów reaktywnych.
- Eliminowane są barwniki wykazujące działanie alergogenne i mutagenne.
- Opracowywane są metody aplikacji zmniejszające ilości używanych elektrolitów, skrócenia czasu operacji, zmniejszenia ilości ścieków oraz oczyszczania ścieków pobarwiarskich.
- Dąży się do podwyższenia odporności użytkowych wybarwień.

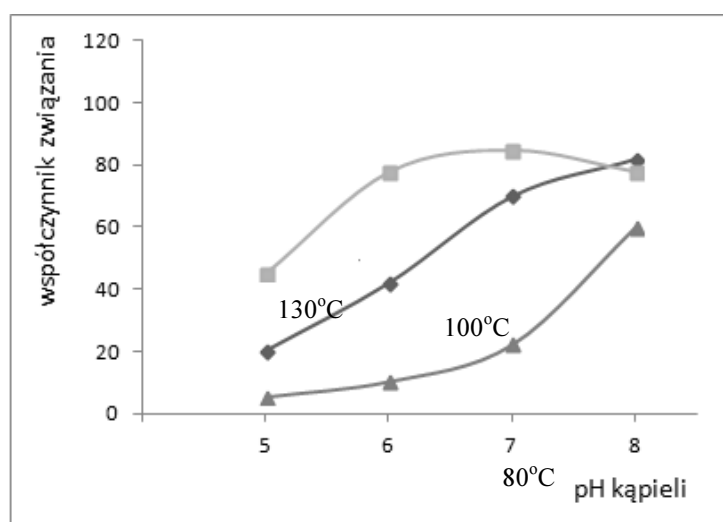
Barwniki Kayacelon React

Jest to grupa dwufunkcyjnych barwników reagujących z włóknami celulozowymi w środowisku zbliżonym do obojętnego. Otrzymuje się je w wyniku kondensacji barwników typu Procion H-E z kwasem nikotynowym. Procesy aplikacji barwników prowadzi się z kąpeli zawierającej barwnik, elektrolity i bufor o pH 6,5-8,0, w temperaturach 100-130°C, czyli temperaturach

zblizonych do barwienia włókien poliestrowych barwnikami zawiesinowymi. Barwniki 3-karboksypirydynotriazynowe (Kayacelon React) polecane są do jednoetapowych, jednokąpielowych metod barwienia mieszanek polyester-bawełna [16]. Wpływ temperatury i pH barwienia na współczynniki związania barwnika Reactive Red 221 (rys. 28) przedstawiono na rys. 29.

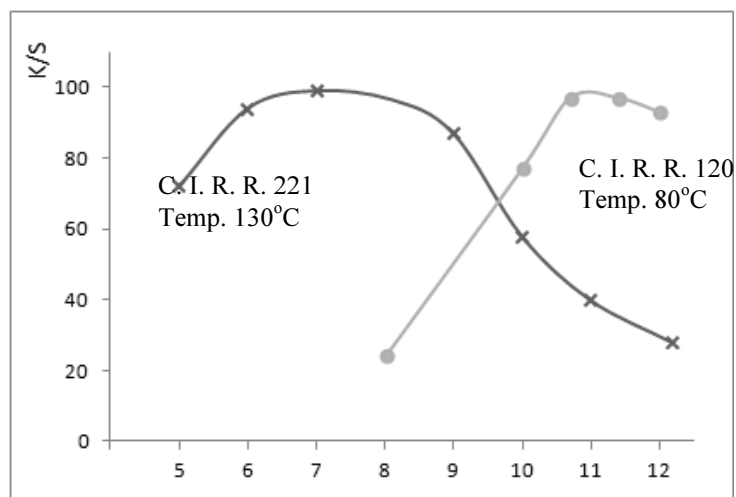


Rys. 28. Wzór strukturalny Reactive Red 221



Rys. 29. Wpływ pH przy różnych temperaturach barwienia na współczynnik związania z włóknem celulozowym

W naszych badaniach zastosowaliśmy jako bufony sole sodowe kwasów etano-2-sulfonowych, o stężeniu $0,01 \text{ mol/dm}^3$, pH 7,5, w temp. 100°C . Współczynnik wyczerpywania z kąpiel o stężeniu siarczanu sodu 40 g/dm^3 wynosi $90,7\%$, a współczynnik związania $90,6\%$, co daje wydajność barwienia $82,2\%$. Z naszych obserwacji wynika, że należy powoli podgrzać kąpiel barwiącą. Zbyt szybkie podgrzanie powoduje nierównomierne wybarwienie i tylko o nieznacznie wyższej intensywności w stosunku do wybarwień prekursorem tego barwnika (C.I. Reactive Red 120, pochodna monochlorotriazynowa), przy tych samych stężeniach w kąpiel oraz zbliżonych współczynnikach wyczerpywania. Wartości względnej intensywności wybarwień K/S w funkcji pH kąpiel przedstawiono na rys. 30.



Rys. 30. Wpływ pH na względne intensywności wybarwień C.I. Reactive Red 221 i C. I. Reactive Red 120 w różnych temperaturach

Barwniki Avitera SE [17]

Barwniki Avitera SE zostały wprowadzone na rynek przez firmę Huntsman Textile Effects w 2010 r. Barwniki zawierają trzy grupy reaktywne. W pierwszym etapie wprowadzono trzy barwniki tworzące trójkę chromatyczną:

C.I. Reactive Yellow 217,

C.I. Reactive Red 286,

C.I. Reactive Blue 281.

Potencjometryczne miareczkowanie azotanem srebra wykazało zawartość chlorków poniżej 0,3%. Analiza jakościowa nie wykazała obecności jonów siarczanowych.

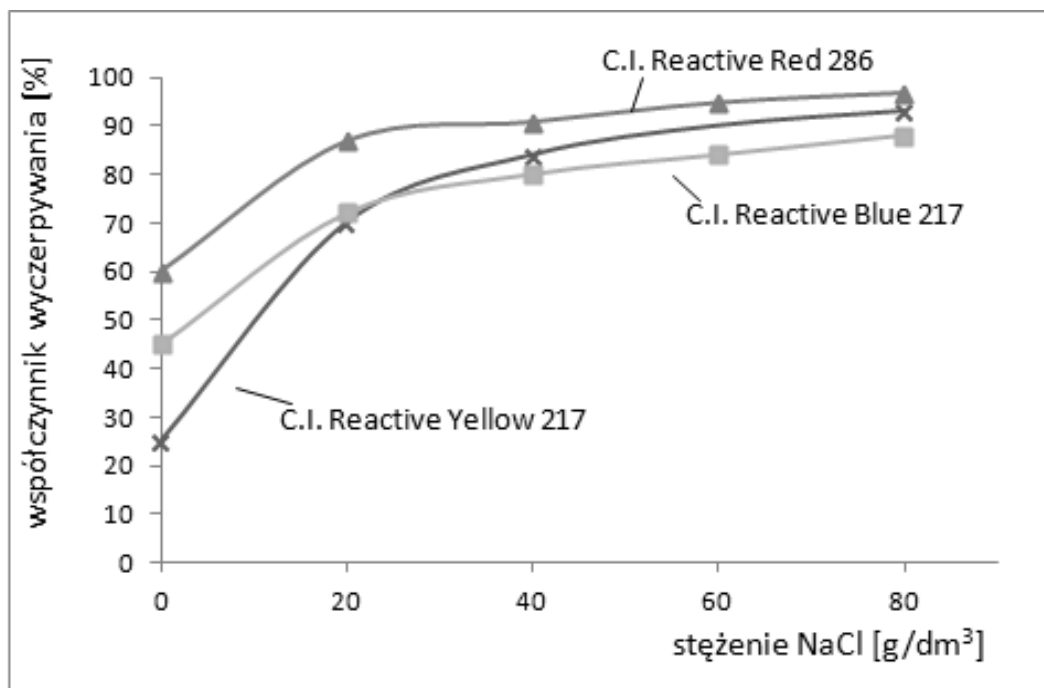
Badania spektrofotometryczne przeprowadzono przy stężeniu barwnika $1,2 \times 10^{-3} \text{ g/dm}^3$ oraz stężeniach chlorku sodu od $0\text{--}80 \text{ g/dm}^3$. Wybrane wyniki umieszczono w tabeli 5.

Tabela 5. Właściwości spektroskopowe barwników Avitera SE

Barwnik	Właściwości spektroskopowe			
	H ₂ O		H ₂ O + 60g/dm ³	
	λ [nm]	A [dm ³ /gcm]	λ [nm]	A [dm ³ /gcm]
C.I. Reactive Yellow 217	420,9	44,96	413,0	42,84
C.I. Reactive Red 286	518,0	47,68	515,1	46,16
	541,9	48,50	539,0	41,12
C.I. Reactive Blue 281	623,9	62,57	623,0	60,68

W kąpielach pobarwiarskich barwniki Avitera SE w niewielkim stopniu zmieniają swoje właściwości spektrofotometryczne (prawdopodobnie wskutek agregacji). W barwniku Reactive Red 286 pasmo długofalowe ulega zmniejszaniu w roztworze solanki.

Wyznaczono współczynniki wyczerpywania na włókno bawełniane w zależności od ilości dodanego chlorku sodowego. Uzyskane wyniki przedstawiono na rys. 31.



Rys. 31. Wpływ stężenia elektrolitu na wartość wyczerpywania z kąpeli

Badane barwniki, mimo że są polecane przez producenta jako barwniki kompatybilne tworzące trójkę chromatyczną, różnią się powinowactwem do włókna celulozowego, zwłaszcza przy braku elektrolitu w kąpeli.

Barwienie tkanin bawełnianych i wiskozowych przeprowadzono dwiema metodami. W metodzie pierwszej do kąpeli chlorek sodu 60g/dm^3 dodawano przed barwnikiem, w metodzie drugiej chlorek sodu dodawano po barwniku (klasyczna metoda). Krotność kąpeli 1:10. Oznaczono spektrofotometrycznie współczynniki wyczerpywania z kąpeli i związania z włóknem po obgotowaniu wybarwionej próbki w azeotropie pirydyna-woda (80% pirydyna).

Kąpiel alkalizowano roztworem węglanu sodowego pH 10,5-10,6 (w dwóch porcjach) lub węglanem sodowym i ługiem sodowym pH 11,5-12,0. Uzyskane wyniki dotyczące stopnia wyczerpywania i związania z włóknem zestawiono w tabeli 6. W obydwu metodach uzyskano zbliżone wartości współczynników wyczerpywania i związania z włóknem.

Tabela 6. Współczynniki wyczerpywania z kąpeli (E), związanie z włóknem celulozowym barwników (F) oraz wydajność barwienia T. Wybarwienia 1%

Barwnik	bawełna			wiskoza		
	E	F	T	E	F	T
C.I. Reactive Yellow 217	89,1	93,2	83,0	89,2	96,9	86,4
C.I. Reactive Red 286	91,5	98,5	90,1	93,5	99,6	93,1
C.I. Reactive Blue 281	86,0	98,2	84,5	85,6	99,0	84,7

Odporności użytkowe na działanie czynników mokrych są tylko nieznacznie wyższe niż odporności barwników Procion H-E i wynoszą od 4 do 5.

5. Przyczyny pogorszenia odporności mokrych wybarwień.

Zasadniczo można wymienić dwie przyczyny dotyczące nieznacznego pogorszenia odporności mokrych wybarwień:

- na włóknie celulozowym znajdują się cząsteczki barwnika nie związanego kowalencyjnie z włóknem celulozowym.
- wiązanie kowalencyjne (pseudostrowe lub eterowe) w trakcie badań odporności mokrych ulega hydrolizie (również w trakcie użytkowania wyrobów barwionych barwnikami reaktywnymi).

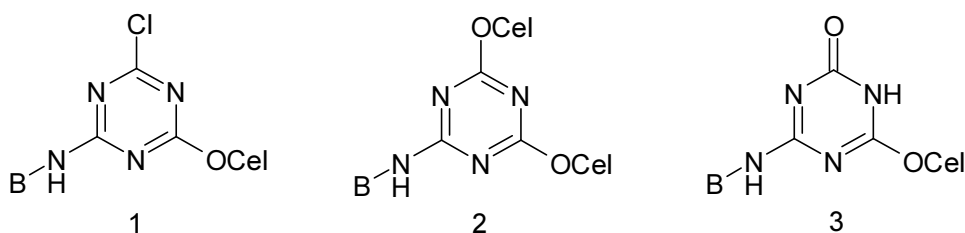
Ad. 1.

W trakcie syntezy barwników reaktywnych, przechowywania oraz aplikacji na włókna celulozowe barwniki reaktywne ulegają hydrolizie. Zhydrolizowane barwniki posiadają powinowactwo do włókien celulozowych. Produkty te niecałkowicie usuwane są z włókna w procesach prania. Niektóre grupy barwników po hydrolizie charakteryzują się wyższą substantywnością niż barwniki reaktywne. Dotyczy to głównie barwników z ugrupowaniami 2-siarczanoetylosulfonyłowymi. W trakcie aplikacji na włókna celulozowe, zwłaszcza przy dużych intensywnościach wybarwień (dużych stężeniach barwników w kąpielach i dużych stężeniach elektrolitów w kąpielach), barwniki agregują w porach włókna, co utrudnia wiązanie się z grupami hydroksylowymi celulozy. Z reguły wybarwienia o większej intensywności posiadają niższe odporności (zabrudzenie tkanin towarzyszących) na działanie czynników mokrych.

Ad. 2.

W trakcie użytkowania wyrobów wykonanych z włókien celulozowych barwionych barwnikami reaktywnymi, wiązania barwnik włókno ulegają hydrolizie. Wpływ na szybkość

hydrolizy posiada pH oraz temperatura np. w grupie barwników dichlorotriazynowych są możliwe trzy połączenia z celulozą (rys.32).



Rys. 32. Możliwe połączenia barwnika dichlorotriazynowego z włóknem celulozowym

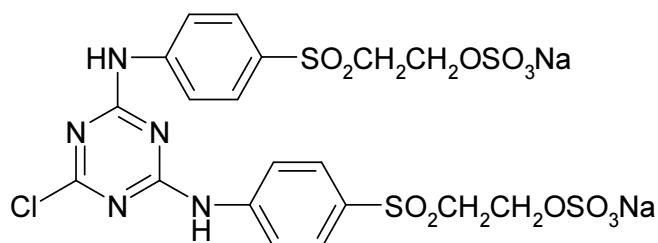
W środowisku kwaśnym hydrolizie najłatwiej ulega połączenie opisane strukturą 3, w środowisku alkalicznym hydrolizie ulega struktura 1.

Wiązania eterowe z celulozą są z kolei mniej odporne na działanie środowiska alkalicznego.

6. Sposoby poprawy odporności wybarwień na czynniki mokre

Istnieje szereg sposobów poprawy odporności wybarwień na czynniki poprzez związanie zhydrolizowanych barwników z włóknem celulozowym:

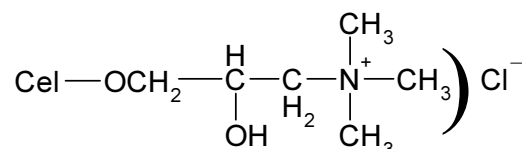
- poprzez użycie wielofunkcyjnych środków sieciujących np. 2-chloro-4,6-di(aminobenzeno-4'-siarczanoetylosulfonylo)-1,3,5-triazyny (rys. 33).



Rys. 33. Wzór środka sieciującego pochodnego 1,3,5-triazyny

- odpowiednio dozując alkalia do kąpieli lub napawając wybarwione włókna celulozowe przedstawionym związkiem można związać zhydrolizowane barwniki z włóknem celulozowym.
- zastosowanie wielkocząsteczkowych produktów o charakterze kationowym, głównie kationowych związków poliaminowych będących czwartorzędownymi solami amoniowymi. Do tego typu związków należą Zetesal 2000, Finofix FRD, Serofix FFK, Cyclanon ER, Utrwalacz B, Akwaton. Związki te są stabilne w środowisku kwaśnym. Stosuje się je w metodach wyciągowych oraz przez napawanie, uzyskując bardzo dobre odporności na działanie czynników mokrych. W zasadzie jest to główna metoda utrwalania wybarwień z użyciem barwników reaktywnych i bezpośrednich.

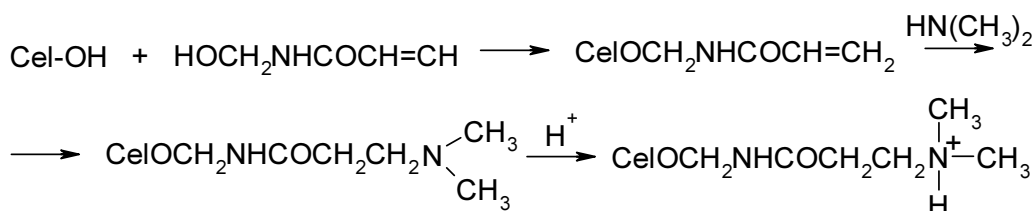
- modyfikację struktur barwników służących do druku przez wprowadzenie ugrupowań winylo-sulfonylowych. W procesach drukowania stosuje się barwniki razem z winylowym monomerem o charakterze kationowym.
- modyfikację włókien celulozowych przez kationizowanie za pomocą reaktywnych polimerów kationowych lub soli amoniowych np. chlorek 1-chloro-2-hydroksytrimetyloamoniowy propanu (rys. 34).



Rys. 34. Wzór celulozy modyfikowanej czwartorzędową solą amoniową pochodną propanu

Tak modyfikowaną celulozę można barwić barwnikami reaktywnymi z kąpieli nie zawierającej elektrolitów. Następnie środowisko alkalizuje się i następuje wiązanie się barwników z grupami hydroksylowymi włókna celulozowego.

Można również modyfikować włókna celulozowe przez kondensację z N-metyloakrylo-amidem (rys. 35) a następnie przyłączenie odpowiednich amin.



Rys. 35. Schemat reakcji celulozy z N-metyloakryloamidem i dimetyloaminą

Barwienie przeprowadza się w środowisku wodnym o pH 5.0, bez dodatku elektrolitu, a następnie tkaninę napawa się alkaliem i następuje wiązanie się barwników z włóknem celulozowym.

Literatura:

1. Chemical Fibres International, *Global production of synthetic fibres*, 2013 (3), 128.
2. W. Czajkowski: „*Barwniki reaktywne do włókien celulozowych*” XVIII Seminarium Polskich Chemików Kolorystów, Szczyrk, 2002r.
3. ICI ,BP 772 030; 781 930; 797 946 (1954).
4. A. H. M. Renfrew, J.A. Taylor: *Cellulose reactive dyes: recent development and trends*, Rev. Prog. Coloration, 1990, **20**, 1.
5. C. Schotten. Ber., 1884, **17**, 2544.
6. E. Baumann. Ber., 1886, 19, 3218.
7. Hoechst, EP 513 657 (1992).
8. Zeneca, EP 876 430 (1998).
9. BASF, PCT Int. Appl. WO 99 27, 019 (1999).
10. Bayer, EP 501 252 (1992).
11. Ciba-Geigy USP 5 155 271 (1990).
12. Informator Chemika Kolorysty, 2005 (6), 21.
13. H. Zollinger, *Color Chemistry, Synthesis, Properties and Application of Organic Dyes and Pigments*, Verlag, Helvetica Chimica Acta, Willey-VCH 2003, 237.
14. K. Hunger, *Industrial Dyes Chemistry, properties, applications*, Willey-VCH, 2000, 348.
15. D. M. Lewis: *Recent developments in reactive dyes: chemistry and application processes*, Advances in Colour Science and Technology, 2001, 4(2), 41.
16. K. Blus, J. Paluszkievicz, W. Czajkowski: *Reactive Dyes for single-bath and single-stage dyeing of polyester-cellulose blends*, Fibres&Textiles in Eastern Europe, 2005, **13** (5), 54.
17. M. A. Pogoda, *Avitera SE I Eriopon LT, Rewolucja w barwieniu wyciągowych włókien celulozowych barwnikami reaktywnymi*, XXVII Seminarium Polskich Chemików Kolorystów, Ustroń-Jaszowiec 2011, str. 55.

Zenon Grabarczyk

Clarchem Polska Sp. z o.o.

Kierunki zmian w technologii barwienia bawełny w ujęciu historycznym

Abstract

The article shows how cotton has been dyed over the centuries. Methods of dyeing with natural and synthetic dyes were described. Presented are the advantages and disadvantages of different groups of dyes. When assessing the suitability of particular groups of dyes for dyeing cotton various criteria were taken into account, but the author focused on the simplicity of the dyeing process.

Streszczenie

W artykule przedstawiono jak na przestrzeni wieków barwiono bawełnę. Opisano sposoby barwienia barwnikami naturalnymi i syntetycznymi. Przedstawione zostały zalety i wady poszczególnych grup barwników. Przy ocenie przydatności poszczególnych grup barwników do barwienia bawełny uwzględniono różne kryteria, ale skupiono się na prostocie ich stosowania.

Rewolucja przemysłowa to proces zmian technologicznych, gospodarczych, społecznych oraz kulturalnych, który został zapoczątkowany w XVIII wieku w Anglii i Szkocji w najbogatszym i najlepiej rozwiniętym kraju. Główną przyczyną rewolucji przemysłowej była eksplozja demograficzna. Wzrost liczby mieszkańców spowodował wzrost zapotrzebowania na żywność, odzież i pozostałe artykuły rynkowe. Nie mogły ich zaspokoić manufaktury, które od produkcji rzemieślniczej różniły się tylko organizacją procesu produkcji. Nie mniej ważną przyczyną rewolucji przemysłowej była rewolucja agrarna (rolna), która doprowadziła do przemiany tradycyjnego feudalnego rolnictwa w rolnictwo nowoczesne wyspecjalizowane typu farmerskiego. Nadwyżki żywności i zmniejszenie zatrudnienia w rolnictwie spowodowało przepływ ludności do miast do pracy w powstającym wtedy przemyśle. Konsekwencją rewolucji było przejście od produkcji rzemieślniczej do produkcji fabrycznej na skalę przemysłową. Po raz pierwszy termin „rewolucja przemysłowa” został użyty w tytule książki historyka Arnolda Toynbee w roku 1884, w której autor charakteryzował lata 1760-1830 jako najczarniejszy okres w dziejach Anglii.

Dlaczego rewolucja przemysłowa zaczęła się w Anglii? Przyczyn jest wiele, ale istotne jest wyspiarskie położenie co daje pewną izolację od Europy kontynentalnej, a z drugiej strony tworzyło konieczność rozbudowy floty zarówno wojennej jak i handlowej. Brytyjska Kompania Wschodnioindyjska (ang. British East India Company) powstała w 1600 r. z siedzibą w Londynie i grupowała angielskich inwestorów, działała głównie na terenie dzisiejszych Indii, także w Azji Południowo-Wschodniej i na Dalekim Wschodzie. Była w czasie swej działalności jednym z głównych filarów rozwoju ekonomicznego Anglii i miała ogromny wpływ na imperialną politykę tego kraju. To dzięki niej Europa poznała barwne i drukowane tkaniny bawełniane. Import

tkanin z Azji nie był w stanie pokryć rosnące europejskie zapotrzebowanie, zaczęto zatem produkować je w Anglii. Rosnące zapotrzebowanie na tkaniny było powodem poszukiwania nowych rozwiązań technologicznych i wynalazków. W roku 1733 John Kay wynalazł maszynę tkacką, latające czółenko mechaniczne, czółenko szybkobieżne („Flying Shuttle”), a dokładniej skonstruował mechanizm, w którym sznurek wprowadzał w ruch czółenko, zastępując jego ręczne przerzucanie. Możliwość produkcji większej ilości tkanin spowodowała zwiększone zapotrzebowanie na przędze, a ponieważ potrzeba jest matką wynalazków powstała Spinning Jenny; maszyna przędzalnicza wynaleziona przez Jamesa Hargreavesa w 1764 r. (przędzarka wózkowa) i udoskonalona przez Richarda Arkwrighta w 1767 r. przędzarka o napędzie wodnym, tzw. „rama wodna”. Hargreaves wynalazł pierwszą wielowrzecionową mechaniczną przędzarkę, można było na niej wytwarzać jednocześnie 16 nici. Początkowo Przędzająca Jenny była napędzana siłą ludzkich mięśni, lecz już w 1779 r. Samuel Crompton udoskonalił ją tak, aby wykorzystywała jako napęd mechaniczny koło wodne. Skonstruował maszynę przędzalniczą z mechanicznym formowaniem nici o nazwie „Muł Cromptona” lub tzw. nawijarka mulejowa (spinning mule).

Stosowanie koła wodnego nie było jednak wszędzie możliwe, więc wynalazcy szukali innych rozwiązań. W 1763 r. James Watt zmodernizował silnik parowy Thomasa Newcomena (1663-1729) z 1712 r. Watt zbudował też mechanizm, za pomocą którego ruch posuwistozwrotny tłoków był zamieniany na ruch obrotowy. W 1784 r. powstała pierwsza fabryka przędzalnicza, w której użyto silniki parowe Watta. Zapotrzebowanie na maszyny parowe powodowało wzrost znaczenia górnictwa i hutnictwa.

W latach rewolucji przemysłowej wydajność procesów barwienia, drukowania i innych wykończeni była mała i nie nadążała za produkcją tkanin. Barwionych było tylko około 10% tkanin, a procesy wykorzystujące barwniki naturalne były niezwykle pracochłonne i kosztowne. Miarą pracochłonności barwienia była cena, która była równa połowie całkowitych kosztów robocizny wykonania zamówionego sukna z powierzonej wełny. W pewnej polskiej manufakturze z XVII wieku koszty przedstawiały się następująco:

Od wytkania postawu z wyprzędzeniem	zł 18
Od folusza	zł 4
Od postrzygania	zł 4
Od ufarbowania	<u>zł 24</u>
Razem	zł 48

W przypadku lnu i bawełny mogło to być znacznie więcej.

Barwniki naturalne to w przeważającej masie były barwnikami roślinnymi a tylko kilka było pochodzenia zwierzęcego. Znany od starożytności i stosowanym także w średniowieczu

był barwnik szkarłatny *kermes* otrzymywany z owadów *Coccus illicis*. Owady te żyją na dębie *Quercus coccifera* i *Quercus ilex*. Odpowiednikiem kermesu był *Czerwiec polski* (*Porphyrophora polonica*) owad żerujący na korzeniach *Czerwca trwałego* (*Scleranthus perennis*), rośliny zielnej z rodziny goździkowatych, rosnącej na piaskach i ugorach. W miesiącu czerwcu larwy samiczek owada wykopywano z ziemi, zalewano wrzątkiem i suszono je na słońcu lub w piecach chlebowych. Do sprzedaży trafiał produkt sproszkowany albo bryły wielkości pięści powstałe ze zmieszania proszku owada z masłem. Tak spreparowany barwnik był jak byśmy dzisiaj powiedzieli hitem eksportowym Polski w XV i XVI wieku i trafiał do Włoch, Holandii, Francji, Anglii a także do Turcji. Handel nim ustał po rozpoczęciu importu z Ameryki koszenili meksykańskiej czyli sproszkowanego barwnika otrzymanego z samiczek owada *Cossus catti* żerującego na kaktusach *Nopalea coccinellifera* rosnących nie tylko w Meksyku ale i Południowej Ameryce, Indiach, Algierze itd, który okazał się znacznie wydajniejszy.

Marcin Siennik, mieszczanin krakowski i zielarz (ur. I połowa XVI wieku, zm. 1588 r. w Krakowie) tak opisuje technologię barwienia jedwabiu: jedwab owinięty w płótno wygotować w mydlinach, płukać w słonej, czystej wodzie, następnie rozpuścić ałun (funt na funt jedwabiu) i moczyć tkaninę przez osiem godzin, w wyplukany ponownie jedwab wetrzeć czerwec (3–4 uncje na funt), dodać 3 uncje tłuczonego galasu – dla ożywienia barwy – i zalać niewielką ilością wody. Czerwiec musiał być uprzednio odtłuszczony, czego dokonywano, macerując go w piwie bądź mieszając z żytnim ciastem. Z opisów rosyjskich z XIX wieku wiemy, że zabijano czerwce wrzątkiem, suszono je na słońcu lub w piecu chlebowym, rozcinano lub mielono i rozpuszczano w żytnim kwasie (barszczu). Usuwało to tłuszcz, który w przeciwieństwie do koszenili stanowił poważną przeszkodę przy zastosowaniu czerwca. Skrobia wiązała tłuszcze, a barwnik mógł przeniknąć do przędzy.

Stosowanymi w Europie a także w Polsce barwnikami roślinnymi była marzanna, urzet, krokosz i rezeda farbiarska. Szczególnie ważnym barwnikiem była marzanna której uprawy znajdowały się w południowej Francji, Flandrii, Czechach a także w Polsce. Jak ważne były to uprawy może świadczyć artykuł Ludwika Gayera, który ukazał się w kwartalniku „Biblioteka Warszawska” z 1845 r. (jak głosił podtytuł tego kwartalnika „Pismo poświęcone naukom, sztuce i przemysłowi”), który namawiał do uprawy tych roślin.

Proces otrzymywania barwnika z marzanny rozpoczynał się od wysuszenia korzenia i usunięcia z nich skórki i zmielenia w specjalnych młynach. Wyciąg wodny z tak spreparowanych korzeni był gotowy do barwienia. Włókna przed barwieniem poddawano zaprawianiu solami różnych metali. W zależności od użytej zaprawy otrzymywano różne trwałe laki barwne. Najwyżej ceniony był lak tzw. Czerwień turecka, która powstaje na podwójnej zaprawie glino-wo-wapniowej. Otrzymywano ją na przędzy bawełnianej, rzadziej na lnianej. Przędze najpierw

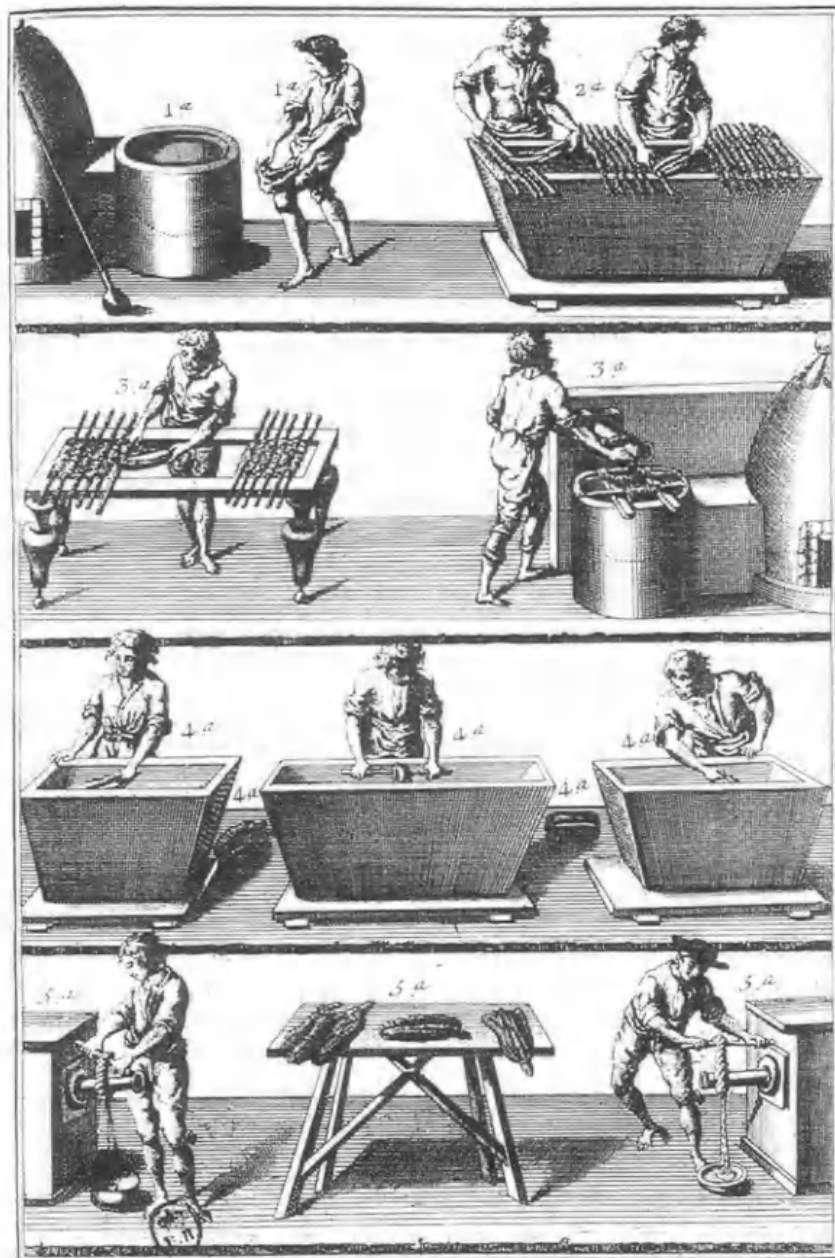
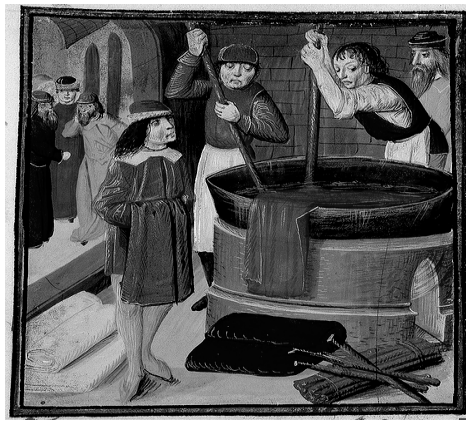
obgotowano w kąpieli alkalicznej a następnie poddawano operacjom olejenia i zaprawiania. Olejenie prowadzono w emulsji oleju z nawozem owczym lub krowim, później zaczęto używać zjełczały olej z oliwek tzw olej turnatowy w roztworze węgla potasowego. Zaprawiano alunem glinowym. Zaprawy wapniowej dostarczała woda o dużej twardości. Barwiono wyciągiem z marzanny z różnymi dodatkami. Operację olejenia i zaprawiania powtarzano wielokrotnie, za każdym razem susząc w podwyższonej temperaturze. Barwienie przedstawioną tu metodą trwało około 4 miesięcy.

Równie skomplikowane było barwienie urzetem i później zastępującym go indygiem. Aby wydobyć z tych roślin barwnik stosowano metodę fermentacyjną. Do kadzi z indygiem lub urzetem dodawano otrąb (w różnych krajach różne produkty zawierające skrobię lub inne cukry) zagotowanych z wodą. Gdy w kadzi rozwinęła się fermentacja dodawano alkalia. Najpierw był to mocz, później wapno, a połowie XVIII wieku węglan potasu, a później węglan sodu. Osad opadał na dno, a roztwór z nad osadu był gotowy do barwienia. Farbiarz czuwający nad fermentacją kadzi (inna nazwa używana w Polsce to kipa) poznawał jakość kąpieli po kolorze piany, lepkości i zapachu. W zależności od potrzeby dodawał indygo lub marzannę i czuwał, aby fermentacja przebiegała równomiernie. Od 1760 r. zamiast roztworu fermentacyjnego zaczęto używać mieszaniny witriolu żelaznego (siarczan żelaza) z wapnem, a od 1845 r. pył cynkowy z wapnem. Każdą taką pracowała wydajniej i straty (osad) były rzędu 10 %.

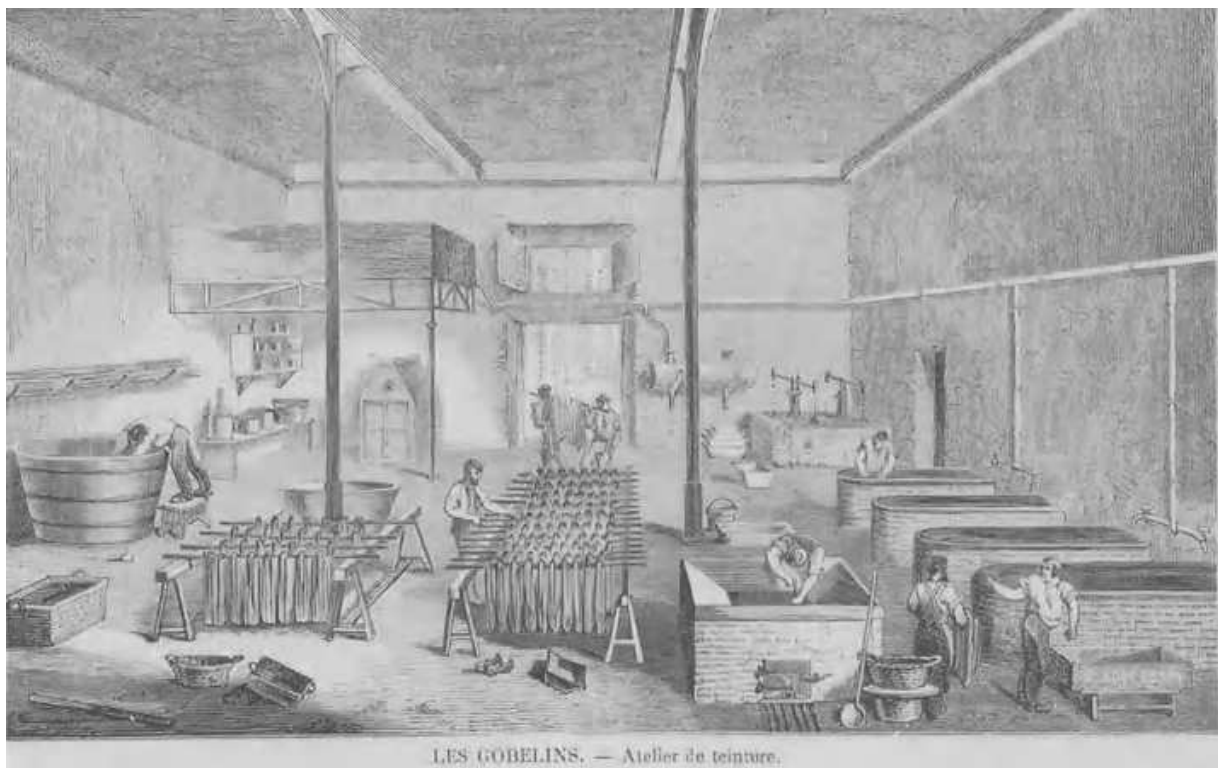
Wiedza mistrza farbiarskiego wynikała przede wszystkim z praktyki, z umiejętności stosowania różnego typu zapraw w połączeniu z wyciągami z roślin i zwierząt. Wiedzę tę niechętnie rozpowszechniał, nie mniej jednak już począwszy od XV wieku ukazywały się w formie książkowej przepisy cechowe dotyczące barwienia, głównie wełny, a później lnu, jedwabiu i bawełny. W 1429 r. ukazuje się w Wenecji rozprawa Mariogola dell'arte de Tintori. W 1510 r. wychodzi drugie wydanie tego dzieła.

Farbiarnia z okresu przed przemysłowego to pomieszczenie z szeregiem ogrzewanych kadzi z kołowrotami; kadzie nieogrzewane służyły do płukania. Pomieszczenia do przygotowywania roztworów barwników były wyposażone w kociołki, retorty i sita. Suszenie odbywało się w sposób naturalny - przez rozwieszanie.

Barwienie welny (sukna)



Barwienie jedwabiu



Druga połowa XVIII wieku i wiek XIX to okres rewolucji przemysłowej ale rozwój przemysłu chemicznego to dopiero druga połowa wieku XIX. Rozwój tego przemysłu podążał za

rozwojem chemii, szczególnie chemii związków organicznych. Pierwsze odkrycia barwników syntetycznych w połowie XIX wieku były dziełem przypadku. Celowe prace dotyczące zsyntetyzowania odpowiednich barwników nastąpiły znacznie później.

Pierwszy barwnik syntetyczny, jak jest to podawane w literaturze odkrył w 1856 r. **William Perkin**. Była to Moweina, którą zsyntetyzował prowadząc prace nad otrzymaniem chininy. Otrzymany w wyniku reakcji produkt nie był chininą a brunatnym osadem. Dociekliwość **Perkina** czym jest otrzymany osad spowodowała, że badając go wyodrębnił, w wyniku ekstrakcji wodą kryształy o barwie purpurowo fioletowej. Dalsze badania pozwoliły na stwierdzenie, że barwią one jedwab na piękny czysty kolor o dobrej odporności na wodę. Intuicja podpowiedziała **Perkinowi**, że jego wynalazek nadaje się do zastosowania w barwieniu i 1857 r. w Greenford Green założył wytwórnię **Moweiny**, bo tak został nazwany ten barwnik. W wytwórni tej produkowano później inne barwniki syntetyczne.

Powodzenie pierwszego barwnika syntetycznego spowodowało zainteresowanie badaniami nad syntezą innych barwników. W przeciągu kilku dziesięcioleci odkryto i wdrożono do produkcji i zastosowań we włókiennictwie szereg barwników. Najpierw były to odpowiedniki barwników naturalnych (indygo, alizaryna i ich pochodne), a później barwniki które zapoczątkowały takie grupy aplikacyjne jak, zaprawowe, zasadowe, bezpośrednie, siarkowe, kadziowe itd. Szczególnie barwniki bezpośrednie, których pierwszym reprezentantem była **Czerwień Kongo** odkryta w 1884 r., spowodowały rewolucję w barwieniu włókien celulozowych, a szczególnie bawełny. Można teraz było już barwić ją w różnych fazach przerobu, czyli jako włókno luźne, przędzę w motkach i na cewkach, w osnowie i tkaninie. Aby przyspieszyć i usprawnić barwienie, równoległe z pracami nad syntezą barwników, prowadzono prace nad nowymi urządzeniami do barwienia. I tak w drugiej połowie XIX wieku weszły w użycie cyrkulacyjne aparaty barwiarskie do barwienia włókien luźnych i przędzy we wszystkich jej postaciach. Pierwszy patent na taki aparat otrzymał **Weber** w 1858 r. Dużą popularnością cieszył się aparat **Obermayera** (1882 r.). a do wełny aparat **Essera** (1901 r.).

Zapotrzebowanie na barwniki syntetyczne przyczyniło się do powstania i gwałtownego rozwoju przemysłu chemicznego związków organicznych. Jednak nie w Anglii, a w Niemczech i Szwajcarii przemysł ten się szczególnie rozwinął. Ostatnie ćwierćwiecze wieku XIX to okres, w którym powstały takie giganty jak BASF, Bayer, Sandoz, Ciba, Geigy, Cassela.

Produkcja barwników syntetycznych od końca XIX wieku rozwijała się bardzo dynamicznie, oczywiście z przerwami na okres pierwszej i drugiej wojny światowej. W koncernach chemicznych produkujących barwniki łatwo można było przestawić się na produkcję materiałów wybuchowych, a także na produkcję gazów bojowych. Rozwój produkcji barwników uległ spowolnieniu dopiero w latach 60 XX wieku.

Na początku lat 50 do barwienia bawełny stosowano następujące grupy barwników: bezpośrednie, lodowe, siarkowe, kadziowe, indygosole, zaprawowe, zasadowe i oksydacyjne (Czerń anilinowa i dwufenyloaminowa). W 1956 r. do tych barwników dołączyła nowa grupa barwników – barwniki reaktywne.

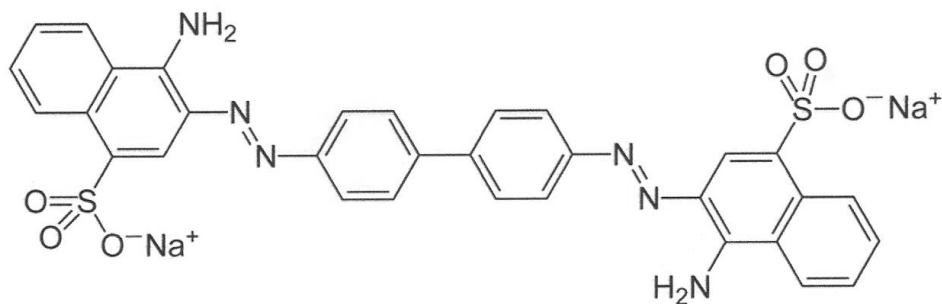
Przez następne lata następowało powolne eliminowanie pewnych grup barwników tak, że dzisiaj do barwienia bawełny używa się prawie wyłącznie barwników bezpośrednich i reaktywnych. Co było powodem tej eliminacji? Na pewno jak zawsze: po pierwsze powody ekonomiczne, po drugie jak dzisiaj się ogólnie mówi ekologiczne, po trzecie możliwość uzyskania pożądanych przez rynek wybarwień o wysokich trwałościach i po czwarte prostota procesu barwienia.

Jeżeli pierwszą rewolucję w barwieniu bawełny dokonały barwniki bezpośrednie, to drugą rewolucję zapoczątkowały wprowadzone w 1956 r. na światowy rynek Prociony i Cibacrony – barwniki reaktywne.

Barwniki bezpośrednie zmiotły z rynku barwniki naturalne, a barwniki reaktywne przyczyniły się do wyeliminowania barwników zasadowych, zaprawowych, czerni anilinowych, barwników lodowych, indygosoli oraz ograniczenia stosowania barwników kadziowych i siarkowych. Aby zrozumieć jak to się stało prześledźmy rozwój, stosowanie i w niektórych przypadkach przyczyny „upadku” niektórych grup barwników.

Zacznijmy od barwników bezpośrednich

Barwniki bezpośrednie. Pierwszy barwnik bezpośredni **Czerwień Kongo** w 1883 r. został wynaleziony przez Pawła Böttigera (Boettigera) Niemca z Łodzi. W roku 1884, 22 lutego uzyskał on na ten barwnik patent niemiecki.



Czerwień Kongo

Czerwień Kongo powstaje w wyniku sprzęgania tetrazowanej benzydyny z kwasem nadtlenowym. Barwnik ten nie był entuzjastycznie przyjęty ze względu na małą odporność na kwasy, ale stał się kamieniem milowym w rozwoju barwników bezpośrednich.

Syntezę tego barwnika poprzedziło w 1858 roku odkrycie przez Griessa związków diazowych, a później poznanie wielkiej reaktywności tych związków, w szczególności zdolności do

sprzęgania z aromatycznymi aminami, fenolami i naftolami. Już w 1863 r. został odkryty pierwszy barwnik azowy tzw. Brunat Bismarka (Martius), a dalej inne barwniki kwasowe.

Wkrótce po odkryciu Czerwieni Kogo otrzymano inne barwniki: Benzopurpurynę 4B (1885 r. Duisberg), Czerwień diaminową i inne. W bardzo krótkim czasie otrzymano barwniki o innych barwach, żółcień, błękity i czernie. Barwnikami bezpośrednimi można było barwić przędzę, włókno luźne, tkaniny, dzianiny i wyroby gotowe, nadają się do barwienia w aparatach cyrkulacyjnych. Twierdzenie, że rozwój barwienia w aparatach barwiarskich rozpoczął się dzięki barwieniu barwnikami bezpośrednimi jest słuszne.

Zalety zaletami, ale istniały też wady barwników bezpośrednich. Głównie to nie zawsze wystarczające odporności na światło i czynniki mokre oraz niewystarczająca czystość barw. Te wady niwelowano stosując odpowiednią obróbką utrwalającą. Rozwinęły się następujące sposoby utrwalań wybarwień wykonanych barwnikami bezpośrednimi:

- obróbka formaldehydem,
- obróbka solami miedzi,
- utrwalać przez dwuazowanie i sprzęganie czynne lub bierne,
- obróbka związkami kationoczynnymi.

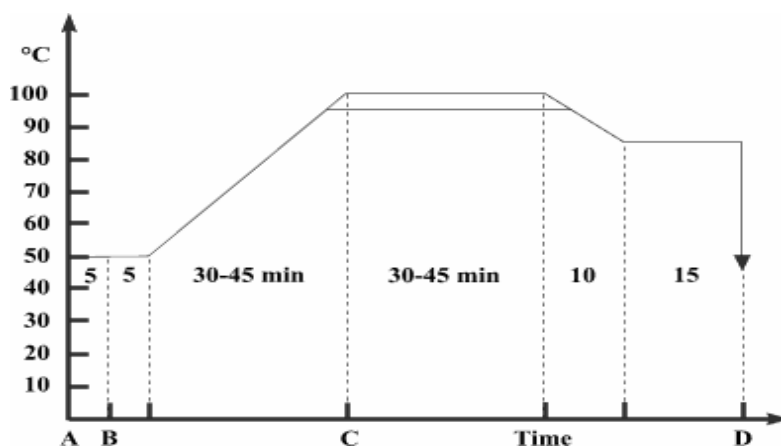
Wybór sposobu utrwalań był podyktowany budową chemiczną barwnika i producenci barwników zaznaczali, który barwnik nadaje się do jakiej metody i w ten sposób powstały podgrupy barwników przeznaczonych do utrwalań przez dwuazowanie, przez metalizowanie, do obróbki formaldehydem. Uniwersalne jest tylko utrwalać przy użyciu utrwalczy kationoczynnych i dzisiaj poprawianie trwałości wybarwień barwnikami bezpośrednimi wykonuje się wyłącznie tylko tymi utrwalczami. Pojęte szeroko względy bezpieczeństwa jak i ekonomiczne wyeliminowały pierwsze trzy sposoby utrwalań. Barwniki bezpośrednie to była i chyba jest najliczniejsza grupa barwników. W paletach firm zachowały się tylko te barwniki bezpośrednie, którymi wybarwienia dają względnie wysokie trwałości na czynniki mokre i na światło. Wada tj. mała żywość i czystość barwy, nie została wyeliminowana bowiem jest związana z budową cząsteczki barwnika.

Po prostu jedne dają żywsze barwy inne ich nie dają. Od przeznaczenia barwionego materiału zależy ich konkretne zastosowanie.

Sposób barwienia barwnikami jest niezwykle prosty. Kąpiel barwiąca zawiera:

- x% - barwnika,
- 0,5 – 2% węglanu sodu,
- 4 -30% siarczanu sodu lub chlorku sodu.

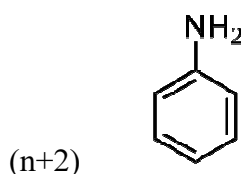
Diagram czasowo temperaturowy barwienia jest następujący:



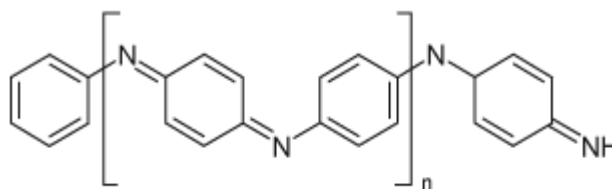
Oczywiście po barwieniu w zależności od ilości użytego barwnika należy barwiony materiał dokładnie wypłukać w ciepłej i zimnej wodzie, a wybarwienia ciemne niekiedy należy utrwalić.

Prostota sposobu barwienia barwnikami bezpośrednimi jest uderzająca jeżeli porównujemy do barwienia barwnikami naturalnymi. Tu 3 godziny, a tam nawet 4 miesiące. Nic dziwnego, że barwniki naturalne zakończyły swoją egzystencję w przemysłowym barwieniu. Dzisiaj egzystują jako etnograficzna ciekawostka lub zabawa osób nastawionych bardzo proekologicznie. Dla nich jest dedykowana książka pracownika Instytut Włókien Naturalnych i Roślin Zielarskich w Poznaniu pani dr hab. Katarzyny Schmidt-Przewoźnej – „Barwienie metodami naturalnymi”.

Barwniki oksydacyjne. W roku 1860 Lightfood opracował metodę otrzymywania bezpośrednio na włóknie tzw. **Czerni anilinowej**. Metodę tę opatentował w 1863 r. Polegała ona na napojeniu przędzy lub tkaniny roztworem zawierającym chlorowodorek aniliny, chloran potasu, chlorek miedzi, kwas solny i sól kuchenną. Po napojeniu materiał suszono w temperaturze 50⁰ – 60⁰C i dotleniano w komorze z wilgotnym powietrzem. W tych warunkach powstawała czern anilinowa:



gdzie $n = 3$



Chlorek miedzi jest przenośnikiem tlenu. W późniejszych modyfikacjach tej metody został on zastąpiony przez związki wanadu, a dotlenianie zastąpiono obróbką w gorącej kąpieli

zawierającej dwuchromian potasu. Obok tej metody nazywanej oksydacyjną opracowano jeszcze inne metody uzyskiwania czerni anilinowej.

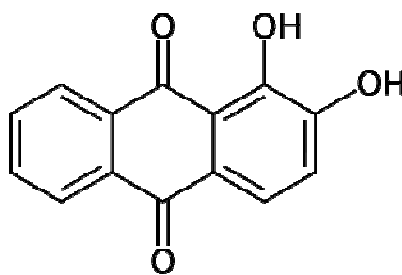
Metoda jednokąpielowa, stosowana w przypadku przędzy, polegała na obróbce przez pół godziny na zimno w roztworze zawierającym sól anilinową (chlorowodrek aniliny), kwas solny, siarkowy i dwuchromian potasu. Następnie stopniowo kąpiel ogrzewa się do wrzenia i przędzę jeszcze obrabia się przez pół godziny po czym płucze, pierze i płucze.

Najdroższą metodą otrzymywania Czerni anilinowej była metoda parowa. Tkaninę napawało się na trójwałowej napawarce kąpielą zawierającą obok soli anilinowej, chloran sodu i żelazocyjanek potasu. Tanię suszono w temp. $50^{\circ} - 60^{\circ} \text{C}$ i parowano przez około 2 minuty w temp. $95^{\circ} - 98^{\circ} \text{C}$. Po parowaniu tkaninę dotleniało się w kąpeli dwuchromianu sodu i sody a następnie płukało, prało i ponownie płukało. Czerń anilinowa podobno była najpiękniejszą czernią otrzymywaną na bawełnie o znakomitych trwałościach co nie dziwi gdyż jest ona pigmentem. Ale jak zawsze co piękne ma niewielką skazę. Najpierw było to dość znaczne osłabianie wytrzymałości barwionej bawełny dochodzące nawet do 15% oraz stopniowe zielenienie. Pierwszemu mankamentowi można zaradzić stosując bufory ochronne chroniące bawełnę. Drugi mankament można wyeliminować stosując zamiast aniliny p-aminodifenyloaminę (Czerń dwufenyłowa), która w trakcie rozwijania mniej uszkadza włókno i nie zielenieje. Znane są także inne aminy dające na włóknie brunaty.

Otrzymywanie czerni oksydacyjnych we włókiennictwie przetrwało 100 lat i od lat sześćdziesiątych XX wieku nie jest już stosowane. Przyczyną było stwierdzenie toksycznego działania aniliny. Anilina jest toksyczna przez wdychanie oparów, połknięcie lub absorpcji przez skórę. Lista ARC wymienia ją w grupie 3 (nie klasyfikowana z uwagi na działanie rakotwórcze dla ludzi) z powodu ograniczonych i sprzecznych dostępnych danych. Wcześniej uważano, że wytwarzanie aniliny powodowało zwiększenie przypadków raka pęcherza moczowego, ale objawy te są obecnie przypisane naftyloaminie, a nie anilinie.

Inny powód to istnienie już od 1956 r. czerni reaktywnych o dobrych trwałościach stosowanych w prostym procesie barwienia.

Barwniki zaprawowe. Barwienie z użyciem zapraw było znane od dawna i z powodzeniem stosowane z barwnikami naturalnymi. W 1826 r. **Colin i Robiquet** wydzielili z korzenia marzanny barwnik nazwany **alizaryną**. Nie potrafiono jeszcze wtedy określić budowy chemicznej tego barwnika i dopiero w 1867 r. **Graebe**, asystent znanego chemika prof. Bayera rozwiązał ten problem.



Alizaryna

Razem z innymi chemikami z Politechniki Berlińskiej, **Caro i Libermanem** dokonali zgłoszenia patentowego syntezy alizaryny dosłownie na jeden dzień przed zgłoszeniem podobnego wniosku przez **Perkina** w brytyjskim urzędzie patentowym 25 czerwca 1869 r. Obie grupy uczonych szybko zawarły porozumienie i już pod koniec 1869 r. na rynku pojawiła się syntetyczna alizaryna pochodząca z Niemiec i Anglii. Był to wielki cios dla rolnictwa francuskiego bowiem w 1868 r. produkcję marzanny oceniano na 70 000 ton, a w przeciągu 10 lat uprawa zmniejszyła się do 1/50 powierzchni wszystkich plantacji marzanny z przed 1869 r. Cios dla jednego, a ulga dla drugiego, czyli dla farbiarni. Otrzymano barwnik dający doskonałą czerwień i znacznie wydajniejszy.

Chemicy niemieccy poszli za ciosem i w przeciągu kilku lat otrzymali szereg barwników zaprawowych pochodnych alizaryny. Były to oranże, błękity i zielenie. Szczególne zasługi dla rozwoju tej grupy barwników położyli chemicy z BASF.

Barwienie alizaryną syntetyczną stopniowo upraszczano i nowa metoda wyglądała następująco:

1. Przędzę obgotowywano pod ciśnieniem przez 4 godziny w 3% roztworze sody kalcynowanej następnie płukano i suszono.
2. Obgotowaną i wysuszoną przędzę napawano roztworem 120 - 150 g/l oleju tureckiego 50%, a następnie suszono w temp. 50°C.
3. Zaprawianie wykonywano w roztworze, którego sporządzenie jest dość skomplikowane.

4 kg siarczanu glinu rozpuszcza się w 16 litrach wody i po oziębieniu dodaje się 450 g sody kalcynowanej rozpuszczonej w 4 litrach wody. Do tego roztworu dodaje się 100 g kredy szlamowej rozdrobnionej w zimnej wodzie. Po wydzieleniu się dwutlenku węgla dodaje się 300 ml kwasu octowego 50%. Bezpośrednio przed użyciem kąpiel nastawia się na 8⁰ Be'. Tym roztworem napawa się suchą „naoliwioną” przędzę w temperaturze 30⁰ C i w stanie niewyżętym zostawia się na noc. Następnego dnia odwirowuje się i suszy w temp 40÷45⁰ C.

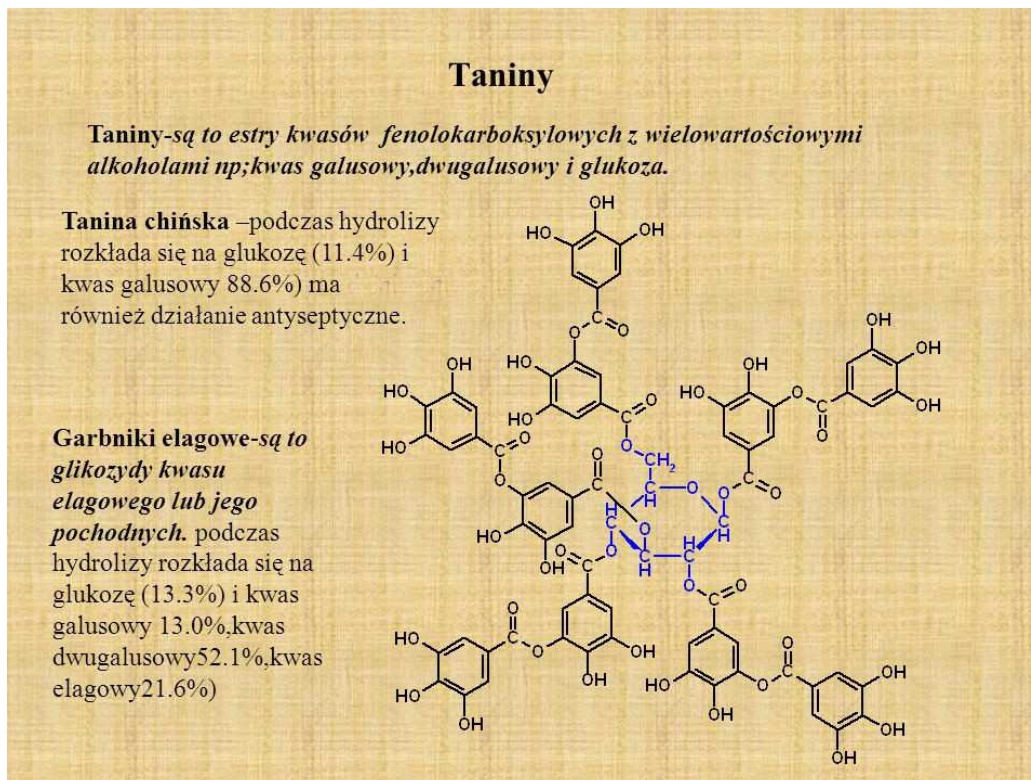
4. Kolejny etap to utrwalanie wysuszonej i zaprawionej przędzy w roztworze zawierającym 5 g/l kredy osadowej lub 2,5 g/l kredy osadowej i 2,5 g/l fosforanu sodu. Przędzę przeciąga się w temp $45\div 50^{\circ}\text{C}$ przez 30 minut po czym dobrze płucze.
5. Piąty etap to barwienie w miękkiej wodzie ($6 - 8^{\circ}$ niemieckich) zawierającej 8 – 10% Alizaryny w postaci 20% pasty i 10% octanu wapnia 18°Be i 3% taniny; do datki liczy się od masy Alizaryny. Przędzę obrabia się przez 30 minut na zimno po czym temperaturę podnosi się do $80 - 90^{\circ}\text{C}$, a następnie płucze, odwirowuje i suszy.
6. Wybarwioną przędzę poddaje się parowaniu pod ciśnieniem 1 atmosfery przez 2 godziny.
7. Wyparowaną przędzę „mydli” się w temp 90°C następnie płucze i suszy w możliwie niskiej temperaturze najlepiej na powietrzu.

Otrzymany na włóknie lak Czerwieni alizarynowej (Czerwieni Tureckiej) jest doskonale odporny na czynniki mokre, ale podobno ustępuje pod względem trwałości i żywości barwy Czerwieni otrzymywanej starym sposobem czyli z alunem glinu i „olejeniem” w zjełczałym oleju z oliwek. Ten sposób barwienia jest praktycznie sposobem dla manufaktur, a nie dla przemysłu i nic dziwnego, że co najmniej od 50 lat nie spotyka się go w przemyśle. Czerwień Turecką skutecznie wyparły czerwienie reaktywne też o dobrych trwałościach, ale jakże mniej kłopotliwe w stosowaniu.

Barwniki zasadowe. Pierwszy barwnik syntetyczny Moweina jest barwnikiem zasadowym. Do tej samej grupy należy **Fuksyna**, którą po raz pierwszy zaobserwował **Jakub Natanson** w 1856 r. w trakcie swoich doświadczeń nad syntezą acetyloaminy. Trzy lata później jej syntezy, a później opatentowania produkcji dokonał w Lyonie profesor chemii **E. Verguin**. W roku 1877 **Caro** otrzymał barwnik tiazynowy o nazwie **Błękit metylenowy** i w tym samym roku **O. Fischer** otrzymał **Zieleń malachitową**. Nieco później dokonano syntezy **Auraminy** i **Rodamin**. Barwniki zasadowe zawdzięczają swą nazwę zasadowemu charakterowi nadawanemu przez obecność grup aminowych wolnych lub alkilowanych. W postaci zasad są nierozpuszczalne w wodzie, ale doskonale rozpuszczają się w olejach, tłuszczach i woskach i stosuje się je do barwienia tych substancji. W włókiennictwie stosuje się je jako chlorowodorki lub szczawiany tych zasad.

Barwienie bawełny i innych włókien celulozowych barwnikami zasadowymi wymaga uprzedniego zaprawiania, które dokonuje się taniną lub tańszym **Katanolem ON** - produktem stapiania fenolu z siarką. Tkaninę zaprawia się w roztworze 1-6% taniny w ciągu 30 minut w temperaturze $60-90^{\circ}\text{C}$. Proces prowadzi się na dzygierze i pozostawia tkaninę na wałku na

kilka godzin, po czym odżyma i bez płukania prowadzi się obróbkę w zimnej kąpieli emetyku przez pół godziny.



Ponieważ proces adsorpcji taniny przez włókno celulozowe jest odwracalny należy ją utrwalić emetykiem czyli winianem antymonylo-potasowym. Wytworzone sole taniny i antymonu są prawie bezbarwne i trudno rozpuszczalne w wodzie.

Stosowanie Katanolu ON jest prostsze, bo nie wymaga obróbki emetykiem, gdyż ten produkt jest dostatecznie związany z włóknem.

Barwienie wykonuje się w kąpieli zawierającej rozpuszczony barwnik, 1-3% kwasu octowego i 2-4% ałunu glinu. Rozpuszczony barwnik dodaje się stopniowo, aby kolejna porcja była dodana po wyczerpaniu poprzedniej. Kąpiel podgrzewa się do temperatury 70⁰C i w tej temperaturze pozostawia się barwiony materiał na kilka minut po czym się płucze.

Proces barwienia jest żmudny i skomplikowany, a trwałości nie są zadowalające. Te mankamenty są rekompensowane jednak niezwykle żywymi i czystymi barwami, które nie są możliwe do osiągnięcia przez inne grupy barwników. Barwienie bawełny barwnikami zasadowymi zanikło po wprowadzeniu barwników reaktywnych.

Barwniki z grupy zasadowych nadal są produkowane, ale już służą do innych celów np. do barwienia drewna, papieru. Modyfikacja i rozwój tej grupy barwników nastąpił po wprowadzeniu

dzeniu na rynek włókien akrylowych. Wyselekcjonowane barwniki zasadowe i nowo wytworzone przeznaczone do tych włókien mają nową nazwę - kationowe.

Barwniki lodowe (azowe otrzymywane na włóknie). Pierwsze prace nad stworzeniem takiego typu barwników były prowadzone przez angielską firmę **Read Holliday & Sons**. W 1880 r. uzyskano interesujący wynik stosując jako składnik bierny 2-naftol, którym napojono tkaninę i wysuszono. Po przeciągnięciu tkaniny przez roztwór diazowanej 2-naftyloaminy otrzymano wybarwiony materiał.

Metoda otrzymywania tego typu barwników, w zasadzie pigmentów azowych, była na tyle interesująca, że była dość prosta i szybka w wykonaniu, a trwałości uzyskanego wybarwienia dobre. W przeciągu kilkunastu następnych lat dokonano szeregu odkryć, które pozwoliły na uzyskanie olbrzymiej palety barw. Szczególnie wprowadzenie Naftolu AS (polska nazwa Naftoelan A), który jest anilidem kwasu 2,3 –dihydroksynaftoesowego jako składnika biernego, pozwoliło na znaczny postęp w rozwoju tej grupy barwników. W latach pięćdziesiątych znanych było około 30 różnych Naftoli i około 50 zasad diazoniowych. Teoretycznie pozwalało to uzyskać 1500 kombinacji barwników. Nie wszystkie są jednak interesujące kolorystycznie. Równolegle z poszukiwaniem nowych amin i naftoli podjęto prace nad uproszczeniem procesu barwienia. Diazowanie nie jest operacją skomplikowaną, ale w praktyce nastręcza trudności, bo należy zachować dokładność i wymaga dużej ilości lodu. Zaczęto poszukiwać sposobów na otrzymanie stabilizowanych soli diazoniowych, które można by było magazynować i rozpuszczać potem w wodzie. W 1930 r. w zakładach Bayera opracowano technologię **Rapidogenów** będących mieszaninami Naftoli AS ze stabilizowanymi solami diazoniowymi. Inne rozwiązania to **Neutrogeny** (Francolor) **Cibanentreny** i polskie rozwiązanie dr. Pizonia - **Pologeny**. Produkty te były jednak znacznie droższe niż standardowe barwniki lodowe i ich zastosowanie przez to było ograniczone.

Barwienie barwnikami lodowymi składa się z etapu napawania alkalicznym roztworem Naftolu AS (Naftoelanu) o stężeniu 8-15 g/l, które prowadzi się w temperaturze około 60⁰ C, a później suszy się w temperaturze 70-80⁰ C. Następnie wysuszona tkanina przechodzi przez roztwór zdiazowanej zasady o temperaturze 5 – 10⁰C, gdzie następuje sprzęganie prowadzące do otrzymania barwnika, a właściwie nierozpuszczalnego pigmentu. Reakcja jest natychmiastowa i bardzo widowiskowa. Po otrzymaniu barwnika następuje alkaliczne pranie mające na celu usunięcie barwnika mechanicznie osadzonego na włóknie, który obniżał by trwałości.

Barwienie barwnikami lodowymi nie przetrwało jednak próby czasu i stopniowo było wypierane przez barwniki reaktywne, a także tendencje ekologiczne zmierzające do eliminowania różnego typu amin, bo w tej grupie związków chemicznych znajduje się dużo podejrzanych o niekorzystne działanie na człowieka.

Barwniki siarkowe. Pierwsze prekursory barwników siarkowych otrzymali w 1873 r. dwaj francuscy chemicy **Croissant i Bretonniere** stapiając różne odpady pochodzenia naturalnego (szmaty, trociny a także krew i skóry zwierzęce) z siarczkiem sodu. Były to barwniki „ciągnące” bezpośrednio na bawełnę o tępych odcieniach od żółtobrunatnego do czerni, ale odporne na pranie i światło. Wybarwienia tymi barwnikami trzeba było dotleniać dwuchromianem potasu. Ogólna ich nazwa to **Cachou de Laval**.

Prace francuskiego chemika **Vidala**, polegające na stapianiu różnych związków organicznych z wielosiarczkiem sodu i siarki w temperaturze 100-200⁰C, doprowadziły do otrzymania w 1893 r. barwników nierozpuszczalnych w wodzie, ale dających się redukować siarczkiem sodu i w tej postaci rozpuszczać się i barwić włókna celulozowe. Prace Vidala zaowocowały otrzymaniem, w zależności od zastosowanych związków organicznych, barwników o barwach od żółtej do granatu i czerni, a też i zieleni. Tym sposobem nie otrzymano nigdy czerwieni. Niska cena barwników siarkowych i nieskomplikowany sposób ich otrzymywania spowodowały, że wszystkie wytwórnie barwników zaczęły prowadzić badania nad uzyskaniem nowych barwników. W 1900 r. zgłaszane były co tydzień przynajmniej dwa wnioski patentowe dotyczące nowych barwników siarkowych. W roku 1899 w Niemczech została dokonana synteza **Czerni T** (barwnika produkowanego do dzisiaj). Barwnik ten powstaje przez ogrzewanie mieszaniny 2,4-dinitrofenolu z czterosiarczkiem sodu. Pomysł na taką syntezę podał Vidal jeszcze w 1896 r. Nie przypuszczał, że ten barwnik będzie najpopularniejszym barwnikiem i żaden inny nie został wyprodukowany w takiej ilości jak **Czerń siarkowa T**.

Barwienie barwnikami siarkowymi najczęściej prowadzi się w barwiarkach zwrotnych lub pasmowych. Do rozpuszczania barwnika stosuje się dwukrotną ilość siarczku sodu, 2-3% sody w gorącej wodzie. Kąpiel zawiera jeszcze od 5-40% soli glauberskiej. Barwienie rozpoczyna się w temperaturze 40⁰ C i barwi się w kąpeli o temperaturze 60-70⁰ C lub 90⁰ C dla wybarwień ciemnych. Barwienie trwa 45-60 minut i następnie odżyma się i przemywa ciepłą lub zimną wodą. Utlenianie następuje w pasażu powietrznym, a dla bardzo głębokich wybarwień w kąpeli zawierającej 0,3-0,5 ml/l nadtlenu wodoru.

Można także barwić metodą Pad-Roll. Czernią siarkową T można barwić w sposób ciągły, napawając tkaninę stężonym roztworem zredukowanego barwnika (150 g/l) przy odżęciu 75% i krótkim parowaniu 30 sekund w temperaturze 110⁰ C.

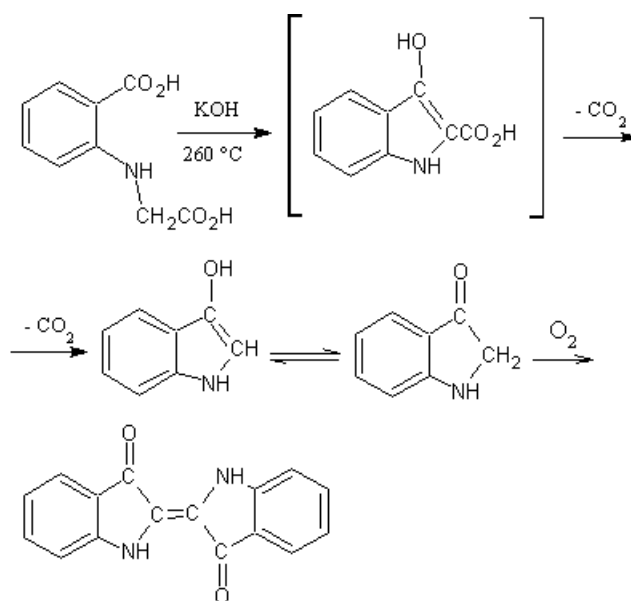
Zalety stosowania barwników siarkowych to niskie ceny tych barwników oraz dobre, a nawet bardzo dobre odporności na pranie i czynniki mokre. Wady, to mało żywe wybarwienia, uciążliwy i niebezpieczny proces (siarczek sodu) oraz niskie wyczerpywanie barwnika z kąpeli (30-40%). Z tego względu ilość stosowanej Czerni do barwienia dochodzi nawet do 30%. Przez lata produkcja barwników siarkowych była na pierwszym miejscu pod względem tonażu.

W Polsce, a dokładnie w PRL, drelichy barwiono wyłącznie barwnikami siarkowymi. Stosowano w tym celu głównie Granat, Khaki i czasem Czerń. W latach 90 nastąpiły zmiany także w estetyce ubrań roboczych. Dzisiejsze drelichy są w żywych kolorach, czerwonych, niebieskich, zielonych otrzymanych w wyniku barwienia barwnikami reaktywnymi.

Można z dużą dozą pewności stwierdzić, że barwniki siarkowe są kolejną ofiarą dominacji barwników reaktywnych, chociaż nie do końca. Istnieją bowiem barwniki siarkowe nowej generacji które przeznaczone są np. do barwienia Denimu jak i drelichów wykorzystywanych przez różnego rodzaju służby mundurowe. Wymienię tu barwniki o nazwie **Diresul**, które w Polsce rozpowszechnia firma **CLARCHEM**.

Barwniki kadziowe. Nie od dziś jest wiadome, że człowiek w swojej działalności chce naśladować to co dzieje się w przyrodzie. Ponieważ **Indygo** (a wcześniej urzet) było „królem” barwników naturalnych, badania wielu chemików były najpierw skierowane na wydzieleniu barwnika-indyga z rośliny, ustalenia budowy chemicznej, a później znalezienia sposobu na jego syntezę. Prace te trwały od 1826 r. i dopiero A. Bayer, który tym tematem zajmował się przez kilkanaście lat pracy mógł w 1883 r. powiedzieć, że miejsce każdego atomu w cząsteczce tego barwnika jest stwierdzone doświadczalnie.

Bayer z Drewsenem już w 1882 r. opracowali syntezę indyga wychodząc z o-nitro benzaldehydu. W 1890 r. Heumann, profesor politechniki w Zurichu, stwierdził możliwość otrzymania indyga w wyniku stapiania fenyloglicyny z ługiem potasowym. Ponieważ wydajność tej reakcji jest niska, poprawiono sposób otrzymywania indyga wymieniając fenyloglicynę na kwas fenyloglicyno-o-karboksylowy. Wydajność była wówczas zadowalająca.

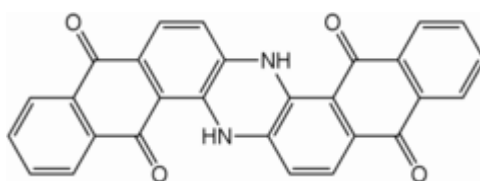


Indygo

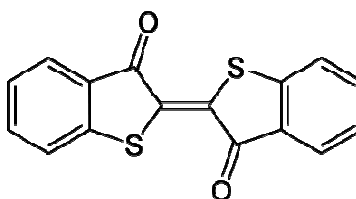
Po raz kolejny człowiek wydarł tajemnicę przyrodzie i zbił na tym fortunę. Produkcja ruszyła i zamiast indyga z plantacji indygowca farbiarz miał do dyspozycji niebiesko fioletowy proszek.

Indygo pod względem chemicznym jest to związek organiczny o wzorze sumarycznym $C_{16}H_{10}N_2O_2$. Nazwy systematycznej nie używa się, gdyż jest zbyt skomplikowana: 2-(1,3-dihydro-3-oxo-2H-indazol-2-yliden)-1,2-dihydro-3H-indol-3-on. Jest ciałem stałym (drobny proszek) o lekkim, charakterystycznym zapachu, koloru niebieskiego do fioletowego. Nierozpuszczalny w wodzie, rozpuszcza się w kwasach nieorganicznych. Temperatura topnienia: około 300°C z jednoczesną sublimacją. Rozkłada się w temperaturze około 390°C . Nie jest niebezpiecznym związkiem: LD_{50} (mysz, doustnie) powyżej 32 g/kg. Nie posiada właściwości higroskopijnych. Związek ten łatwo redukuje się np. pod wpływem $Na_2S_2O_4$ do leukozasady, która jednak łatwo utlenia się do indyga pod wpływem tlenu zawartego w powietrzu (po kilku godzinach). Znajduje też zastosowanie jako barwnik dodawany do żywności (E132). Innym zastosowaniem jest dodawanie go do opatrunków oraz pieluch jednorazowych. Używany jest jako wskaźnik w chemii analitycznej.

Indygo nadal jest bardzo ważnym barwnikiem ale przyczyny to moda na jeans, ubrania z denimu w kolorze Indygo, moda która nieprzerwanie trwa od epoki hipisów, ale to jest już inna historia. Indygo jest pierwszym i chyba najważniejszym barwnikiem kadziowym. Nazwa barwnik kadziowy też pochodzi, od Indyga a dokładniej od kadzi fermentacyjnej w której z roślin uzyskiwano barwnik. Od początku XX wieku dokonywano nowych odkryć barwników kadziowych. W 1901 r. Bohn, chemik z BASF, otrzymał barwnik nazwany Błękitem Indantrenowym RS:



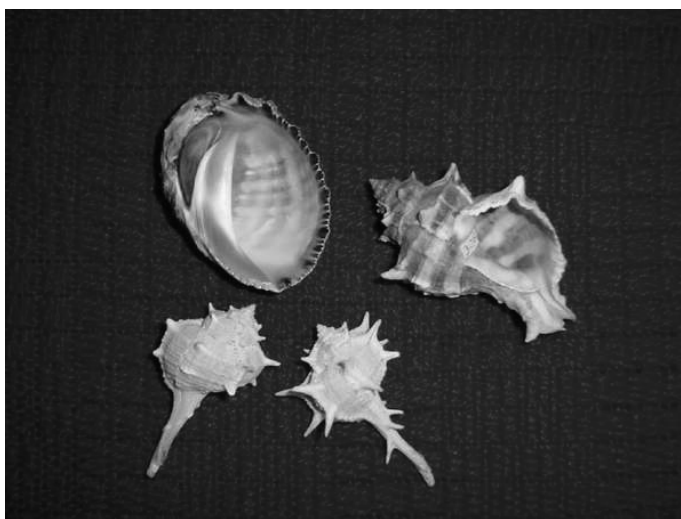
W 1905 roku Friedländer dokonał syntezy Tioindyga (siarkowy analog Indyga):



W latach następnych otrzymano liczne pochodne Indyga i Tioindyga.

Jednym z najcenniejszych barwników z tej kategorii jest 5,7,5',7'-czterobromoindygo, barwnik odkryty w 1907 r. przez Engi'ego. W Polsce był produkowany pod nazwą Błękit kaziowy 4B (Boruta).

Wspomniany już wcześniej Friedländer w 1909 r. wykazał, że **Purpura Tyryjska** wytwarzana w starożytności z ślimaków śródziemnomorskich (*Murex Brandaris*) jest identyczna z 6,6'-dwubromoidygiem otrzymanym już w 1903 r. Barwnik ten nie odznacza się żywością i nie ma zastosowania. Odkrycie dokonane przez Friedländera było wynikiem jego długoletnich badań prowadzonych także w Trieście. Przerobił on 12000 ślimaków uzyskując z nich 1,4 g barwnika. Purpura tyryjska to legendarny barwnik, stosowany już przez Fenicjan. W III stuleciu za czasów Cesarza Dioklecjana za jeden funt purpury płacono trzema funtami złota.



Purpura patula /L.1758/ – 80 mm. *Hexaplex trunculus* /L.1758/ – 84 mm. *Bolinus brandaris* /L.1758/ – 79 mm.

Tym słynnym rozkolcom zawdzięczamy purpurę – kolor dostojności i chwały.

Według barwnej legendy „purpurę tyryjską” odkryła słynna Helena trojańska. Podczas spaceru brzegiem morza jej pies podbiegł do jakiegoś zwierzęcia, które zajadło atakował. Jak się okazało, uwagę psa zwrócił ślimak, który nie zdążył wrócić do wody po morskim odpływie. Niedługo potem pysk psa ociekał ciecżą przypominającą krew. W rzeczywistości miał to być barwnik z ciała śródziemnomorskiego mięczaka – rozkolca.

To oczywiście tylko legenda i to z dużą dozą zoologicznych nieścisłości, ale wiadomo, że specyficzne zdolności niektórych ślimaków do wytwarzania naturalnych barwników znane były od bardzo dawna.

Przypuszcza się, że poznał je człowiek neolityczny. Na pewno zaś wykorzystywały ludy Kotoko w Czadzie i Kamerunie. Jednak minimalne ilości uzyskiwanych pigmentów starczały jedynie do nanoszenia wymyślnych afrykańskich wzorów.

Prawdziwą technikę produkcji barwników opanowali starożytni Fenicjanie, Grecy, a potem Rzymianie. Owocem ich pracy była purpura, kolor symbolizujący władców, dostojników i purpuratów.

Centrum jej wytwarzania były Tyr i Sydon i to już około 1500 r. p.n.e. Z biegiem czasu barwiarnie przestały być domeną Fenicjan i powstawały na całym obszarze śródziemnomorskim – w Egipcie, Azji Mniejszej, Grecji, Dalmacji, Włoszech, północnej Afryce i na Balearach.

Purpury dostarczały dwa gatunki rozkolców: *Hexaplex trunculus* i *Bolinus brandaris*. Technika wytwarzania barwnika była stosunkowo prosta, ale pracochłonna. Po wstępnej segregacji miażdżono ciała ślimaków i do takiej masy dodawano sól w odpowiednich proporcjach. Koncentrat taki przetrzymywano przez trzy dni w specjalnych kadziach. Następnie przepłukiwano wodą i gotowano na parze przez 10 dni w ołowianych kotłach. W powstałym w ten sposób roztworze zanurzano tkaniny, które zaraz potem wystawiano na palące słońce. Działanie promieniowania i tlenu „robiło” resztę. Nabierały one początkowo zielonej, następnie niebieskiej, a na końcu purpurowej barwy.

Niestety, w służbie gruczołów hypobranchialnych ślimaków jest go bardzo mało. Dlatego też do zabarwienia jednej szaty trzeba było zużyć ponad 16 000 osobników. Obliczono nawet, że 300 funtów płynnego barwnika farbowało około 50 funtów wełny. Cena i wymowa tego koloru były więc proporcjonalne do nakładu pracy i środków koniecznych do jego uzyskania.

Za czasów panowania Nerona był on jedyną osobą w Cesarstwie, której przysługiwał przywilej noszenia purpurowych szat. W tradycji hebrajskiej kolor ten traktowano jako święty symbol boskości i majestatu. W chrześcijaństwie stał się znakiem godności i czci. Słynne niemieckie iluminowane manuskrypty przeznaczone dla Karola Wielkiego, pisane były złotem na purpurowym materiale. Wśród nich wyróżnia się zwłaszcza Ewangeliarz Godeskalka /781 – 783/.

Purpura tyryjska została też użyta do przygotowania nietypowego purpurowego atramentu, którym spisywano Kodeksy Bizantyjskie.

Zapotrzebowanie na cenne rozkolce było przeogromne. Miejsca produkcji purpury znaczą do dziś zwałowiska muszli, tworzące prawdziwe góry, jak choćby Monte Testaceo pod Tarcentem. Podobnie, zwałami skorupek murexów usiane są wybrzeża Libanu.

Warto pamiętać, że barwienie tkanin przy użyciu innych gatunków ślimaków stosowały pierwotne plemiona Wysp Brytyjskich, a także Indianie Ameryki Środkowej w okresie przedkolumbijskim. Jako dostarczyciela pigmentu stosowali oni ślimaka – *Purpura patula*.

Opanowali też metodę delikatnego nakłucia ciała tego mięczaka i uciskania jego gruczołów, aby pozyskać barwnik, bez zabijania zwierzęcia. O metodzie tej wspomina franciszkański kronikarz Bernardino de Sahagun w swojej – „Historia General de las Cosas de Nueva España”.

Z czasem krajowcy zaczęli „eksportować” purpurę do Hiszpanii. Wielki popyt nie przyczynił się tutaj jednak do eliminacji gatunku, jak miało to miejsce w basenie Morza Śródziemnego.

Przetrzebieniu mięczaków zapobiegły – unikalna technika nakłuc i ochrona gatunku podczas okresu rozrodczego – ściśle przestrzegana przez indiańskie plemiona.

We wczesnym średniowieczu zaniechano techniki barwienia tkanin z wykorzystaniem rozkolców. Przeważały – wyjątkowo wysokie koszty produkcji oraz niska już populacja tych zwierząt. Barwiarnie zaczęły wykorzystywać koszenilę.

Po tej historycznej dygresji przejdźmy do barwienia barwnikami kadziowymi. Choć barwniki te należą do trzech zasadniczych rodzajów:

- pochodne indyga,
- pochodne antrachinonu,
- pochodne policykliczne.

Barwi się nimi identycznie w sposób okresowy, ciągły i półciągły. Wytwórcie barwników w swoich katalogach określają przydatność barwnika do odpowiedniej metody. Barwienie barwnikami kadziowymi jest trudne i wymaga od stosujących je ścisłego przestrzegania reżimu określonego w katalogach stosowanych barwników. Szczególnie dotyczy to barwienia okresowego w kąpieli zredukowanego barwnika. Kąpiel barwiąca zawiera obok barwnika skadziowanego wcześniej, wodorotlenek sodu i hydrosulfit, ilości tych środków zależą od zastosowanych barwników podobnie jak temperatura barwienia. Mamy tu do czynienia z metodą zimną ($25-30^{\circ}\text{C}$), ciepłą ($40-50^{\circ}\text{C}$) i gorącą ($60-70^{\circ}\text{C}$). Barwienie trwa 45-60 minut, podczas którego sprawdza się, co jakiś czas, czy obecny jest w kąpieli środek redukcyjny (powinien być w nadmiarze). Po barwieniu następuje płukanie w celu usunięcia alkaliów. Wypłukany materiał dotlenia się a następnie mydli i płucze.

Z metod dzisiaj najchętniej stosowanych jest metoda zimnonawojowa. Tkaninę napawa się w kąpieli zawierającej zdyspergowany barwnik w postaci pigmentu. Po odżęciu do stopnia 60-80 % suszy się ją, a następnie napawa się alkaliczno-redukującą kąpielą i ponownie nawija się na tokę, na której tkanina rotuje 3-4 godziny, następnie płucze się dotlenia i mydli.

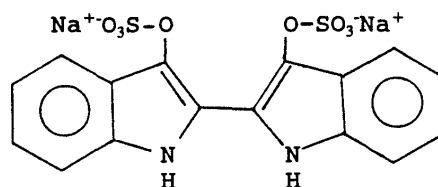
Wszystkie metody barwienia są kombinacjami trzech ogólnych metod stosowania tych barwników, mianowicie

- barwienie zredukowaną formą barwnika,
- metodą pigmentową,
- metodą kwaśnych leukozwiązków.

Te dwie ostatnie świetnie się nadają do metod ciągłych.

Barwnikami kadziowymi uzyskujemy wybarwienia o najwyższych trwałościach na czynniki mokre, a także na światło. Nie należy się dziwić, bo na włóknie nie mamy do czynienia z barwnikiem, ale z pigmentem nierozpuszczalnym w wodzie. Wadą barwników kadziowych była zawsze wysoka cena, a także skomplikowany proces barwienia. Nie należy się zatem dziwić, że stopniowo zostały wyparte przez barwniki reaktywne i stosowane są tylko niszowo do wyrobów specjalnego przeznaczenia (mundury).

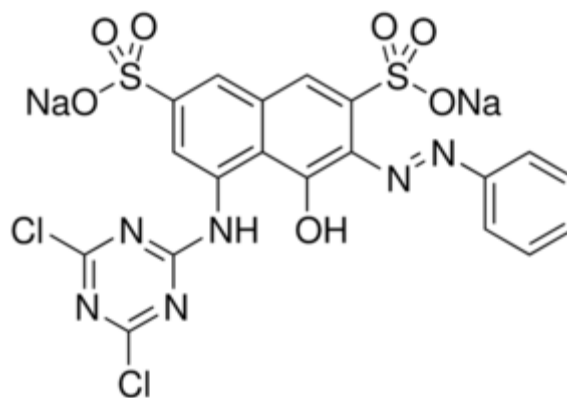
Indygosole. Leukoestry barwników kadziowych. Ta grupa barwników powstała w celu uproszczenia stosowania barwników kadziowych, z których powstają. W 1921 r. M. Bader i Ch. Sander otrzymali ester kwasu siarkowego i leukoidyga w postaci rozpuszczalnej w wodzie soli sodowej:



Ponieważ w ten sam sposób można otrzymać formy rozpuszczalne innych barwników kadziowych powstała grupa barwników nazwanych ogólnie **Indygosolami**. Barwienie nimi jest znacznie prostsze niż kadziowymi i polega na naniesieniu na włókno barwnika metodą okresową przez wyczerpywanie, bądź przez napawanie w metodzie ciągłej. Następnie prowadzi się hydrolizę i utlenianie do wyjściowego barwnika kadziowego. Jako środek utleniający stosowany jest azotyn sodu w środowisku kwaśnym.

Barwniki indygosolowe (polskie **Helasolowe**) nigdy nie miały dużego zastosowania. Używane były tylko do bardzo szlachetnych wyrobów (popeliny koszulowe) w kolorach pastelowych. Wynikało to też z niewielkiej substantsywności tych barwników niepozwalającej osiągać głębokich wybarwień. Ta grupa barwników przestała mieć jakiekolwiek zastosowanie, wyparły ją skutecznie barwniki reaktywne.

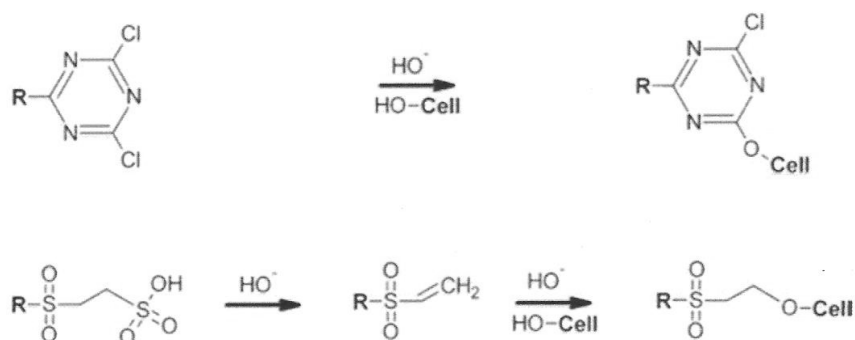
Barwniki reaktywne. W roku 1956 nastąpił przełom w barwieniu włókien celulozowych. Firma ICI wypuściła na rynek barwniki o nazwie **Procion M**. Prace nad nimi były prowadzone przez kilka lat pod kierunkiem J. Rattego i P. Stephena. Barwniki te łączyły się z włóknem celulozowym wiązaniem kowalencyjnym i z tego względu miały bardzo dobre trwałości na czynniki mokre. Nie trzeba było długo czekać na konkurencję, bo pojawiły się w 1957 r. **Cibacrony** analogiczne do Procionów i **Remazole** (Höchst).



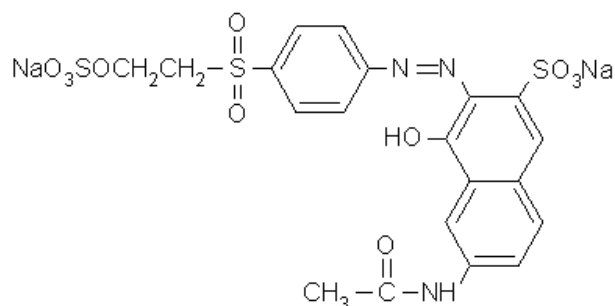
Barwnik reaktywny składa się z następujących elementów, mianowicie

- układu reaktywnego,
- mostka łączącego układ reaktywny z chromoforem,
- chromoforu,
- grup nadających rozpuszczalność.

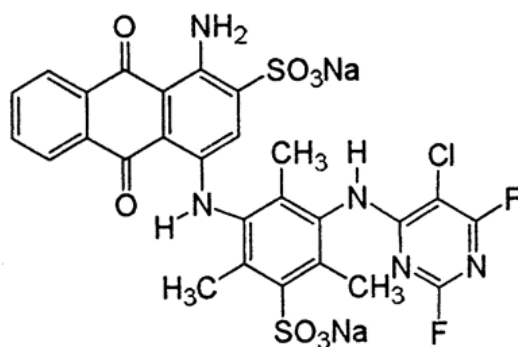
Firma Ciba i ICI zastosowała układ reaktywny dichlorotriazynowy, a Höchst układ winylo-sulfonowy. Jak następuje reakcja z celulozą wyjaśnia poniższy schemat:



W celu ominięcia patentów, firmy barwnikarskie wymyślały coraz to nowe układy reaktywne ale po wygaśnięciu patentów wszyscy prawie wrócili do układów mono i dichlorotriazynowych. Na placu boju pozostały także układy reszty siarczanów etylosulfonów



i difluorochloropirymidynowe.



Niezależnie od zastosowanego układu reaktywnego barwnikami reaktywnymi barwi się w podobny sposób. W metodzie okresowej, wykonywanej na różnego rodzaju barwiarkach, pierwszy etap to barwienie takie jak barwnikami bezpośrednimi, czyli metodą wyczerpywania z kąpeli tylko że w temperaturze odpowiedniej dla danego barwnika. Drugi etap rozpoczyna się po dodaniu alkaliów i następuje wtedy reakcja barwnika z włóknem.

Problemem w barwieniu barwnikami reaktywnymi jest: stopień wyczerpania barwnika z kąpeli oraz stopień przereagowania barwnika zabsorbowanego przez włókno. Te problemy są rozwiązywane przez firmy barwnikarskie i co jakiś czas słyszymy o barwnikach zawierających dwa, a nawet trzy układy reaktywne i o metodach pozwalających na wysokie wyczerpanie barwnika.

Ponieważ barwnikom reaktywnym i metodom barwienia nimi można by było poświęcić wiele seminariów, chcę się tylko skupić na jednym ich aspekcie, nie zawsze postrzeganym - prostocie ich stosowania podobnej do barwników bezpośrednich. Prostota aplikacji, ale także koloryzowania czyli ustalenia recepty, teraz już instrumentalnie, jest bardzo istotna, bo pozwala na szybkie przygotowanie recepty na zamówiony kolor. Przy dzisiejszym podziale pracy na świecie, szybkość reagowania na zamówienia decyduje przecież o powodzeniu na rynku.

Istotą działalności człowieka ma przestrzeni wieków jest ułatwianie sobie pracy, upraszczanie jej. Jest to chyba wyraz bardziej ogólnej zasady przyrody która mówi, że kierunek procesu jest taki, aby układ osiągnął stan o najmniejszej energii. I tak się dzieje z metodami barwienia. Poległy te żmudne, pracochłonne i skomplikowane. Zostały tylko te efektywne i proste. Należy zatem się spodziewać, że w przyszłości nasza praca chemika kolorysty będzie jeszcze prostsza i łatwiejsza.

Literatura.

1. Józef S. Turski – Barwniki azowe. LSW Warszawa : 1950
2. Józef S. Turski, Więclawek B. : Barwniki roślinne i zwierzęce) PWT Warszawa : 1952
3. Józef S. Turski, Cz. Demel. J. Gierlach, J. Majzner, B. Tarchalski - Barwienie barwnikami bezpośrednimi – PWT Warszawa 1952
4. Józef S. Turski – Barwniki kadziowe. Indygo i indygoidy (PWT Warszawa : 1953)
5. Józef S. Turski, Cz. Demel. J. Gierlach, J. Majzner, B. Tarchalski - Barwienie i drukowanie barwnikami lodowymi – PWT Warszawa 1953
6. Praca zbiorowa – Chemiczna obróbka włókna. Tom II Barwienie i drukowanie. PWT Warszawa 1953
7. Józef S. Turski, Cz. Demel. J. Gierlach, B. Tarchalski - Barwienie i drukowanie barwnikami siarkowymi – PWT Warszawa 1954
8. Edmund Trepka, Jan Łukoś – Technologia Farbiarstwa PWN Łódź 1954
9. Edmund Trepka – Historia Kolorystyki PWN Warszawa 1960
10. Adam Łukoś, Władysława Ornaf – Barwniki reaktywne Wydawnictwo Przemysłu Lekkiego i Spożywczego Warszawa 1966
11. Józef Majzner. - Chemiczna obróbka włókna : podręcznik dla technologów mechanicznej obróbki włókna (Wydawnictwo Przemysłu Lekkiego i Spożywczego, Warszawa Wyd 2 1967
12. Tadeusz Balasiński - Bielenie i barwienie włókna. PWSZ Warszawa 1967
13. Józef Mielicki - Zarys chemicznej obróbki wyrobów włókienniczych WNT Warszawa 1991
14. Katarzyna Schmidt-Przewoźna – Barwienie metodami naturalnymi - Lokalna Organizacja Turystyczna „Brama na Bagna” 2009
15. Wojciech Czajkowski - Nowoczesne barwniki dla włókiennictwa (Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź 2006)
16. John Shore - Cellulosics Dyeing - Society of Dyers and Colourists 1995
17. Arthur D Broadbent - Basic Principles of Textile Coloration - Society of Dyers and Colourists 2001
18. Agusti' Nieto-Galan - Colouring Textiles A History of Natural Dyestuff Springer; 2001
19. Thomas Bechtold - Handbook of Natural Colorants - John Wiley and Sons, Ltd., Publication 2009
20. Matthew Clark Handbook of Textile and Industrial Dyeing Volume 1 Principles, Processes and Types of Dyes Woodhead Publishing Series in Textiles 2011.pdf
21. Matthew Clark - Handbook of Textile and Industrial Dyeing Volume 2 Applications of dyes Woodhead Publishing Series in Textiles 2011.

Elżbieta Duńska - Clarchem Polska Sp. z o.o.
Gerald Schatz - Archroma

ONE WAY –Program komputerowy do kalkulowania i porównywania kosztów procesów farbiarskich

Abstract

Success today for textile manufacturers means more than just compliance with regulations – it is down to demonstrating a serious commitment to sustainability.

Archroma's Textile Specialties Business is committed to develop products and processes that are safer and gentler for the consumer and for the environment. We strongly believe – and our experience demonstrates – that sustainability can generate innovation, performance and even cost savings for our customers.

With sustainability services offered since as early as 1996, Archroma can provide invaluable support, with innovations aimed at achieving fabrics and garments that are safer and gentler for both the consumer and for the environment, backed up by solid assurance procedures and traceability.

Procesy barwiarne i wykończalnicze mają ogromny wpływ na środowisko. Szacuje się, że przemysł włókienniczy zużywa ok. 6 mln ton rocznie różnych środków chemicznych i barwników; jest odpowiedzialny za powstawanie 20 % światowych ścieków, a odpady włókiennicze stanowią ok. 5 % wszystkich śmieci stałych. Procesy włókiennicze są również odpowiedzialne za ok. 10 % emisji dwutlenku węgla. Z tego względu wielu świadomych i przyjaznych środowisku konsumentów jest zainteresowanych, w jaki sposób są produkowane ich ubrania lub buty i jak ich produkcja wpływa na naszą planetę. Większość znanych światowych, markowych producentów i dystrybutorów chciałoby, aby ich wyroby były przyjazne środowisku od początku ich powstawania i produkcji, stąd nacisk na producentów, aby stosowali bezpieczne procesy, barwniki i środki pomocnicze.

Zarówno producenci jak i dystrybutorzy, a także konsumenci mają wspólny cel – **ONE COMMON AIM** – ochronę środowiska, bezpieczeństwo klimatyczne, oszczędność posiadanych na ziemi surowców, redukcję powstających odpadów i ścieków. Wszyscy wspólnie podejmują działania, które powodują, że procesy stają się bardziej ekologiczne, ale także bardziej ekonomiczne.

WAY TO SHARE FUTURE

Od produkcji włókien do wykończenia tekstyliów zaangażowanie firmy Archroma na rzecz zrównoważonego rozwoju służy osiągnięciu wspólnego celu jakim jest zastosowanie „zero substancji niebezpiecznych”. Jesteśmy przekonani, że ścisła współpraca pomiędzy podmiotami w całym łańcuchu produkcji włókienniczej doprowadzi do stworzenia bezpieczniejszych i łagod-

niejszych dla konsumentów i dla środowiska technologii na przewidywalnym poziomie kosztów. Takim celom służy nowy program **ONE WAY** stworzony przez firmę Clariant w 2012 roku, którego właścicielem jest obecnie Firma Archroma. To narzędzie pozwala w szybki i niezawodny sposób systematycznie podejść do doboru środków chemicznych i procesów produkcyjnych.

Praca w tym programie składa się z kilku etapów:



Krok 1. Wybór produktów

Wszystkie barwniki i substancje chemiczne wprowadzone do programu **ONE WAY** były przebadane przez specjalistów pod kątem zgodności z ponad 15 wymaganiami i standardami ekologicznymi, w tym:

- bluesign ®,
- Oekotex ®,
- GOTS,
- 11 grup substancji sklasyfikowanych jako szczególnie niebezpieczne w ramach wspólnego planu działań do uzyskania zero zawartości niebezpiecznych substancji chemicznych (ZDHC),
- 20 substancji z listy szczególnie niebezpiecznych (RSL),
- innych istotnych kryteriów, takich jak informacje o biodegradowalności.

Te unikalne dane zostały zintegrowane w zakładce **ONE WAY Selector**, która umożliwia natychmiastowy dostęp do informacji na temat poszczególnych produktów pod względem profilu standardu toksykologicznego i ekologicznego. Ponad 200 produktów zostało wybranych i już zintegrowanych, a docelowo cała baza barwników włókienniczych oraz chemikaliów firmy Archroma zostanie dodana do zakładki ONE WAY Selector.

Przykładowa baza informacji o produkcie Imerol Blue.

Imerol BLUE liq

Revision date: 23-01-2013

Ecological Data

AOX%	N%	P%	COD mg/g	BOD mg/g	Bio-elimination	BOD5/COD	R-phrse	Bluesign	GOTS	Oeko-tex	Zero Discharge
0	0.078	0	945	180	75%	0.19	22-41-50/53	No	No	I-IV	Yes

Oeko-tex 100

RSL Compliance

Restricted Substance List	Compliance	Hit according to RSL
AAFA Version 10 03- 2012	Yes	
Addidas Version 09-2012	Yes	
ARA hanse control Version 04-2008	Yes	
Bestseller Chemical Restrictions Version 3, 03-2010	Yes	
Bluesign BSSL Version 3.1 04-2011	Hit	112-34-5;Butyldiglykol;6,8 %
C&A Version 08-2012	Yes	
Carrefour Version 7.3	Yes	
Cello International Version A 30-03-2009	Yes	
Coach Version 08-2012	Yes	
Coats Version 8 05-2012	Yes	
Esprit MQR Part Version 05-2012	Yes	
Florence Version 2012	Yes	
Gap Inc. Version 2010	Yes	
Gildan ECP Version 7 09-2010	Yes	
GOTS Version 3.0 03-2011	Yes	
G-Star Version 1.1 07-2012	Yes	
H&M Chemical Restrictions Version 11-04-2012	Yes	
Hugo Boss Version 2010	Yes	
IKEA IOS-MAT-0010 Version AA-10911-10 05-2011	Yes	
INDITEX Minimum Requirements and RSL Version 2010	Yes	
Jack Wolfskin GreenBook Version 05 04-2012	Yes	
Levi&Strauss RSL Version 07-2012	Yes	
M&S RSL Version 1.0 05-2011	Yes	
New Balance RSL Version 7.0 01-2012	Yes	
Nike RSL Version 08-2011	Yes	
Oeko-tex 100 Version 04-2012	Yes	
Otto Group RSL Version 01-20041 03-2010	Yes	
PUMA RSL V 9-2012	Yes	
s'Oliver RSL Version 05 04-06-2012	Yes	
Sanko RSL Version 2011	Yes	
SG-Mark	Yes	
Textilimport&erna RSL Edition 5 04-2012	Yes	
Tom Tailor ECO Pass rev 04-2010	Yes	
United Colours of Benetton 31.01.2011	Yes	
VF RSL Version 2012	Yes	

Statement

Krok 2. Dane dotyczące procesu

Producenci tekstyliów często muszą radzić sobie z ograniczeniami nałożonymi na ich działalność produkcyjną, zarówno przez lokalne lub branżowe przepisy lub po prostu przez lokalną dostępność do surowców, czy źródeł energii. Korzystając z zakładki **Process Short - Listing** klienci mogą dodatkowo zawęzić swój wybór potencjalnych produktów do jednej z czterech grup kryteriów, w zależności od lokalnych wymagań:

Process Groups	Waste Water	Resource	Climate
Indicator	Waste water by volume, BOD, COD, phosphate, nitrate, AOX, biodegradability	Water, Energy, Time	CO ₂ Emission
Group 1	●	●	●
Group 2		●	●
Group 3	●	●	
Group 4	●		●

An example of process clustering based on a customer's requirements
BOD: biological oxygen demand
COD: chemical oxygen demand

Klimat: określenie wymagań dotyczących emisji CO₂,

Zasoby: dane dotyczące oszczędności wody, energii i czasu,

Ścieki: dane dotyczące parametów ścieków, np. BZT, ChZT, AOX, biodegradowalność wskazane przez dany zakład produkcyjny.

W programie są wprowadzone także wszystkie możliwe procesy produkcyjne stosowane w barwiarniach, a także parametry maszyn i urządzeń. Po wybraniu odpowiednich etapów procesu i maszyn program **ONE WAY** analizuje wprowadzone dane, oblicza koszty i podaje inne informacje dotyczące ekologii, np.: zasobów i emisji CO₂ z różnych procesów.



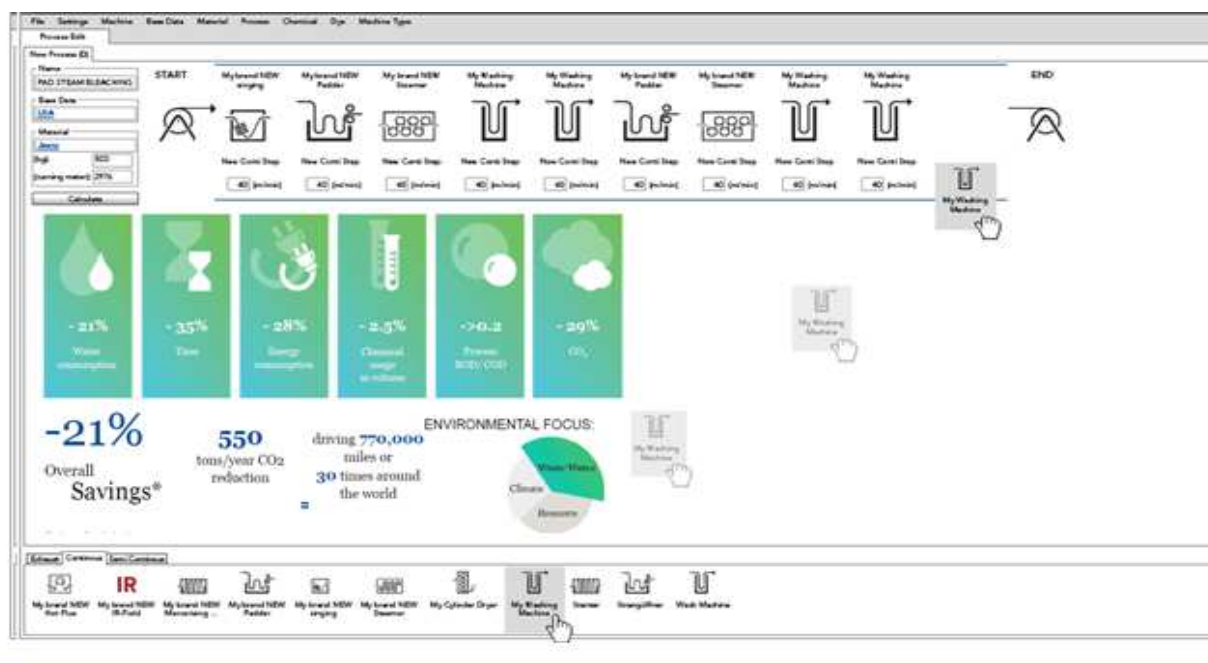
Krok 3. Wybór rozwiązania

Archroma opracowała zaawansowane oprogramowanie – kalkulator, który pozwala w szybki sposób ocenić koszty, wydajność i profil ekologiczny produktów.

ONE WAY Kalkulator zapewnia natychmiastowy dostęp do informacji, które pozwolą klientom na dokonywanie świadomych decyzji dotyczących procesu na podstawie wskaźników mierzalnych. Dane uzyskane z kalkulatora są podzielone na dwie grupy:

- koszt i wydajność danego procesu produkcyjnego, dla zadanych parametrów, takich jak barwniki i środki pomocnicze, woda, energia lub czas,
- profil środowiskowy na podstawie rzeczywistych pomiarów chemicznego zapotrzebowania na tlen (ChZT), biologiczne zapotrzebowanie na tlen (BZT), emisja CO₂, zużycie energii oraz zużycie wody.

Program w etapie końcowym przygotowuje raport – czytelne zestawienie wszystkich wyników.



Program **ONE WAY** może być bardzo pomocny przy planowaniu produkcji włókienniczej, ułatwia wybór procesów i produktów, które pozwolą na obniżenie zużycia wody, energii i środków pomocniczych, a również zminimalizować negatywny wpływ na środowie

Pełna prezentacja w Power Point referatu znajduje się na płycie dołączonej do materiałów seminarnych.

Drukowanie kationizowanej bawełny

Streszczenie

W referacie przedstawiono na podstawie zasobów internetowych najnowsze doniesienia z prac publikowanych przez naukowców z różnych ośrodków naukowo-badawczych w zakresie drukowania barwnikami o charakterze anionowym (bezpośrednie, reaktywne, kwasowe) kationizowanej bawełny. Zmiana potencjału powierzchni włókna celulozowego, powoduje, że centra kationizacji posiadające zlokalizowany ładunek dodatni są znacznie bardziej atrakcyjnym miejscem do reakcji z barwnikami anionowymi. Metody te, nie doczekały się jeszcze zastosowań w skali przemysłowej. Drukowanie na kationizowanej bawełnie posiada wiele cennych zalet, ale ma również i poważny mankament związany z uzyskaniem czystego białego tła. Zastosowanie do kationizacji metody nadruku pozwala na nowe możliwości technologiczne następczego barwienia w różnych intensywnościach a nawet barwach.

1. Historia drukarstwa włókienniczego[1-5]

Drukarnstwo uchodzi za wynalazek indyjski (we Francji drukowane perkale dotychczas nazywane są „les indiennes”). Druk na materiałach włókienniczych jest jedną z najstarszych technik ich upiększania. Drukowanie tkanin za pomocą szablonów i stempli wykonywanych z twardego drewna było znane w starożytności w Azji (w Indiach w IV w. p.n.e.), Egipcie, Grecji i Rzymie, a później także w Chinach. W okresie prekolumbijskim było znane w Peru i Meksyku. W późnym średniowieczu w miejsce stempli weszły w użycie drewniane płyty z rytymi wzorami. W XVI w. wynaleziono płytę z zamocowanymi metalowymi elementami (blaszki, gwoździe itp.), a następnie metalowe płyty z rytym wypukłym (XVII w.) i wklęsłym (XVIII w.). U schyłku XVIII w. równolegle do postępu technicznego w tkactwie i przędzalnictwie nastąpiła mechanizacja drukowania tkanin. W sztuce ludowej ręczne drukowanie przetrwało do dziś. W Polsce drukowanie tkanin znane jest od średniowiecza. W XVI-XVIII w. drukowane tkaniny (zwane bagażami) importowano ze Wschodu, a potem z Francji. Pierwsze polskie manufaktury stosujące drukowanie tkanin powstały w II połowie XVIII w. (Grodno, Niemirów, Dobrzyń).



Haroldo Anthoni Cufre, 1961, 2-4570



Haroldo Anthoni Cufre, 1961, 2-4572

Rys. 1. Druk stemplowy i filmowy ręczny (z zasobów narodowego archiwum cyfryzacji) [10]

Technika druku maszynowego (wałowego) wykonywana jest za pomocą metalowych wałów z wyrytymi wklęsłymi (lub wypukłymi) wzorami, a zatrzymywana w zagłębieniach (lub na wypukłościach), farba przenoszona jest na materiał przez docisk drugiego wału. Druk sitowy (zw. filmowym) jest wykonywany za pomocą szablonu, którą jest rama obciążona siatką, pokrytą masą izolującą w tych miejscach, które mają nie przyjąć farby; w miejscach pozbawionych masy izolującej przeciśnięta farba barwi tkaninę tworząc wzór. Każdy kolor druku tworzony jest przez inny szablon. Oznacza to, że liczba kolorów na drukowanym wyrobie odpowiada liczbie szablonów użytych w danej operacji druku. W druku filmowym rotacyjnym zasada nanoszenia pasty na wyrób włókienniczy jest bardzo podobna do stosowanej w druku filmowym płaskim. Różnica polega na kształcie szablonu. Zastosowanie w druku rotacyjnym szablonów cylindrycznych umożliwiło ciągły (bez zatrzymań tkaniny, jak to ma miejsce w druku filmowym płaskim) proces druku. Pasty drukarskie podawane są do wnętrza szablonów i za pomocą specjalnych elementów (tzw. rakli) przeciskane na przesuwający się wyrób włókienniczy, do którego przylegają obracające się szablony. Obecnie największy udział w ogólnej ilości drukowanych tekstyliów zajmują wyroby drukowane techniką rotacyjno-filmową.

Najnowocześnieszą techniką drukowania tkanin jest odbywający się bez nośnika wzoru druk dyszowy, polegający na natrysku wzoru za pomocą sterowanych komputerowo dysz. Zasadniczą odmiennością (i zaletą zarazem) tej techniki jest bezpośrednie tworzenie wzoru na drukowanym wyrobie, bez użycia szablonów niezbędnych we wszystkich pozostałych, klasycznych metodach druku. Początki techniki druku natryskowego datują się na koniec lat siedemdziesiątych XX w., kiedy to amerykańska firma Millican wprowadziła tę metodę do druku wykładzin podłogowych. Ciągły rozwój urządzeń do realizacji tej techniki (m.in. Chromojet i Chromotronic austriackiej firmy J. Zimmer) doprowadził do skonstruowania cyfrowych drukarek natryskowych o dużej rozdzielczości pracujących na zasadzie znanych z zastosowań biurowych drukarek atramentowych (ink-jet). Zastosowanie tych urządzeń (np. Chromotex firmy J. Zimmer), osiągających wydajność do 200 m²/h, jest już z ekonomicznego punktu widzenia celowe do druku niewielkich, kilkusetmetrowych partii tekstyliów.

Firma Huntsman oferuje przemysłowy druk cyfrowy DReAM (Industrial digital printing)[12]. DReAM jest pierwszym systemem druku cyfrowego do drukowania tekstyliów na skalę przemysłową. Oferuje prędkość druku do 150 m²/godz., 10 razy szybsze plotery niż aktualnie stosowane z rozdzielczością 600 dpi. Opracowanie DReAM stało się możliwe dzięki wymieni-tej współpracy pomiędzy trzema wiodącymi firmami w branży:

- Reggiani – wiedza z zakresu handlu tekstyliami i produkcji maszyn wykończalniczych,
- Scitex Vision – dostawca Aprion ink-jet, technologii odpowiedniej do produkowania wysokiej jakości druków z prędkościami przemysłowymi,
- Huntsman – rozwój, produkcja i handel specjalnymi atramentami do tego systemu.

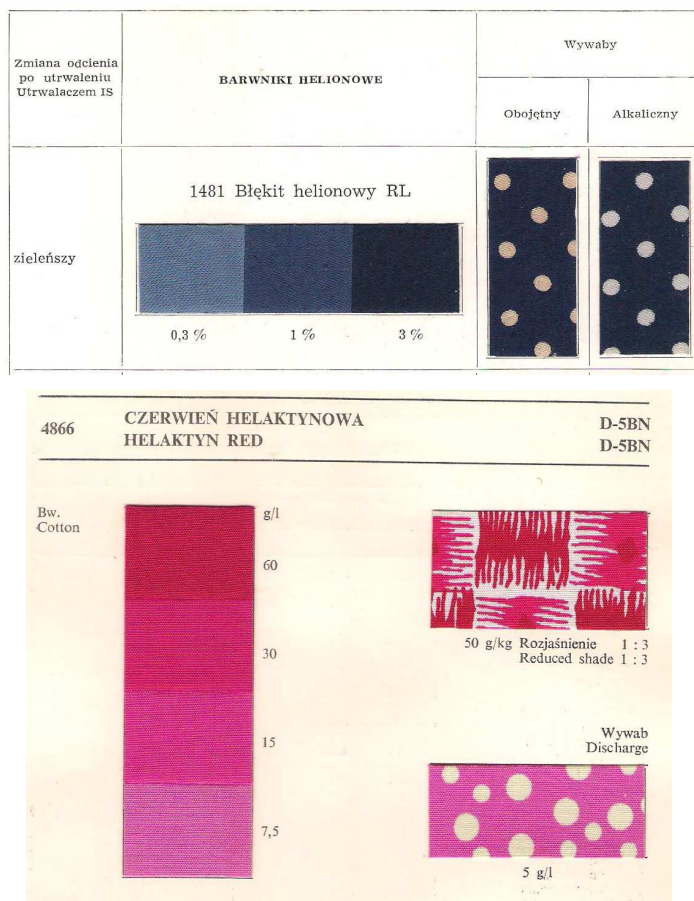
W najnowszych rozwiązaniach firma Reggiani zastosowała w swojej maszynie 4 rozmiary wielkości kropli – 4, 7, 12 i 18 pl. Stwarza to możliwość drukowania wzorów na wyrobach włókienniczych z rozdzielczością dochodzącą do 2400x2400 dpi.

Pojawiły się również na rynku znacznie wydajniejsze maszyny, czego przykładem jest maszyna LaRIO firmy MS, składająca się z 600 000 dysz drukująca z prędkością dochodzącą do 8000 m²/h, co stanowi około 75-80 m/min, jest to wartość niespotykana nawet przy, uważanym za bardzo szybki, druku rotacyjnym. [13]

2. Rodzaje druku włókienniczego

Niezależnie od różnych sposobów nanoszenia wzoru można wyróżnić następujący technologiczny podział druku włókienniczego:

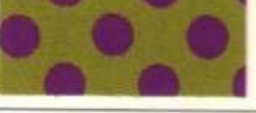
- druk bezpośredni występujący już w antyku, polegający na nakładaniu farby bezpośrednio na nie zabarwioną lub zabarwioną na jasne kolory tkaninę,
- druk wywabowy (stosowany najczęściej w XIX w.), w którym wzór powstaje na zabarwionej już tkaninie przez naniesienie na nią środków powodujących miejscowy rozkład barwnika tła (tj. wywabienie barwy) – w przypadku drukowania wywabowego wzorów białych, lub też dodatkowo miejscowo ją barwiących – w przypadku drukowania wywabowego wzorów barwnych,



Rys. 2. Wybarwienia, druki i wywaby z katalogów ZPB "Boruta" SA [6, 7]

- druk ochronny, polegający na miejscowym nałożeniu na nie zabarwionej jeszcze tkaninie substancji uniemożliwiających późniejsze zabarwienie tych miejsc (przy czym otrzymany wzór może być biały lub barwny); prekursorem tej techniki jest batik,

Color resist printing on cotton with Sumifix dyes and monochlorotriazine type reactive dyes by resisting agent.

Ground colors		Illumination colors	
No. 1		White	
Sumifix Black B	7.5%		
No. 2		C.I. Reactive Yellow 2	4.0%
Sumifix Brilliant Violet B special Sumifix Black B	2% 2%		
No. 3		C.I. Reactive Orange 5	4.0%
Sumifix Brilliant Blue R special	5%		
No. 4		C.I. Reactive Red 24	4.0%
Sumifix Dark Brown BRS	7%		
No. 5		C.I. Reactive Red 45	4.0%
Sumifix Golden Yellow GG Sumifix Brilliant Red 7BF Sumifix Brilliant Blue R special	1.6% 0.2% 0.2%		
No. 6		C.I. Reactive Red 45 C.I. Reactive Blue 49	2.8% 1.2%
Sumifix Golden Yellow GG Sumifix Brilliant Blue R special	1.6% 0.4%		
No. 7		C.I. Reactive Blue 49	4.0%
Sumifix Brilliant Orange GRS	5.0%		
No. 8		C.I. Reactive Blue 15	5.0%
Sumifix Brilliant Red BS	5.0%		
No. 9		C.I. Reactive Orange 5 C.I. Reactive Red 45 C.I. Reactive Blue 49	2.0% 0.8% 1.2%
Sumifix Golden Yellow GG	5.0%		

Rys. 3. Przykłady druku ochronnego z katalogu firmy Sumitomo (Japan), (barwniki reaktywne winylosulfonowe i monochlorotriazynowe) [8]

Zachodzące reakcje chemiczne w procesie druku rezerwowego tymi barwnikami opisują poniższe równania chemiczne:

1. aktywacja reaktywnej formy barwnika winylosulfonowego

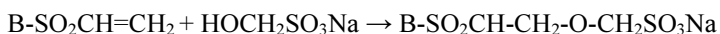
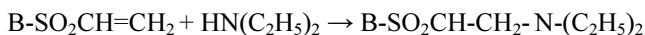
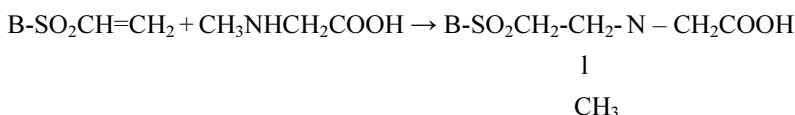


2. reakcja chemiczna aktywnej formy barwnika ze środkiem rezerwującym, którym najczęściej jest:

$\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{COOH}$ (sarkozyna),

$\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)$ (dietyloamina),

$\text{HOCH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ (sól sodowa kwasu sulfaminowego).



Aby uzyskać żądany efekt rezerwowania, reakcja aktywnej formy barwnika winylosulfonowego musi przebiegać znacznie szybciej niż z celulozą. Wszystkie produkty reakcji aktywnej formy barwnika nie wchodzi w reakcje z celulozą i są wypierane po procesie drukowania i barwienia.

- druk transferowy (popularny obecnie), polegający na przenoszeniu barwnika z nośnika pośredniego na powierzchnię stykającej się z nim tkaniny i jego utrwaleniu podczas prasowania.

3. Środki barwiące stosowane do druku włókienniczego [1-5]

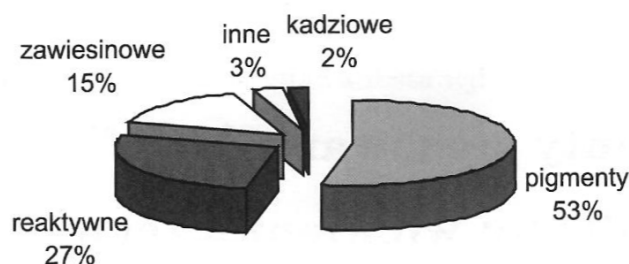
Jako środki barwiące w drukarstwie włókienniczym na przestrzeni dziejów były stosowane:

- farby mineralne (głównie tlenki, siarczki, siarczany, węglany, krzemiany, chromiany itp. różnych metali i niemetałów) wykazujące stosunkowo wysoką odporność na działanie światła. Ich utrwalanie odbywało się poprzez obróbkę za pomocą olejów, pokostów, a najczęściej albuminy,
- barwniki roślinne – znacznie liczniejsze w porównaniu z mineralnymi, o bardziej skomplikowanej budowie, z których tylko nieliczne znalazły szerokie zastosowanie wskutek małej żywotności i nietrwałości. Już ok. 4000 lat p.n.e. znane były w Chinach indygo i tzw. zieleń chińska (z pewnych odmian rośliny o nazwie kruszyna). Barwienie nimi prowadzono na zaprawach (ałun, siarczan żelazowy),
- barwniki zwierzęce – nie stanowiły licznej grupy, najbardziej znanym była purpura zwana też „tyryjską” uzyskiwana z gruczołów ślimaków śródziemnomorskich. Inne to kermes, czerw i koszenila. (aby otrzymać 1 kg koszenili trzeba było zabrać 140 000 owadów). Składnikiem barwiącym koszenili jest kwas karminowy. Wybarwienia koszenilą na wełnie odznaczają się wysoką odpornością na pranie, jednak niewielką na światło i folusz.

Odkrycie barwników syntetycznych zapoczątkowane przez W. Perkina w 1856 r. rozpoczęło nową erę w chemii barwników. Identyfikacja budowy barwników naturalnych (Nencki, Kostanecki, Marchlewski) oraz odkrywanie coraz to nowych reakcji syntezy doprowadziło do otrzymania nowych barwników należących do grupy arylometanowych, alizarynowych, siarkowych, a poznanie reakcji diazowania i sprzęgania do barwników azowych (pierwszy z nich Brunat Bismarcka został wynaleziony w 1863 r. przez Martiusa).

W 1883 r. Boettiger z Łodzi dokonał epokowego odkrycia pierwszego barwnika azowego, w pełni substantywnego, który został nazwany Czerwień Kongo.

Po pierwszej wojnie światowej nurt postępu kolorystycznego zmienił zupełnie swoje łóżyisko: odkrycia, wynalazki i spostrzeżenia prawie przestały być dokonywane w farbiarniach i drukarniach tkanin, a przeniosły się do pracowni wielkich koncernów chemicznych produkujących barwniki. Byłoby jednak niepożądane, aby pracujący bezpośrednio w przemyśle kolorystyki mieli zaniechać twórczych prac przekazując je całkowicie fabrykom barwników i instytucjom naukowym. Rezygnacja przyniosłaby niewątpliwą szkodę nie tylko kolorystom, lecz i kolorystyce, która winna rozwijać się w oparciu o praktykę codziennego życia fabrycznego. Obecnie w drukarstwie włókienniczym najczęściej stosowanymi są środki barwiące z grupy pigmentów organicznych i barwniki reaktywne[9].:



Rys. 4. Procentowe zużycie środków barwiących stosowanych w procesach druku włókienniczego

4. Mechanizm wiązania się barwnika w druku włókienniczym

Drukowanie wyrobów włókienniczych polega na miejscowym ich zabarwianiu, tak aby w efekcie na drukowanym wyrobie powstał ustalony wzór. Niezależnie od techniki druku, na typowy przebieg tej operacji składają się następujące etapy:

- przygotowanie barwnej pasty, stanowiącej lepki wodny roztwór zagęstnika drukarskiego, zawierający barwnik i inne środki chemiczne,
- drukowanie: nanoszenie pasty na materiał włókienniczy jedną z technik druku,
- utrwalanie: bezpośrednio po naniesieniu pasty drukarskiej na wyrób tekstylny, jest on poddany suszeniu, a następnie obróbce termicznej w środowisku pary lub gorącego powietrza, w wyniku czego następuje trwałe związanie barwnika z tym wyrobem,
- pranie: końcowa operacja, podczas której usuwane są z wyrobu nie utrwalone cząsteczki środka barwiącego i inne środki chemiczne użyte do przygotowania pasty drukarskiej.

Teoretycznie proces wiązania barwnika z włóknem w wyniku obróbek utrwalających wydrukowanych wyrobów, niczym nie różni się od występującego w przypadku barwienia, a mianowicie:

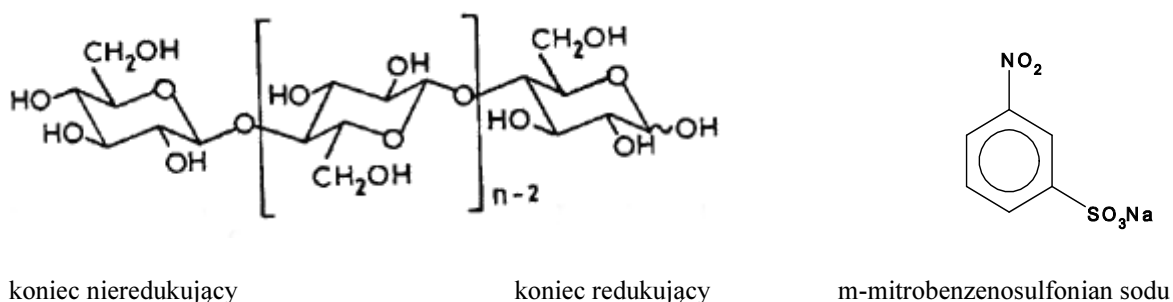
- rozpuszczenie barwnika,
- dyfuzja barwnika przez kąpiel do granicy faz kąpiel-włókno,
- adsorpcja barwnika na powierzchni włókna w stanie rozproszonym,
- dyfuzja barwnika do wnętrza włókna,
- wiązanie grup funkcyjnych barwnika z odpowiednimi grupami włókna (wiązanie walencyjne lub kowalencyjne) lub centrami aktywnymi włókna (wiązania między-cząsteczkowe typu mostków wodorowych, efektów dyspersyjnych czy dipol-dipol).

Podstawowe różnice jakie występują w utrwalaniu druków względem barwienia są następujące:

- barwnik zlokalizowany jest na określonych powierzchniach wyrobu i w znacznie wyższym stężeniu,
- występuje drastycznie mniejsza ilość wody do rozpuszczenia barwnika,
- w naniesionej paście drukarskiej musi nastąpić podgrzanie barwnika do odpowiedniej temperatury,
- barwnik w fazie dyfuzji do granicy kąpiel-włókno musi pokonać większy opór, który jest stawiany poprzez żelowane zagęszczenie.

Dla ułatwienia tych procesów w skład pasty drukarskiej wchodzi środek o działaniu hydrotropowym, zapewniającym odpowiednie pH środowiska reakcji, dla barwników nierozpuszczalnych jak kadziowe, środki redukujące umożliwiające ich przemianę w formy enolowe posiadające powinowactwo do celulozy.

Pasty drukarskie zawierają zwykle dodatek środka ochronnego dla barwników azowych przed redukującym wpływem grup aldehydowych znajdujących się w redukcyjnych końcach łańcucha makrocząsteczki celulozy. Jest nim zwykle sól sodowa kwasu m-nitrobenzenosulfonowego.



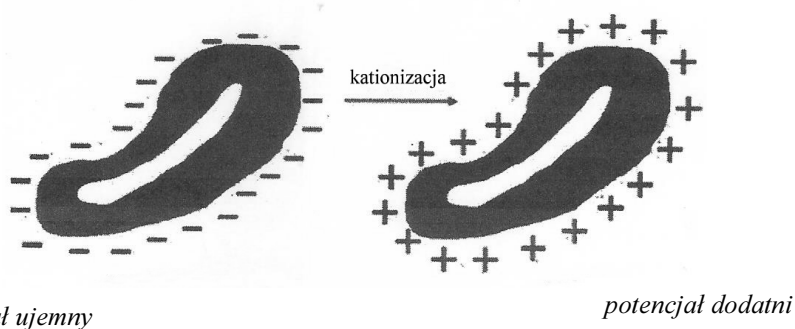
Rys. 5. Redukujące grupy celulozy i środek ochronny dla barwnika azowego

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 (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. Osobnym problemem bardziej złożonym staje się proces prania wyrobu po druku w stosunku do prania materiału po barwieniu. Oprócz nadmiaru barwnika niezwiązanego w sposób trwały niezbędne jest wypranie wszystkich składników pasty drukarskiej, a szczególnie zagęszczenia, celem uzyskania zamierzonych efektów kolorystycznych i właściwości użytkowych wyrobów. Niecałkowite usunięcie zagęszczenia może w zauważalny sposób pogarszać ich chwyt (efekt usztywnienia, układalność), odprężność i skłonność do zagnieć.

5. Modyfikacja bawełny poprzez kationizację

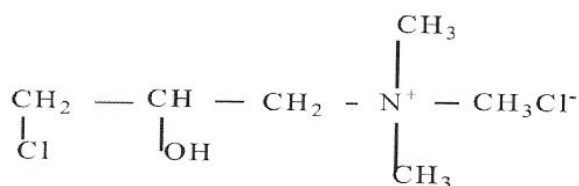
Celuloza w środowisku wodnym wytwarza na swojej powierzchni słaby charakter ujemny nazywany potencjałem *zeta*. Zmiana potencjału na powierzchni włókna celulozowego powoduje, że mamy do czynienia z zupełnie innymi własnościami surowca włókienniczego. Ładunek ten choć w niewielkim stopniu ale wpływa na barwniki anionowe odpychająco. Jak do tej pory nie ma opracowań badawczych, poza wykorzystaniem tego faktu w procesach chemicznej obróbki, w jaki sposób może to wpływać na inne cechy włókna w relacji włókno/wyrób - użytkownik/człowiek.



Rys. 6. Zmiana ładunku na powierzchni włókien celulozowych po procesie kationizacji

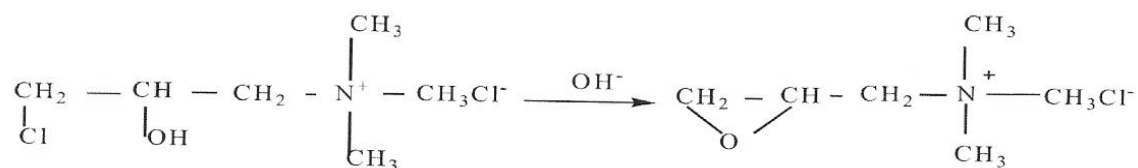
Chemiczna modyfikacja bawełny za pomocą środków kationizujących w celu podwyższenia zdolności do zabarwiania jest już dobrze znanym procesem. Dzięki takiej obróbce centra aktywne bawełny o dodatnim ładunku stają się atrakcyjnym miejscem do tworzenia wiązań jonowych z anionowymi centrami barwników z takich grup jak: bezpośrednie, reaktywne, kwasowe czy rozpuszczalne siarkowe.

W prowadzonych pracach badawczych ostatnich 20 lat dotyczących procesów barwienia na kationizowanej bawełnie przebadano wiele różnych związków do kationizacji [19] przy czym najczęściej przedmiotem badań był chlorek 3-chloro-2-hydroksypropyloamoniowy (CHPTAC) posiadający już wieloletnie zastosowanie przemysłowe m.in. w kationizacji skrobi.



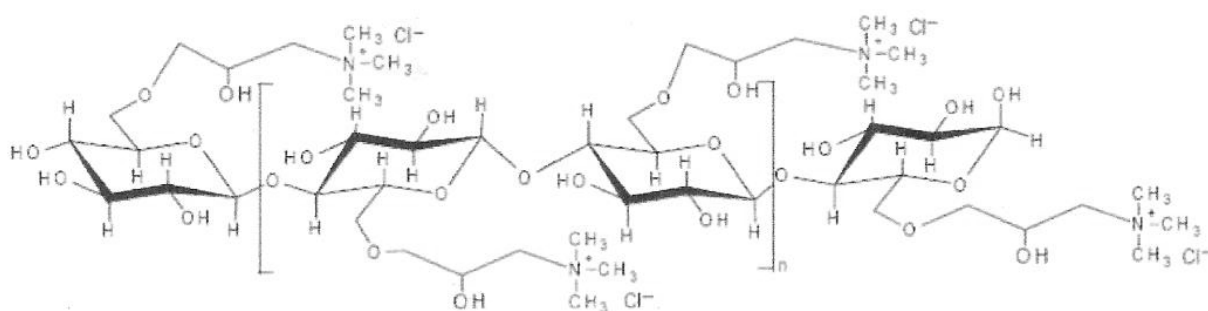
Rys. 7. Wzór chemiczny chlorku 3-chloro-2-hydroksypropyloamoniowego (CHPTAC)

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



Rys. 8. Reakcja tworzenia reaktywnej formy CHPTAC

która w warunkach alkalicznych reaguje z grupami hydroksylowymi celulozy.



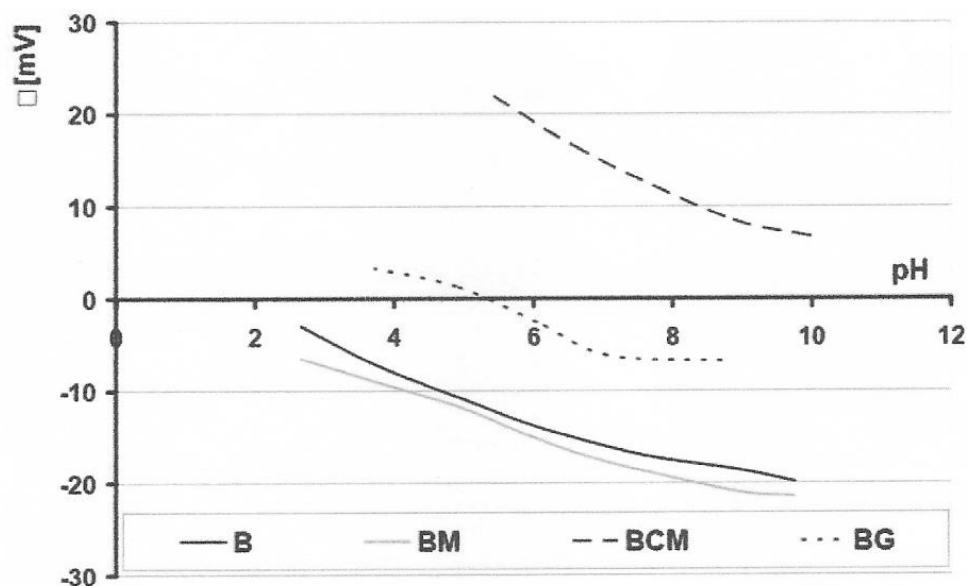
Rys. 9. Celuloza po kationizacji

Możliwa jest także konkurencyjna reakcja hydrolizy z wytworzeniem niereaktywnego diolu:



Rys. 10. Reakcja hydrolizy CHPTAC do chlorku 2,3 dihydroksytrimetyloamoniowego

W jednej z prac wykazano, że tylko kationizacja chemiczna pozwala na wytworzenie trwałego efektu w szerokim przedziale pH, zaś obróbka środkami o charakterze kationowym, które nie wejdą w reakcję chemiczną z celulozą nie daje takiego efektu. [14]



Rys. 11. Potencjał *zeta* dla różnie przygotowanych prób przy zmiennym pH

gdzie :

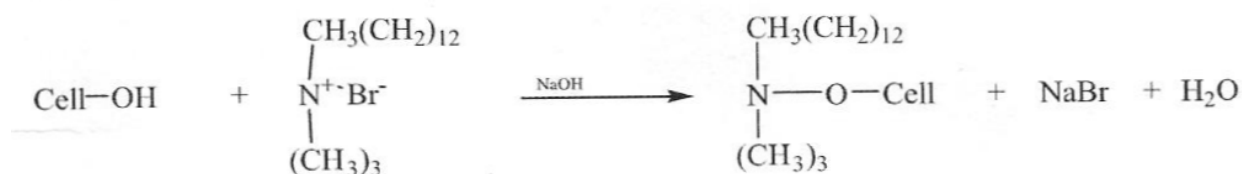
B bawełna bielona

BM bawełna bielona i merceryzowana

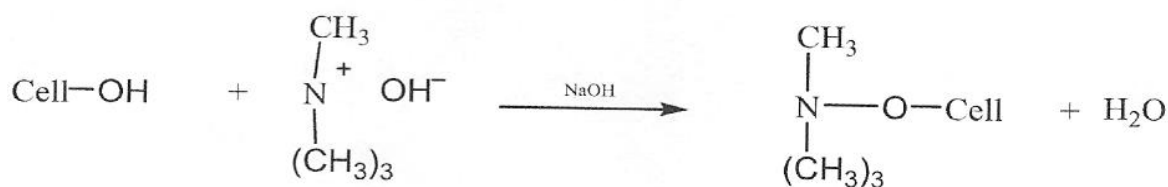
BCM bawełna bielona i kationizowana bezpośrednio po merceryzacji z CHPTAC

BG bawełna bielona i kationizowana środkiem powierzchniowoczynnym o charakterze kationowym

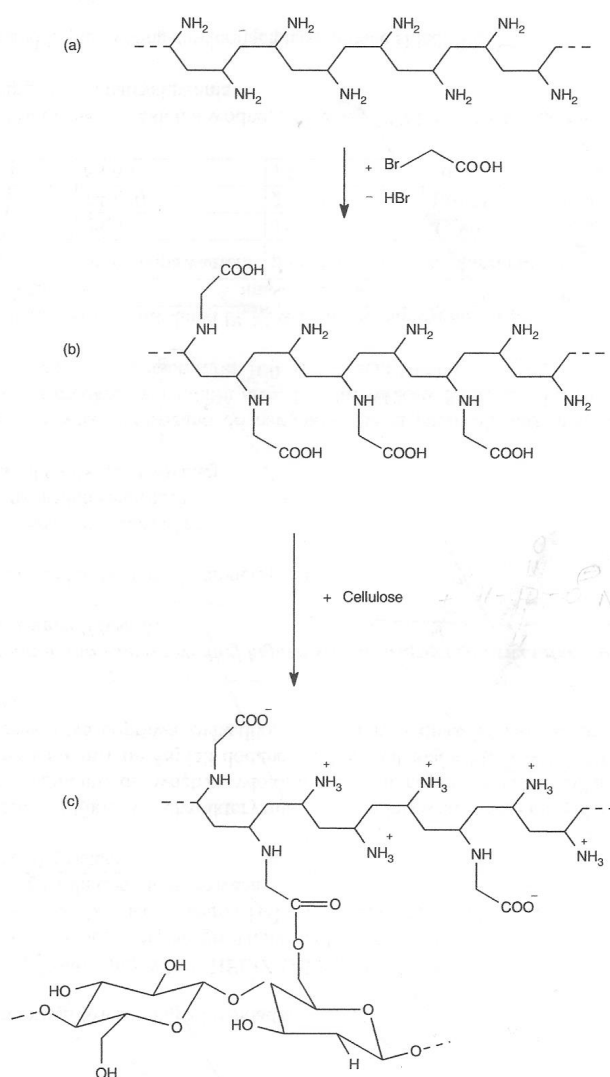
W ostatnich latach do celów kationizacji szczególnie pod kątem zastosowania w drukarstwie materiałów włókienniczych przebadano nowe związki, a mianowicie:



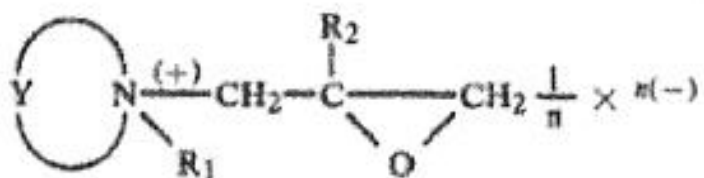
Rys. 12. Kationizacja celulozy bromkiem dodecylotrimetyloamoniowym (DTAB)[15]



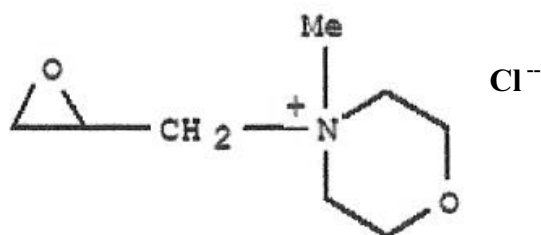
Rys. 13. Kationizacja celulozy wodorotlenkiem tetrametyloamoniowym (TMAH)[15]



Rys. 14. Kationizacja celulozy kwasem poliaminokarboksylowym[16]



Rys. 14 Wzór ogólny związków czwartorzędowych do kationizacji, Y = dopełnienie do pierścienia 5. do 7. członowego; [11]



Rys. 15. Wzór chlorku N-(2,3-epoksypropylo)-N-metylmorfoliny (przypadek szczególny związku o wzorze z rys. 14) [11]

Ważne jest, aby dla włókien bawełnianych poddanych kationizacji, została określona ilość aktywnych centrów o dodatnim ładunku. Dokonuje się tego poprzez oznaczenie znanymi metodami zawartości azotu i określa w procentach. Najczęściej proces kationizacji w publikowanych pracach prowadzony jest dla tkanin bawełnianych metodą Pad-Batch poprzez napojenie tkaniny roztworem zawierającym środek kationizujący i wodorotlenek sodu; stopień odżęcia 100 %, rotowanie po zawinięciu w folię w temp. pokojowej przez 24 godz., płukanie w wodzie o temp. 40⁰ C, neutralizacja z kwasem octowym, zimne płukanie i suszenie w 100⁰ C. W przypadku związków opisanych wzorami na rys. 14 i 15 do aplikacji proponuje się metodę Pad-Dry (dogrzewanie gorącym powietrzem w temp. 150⁰ C przez 5 min.) bez stosowania środków alkalicznych [11].

6. Drukowanie kationizowanej bawełny barwnikami bezpośrednimi

Barwniki bezpośrednie są niedrogimi, prostymi w aplikacji barwnikami dostępnymi w pełnej gamie kolorystycznej. Są barwnikami o wysokiej absorpcji molarnej, dzięki czemu jest możliwe uzyskiwanie głębokich intensywności przy stosunkowo niskich procentowo wybarwieniach, co czyni je ekonomicznymi. Oprócz tego wiele barwników z tej grupy posiada dobre lub bardzo dobre odporności na światło. Podstawową wadą tej grupy barwników są niskie do umiarkowanych odporności na czynniki mokre. Ponieważ jest to jedno z podstawowych wymagań jakościowych dla wyrobów tekstylnych, barwniki te z tego powodu tracą swoje znaczenie. Dodatkowym czynnikiem obniżającym atrakcyjność tej grupy w aplikacji drukarskiej jest dość długi czas parowania oraz brudzenie białego tła podczas prania po druku. Stąd też coraz mniejsze zainteresowanie tą grupą barwników w drukowaniu dobrej jakości materiałów bawełnianych.

Dobre wyniki wielu autorów prac badawczych, którzy zastosowali barwniki z tej grupy do barwienia kationizowanej bawełny uzyskując znaczne podwyższenie odporności na czynniki mokre, eliminację lub znaczne ograniczenie ilości soli w procesie barwienia, skrócenie procesów prania po barwieniu i bardzo dobry poziom ich utrwalenia spowodowały, że podjęto także prace zmierzające do ich wykorzystania w procesach drukarskich.

Mehmet Kanik i Peter J. Hauser [17] prowadzili badania z zastosowaniem szeroko dostępnego niepolimerycznego środka kationizującego CR-2000 firmy Dow Chemicals (USA), będącego 69 % wodnym roztworem chlorku 3-chloro 2-hydroksypropylotrimetyloamoniowego (CHPTAC) (wzór z rys. 7). Proces kationizacji prowadzili metodą Pad-Batch według następującej receptury:

- 50-125g/l CR-2000,
- 31-77,5 g/l odpowiednio NaOH,
- temperatura otoczenia,
- stopień odżęcia 100 %,
- czas rotowania w temp. pokojowej 24 godz. po zawinięciu w folię dla uniknięcia obsychania i pochłaniania CO₂ z powietrza.,
- płukanie w wodzie o temp . 40⁰ C, neutralizacja z 2g/l kwasu octowego w temp. 40⁰ C, zimne płukanie i suszenie w temp. 100⁰C.

Tak przygotowaną tkaninę bawełnianą drukowali z zastosowaniem past drukarskich następujących barwników bezpośrednich z asortymentu Solophenyl (Ciba):

C.I. Direct Yellow 106,
C.I. Direct Red 83.1,
C.I. Direct Blue 85,
C.I. Direct Black 22.

Pasta podstawowa była przyrządzana następująco:

25 g/kg LV-Guar (zagęszczenie alginianowe),
100 g/kg mocznik,
10 g/kg Rezerv E Salt Flake (sól sodowa kwasu m-nitrobenzenosulfonowego),
865 g/kg woda.

Pastę do druku przygotowywano następująco:

600 g pasty podstawowej,
x g barwnika (2,5; 5; 10; 15 lub 20),
y g woda (lub pasta podstawowa dla osiągnięcia odpowiedniej lepkości 6000 ± 100 cps
mierzonej viskozymetrem Brookfielda RTV/ 20°C , mieszadło nr 5 i 20 obr/min).

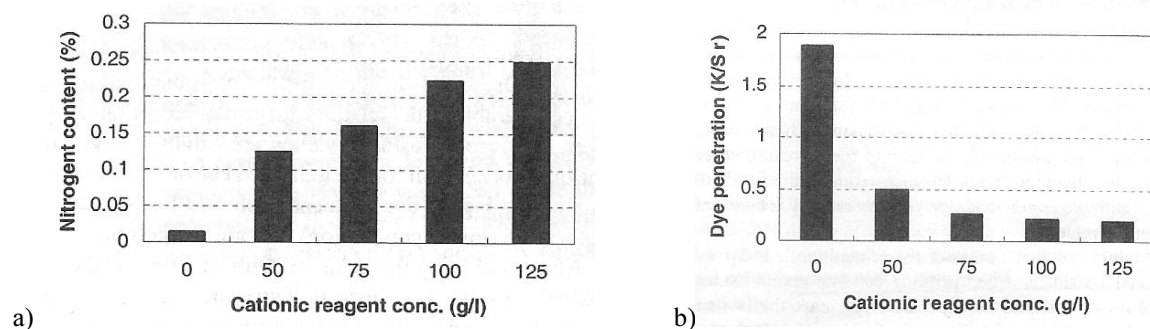
1000 g

Druk wykonano przy użyciu drukarki do wyrobów gotowych z użyciem płaskiego szablonu o gęstości 110 oczek/cm² pozwalającego na naniesienie 85 ± 5 g/m². Wydrukowane tkaniny suszono w 100°C i parowano w parowniku w temp. 100°C przez 10 min. Wszystkie próby prano po parowaniu wg następującego procesu:

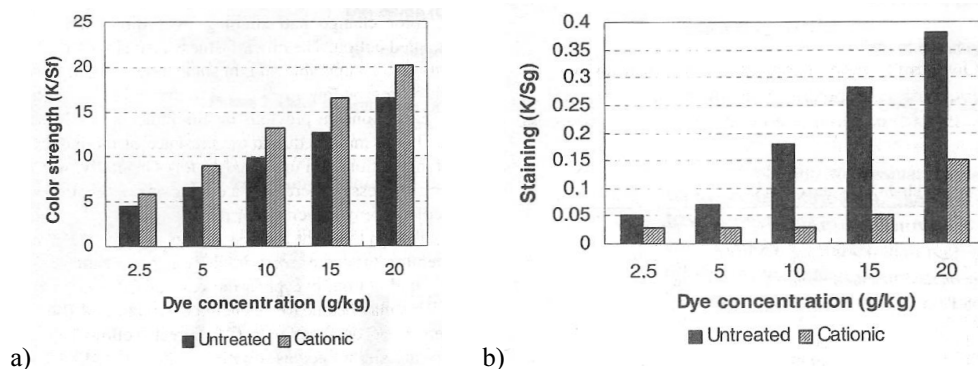
5 min płukania w wodzie o temp. 30°C , 10 min w wodzie gorącej o temp. 70°C z dodatkiem 2 g/l środka piorącego i 5 min. w zimnej wodzie o temp. 20°C , przy krotnościach 30:1. Po praniu i płukaniu suszono w temp. 100°C .

Dla wykonanych prób badano porównawczo z próbami wykonanymi na niekationizowanej tkaninie:

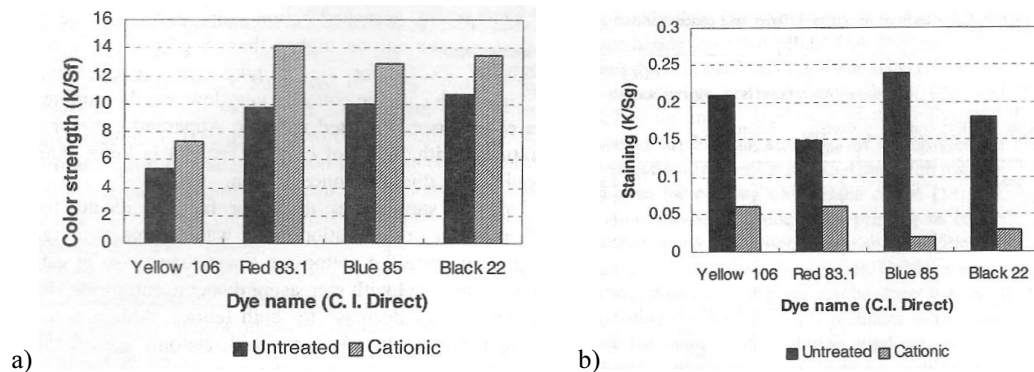
- zawartość azotu w próbach po kationizacji,
- względną intensywność barwy,
- zabrudzenie białego tła,
- penetrację barwnika przez materiał (tzw. przedruk),
- odporności wybarwień na tarcie i światło w zależności od czasu parowania i stężenia środka kationizującego,
- wpływ stężenia barwnika w paście drukarskiej,
- wpływ zawartości środka kationizującego na przedruk,
- wpływ czasu parowania i stężenia środka kationizującego na intensywność barwy i zabrudzenie tła



Rys. 16. a) zawartość azotu w materiale po kationizacji w zależności od stężenia środka kationizującego
b) wartość względnej penetracji (przedruku) barwnika w druku w zależności od stężenia środka kationizującego zastosowanego do kationizacji



Rys. 17. Wpływ stężenia barwnika w paście drukarskiej na względną intensywność druku (a) i względną intensywność zabrudzenia tła (b) na kationizowanej i nekationizowanej bawełnie



Rys. 18. Względne intensywności druku (a) i zabrudzenia (b) dla różnych barwników bezpośrednich na kationizowanej i nekationizowanej bawełnie przy stałych warunkach aplikacji

TABLE IV. Color fastness results with different direct dyes.

Dye name	Fabric	Wash fastness		Crock fastness		Light fastness, 20 AFU
		Color change	Staining on cotton	Dry	Wet	
C.I. D. Yellow 106 ($\lambda_{\max}$ = 430 nm)	untreated	3.5	3.5	5	4.5	4.5
	cationic	5	5	5	4	4.5
C.I. D. Red 83.1 ($\lambda_{\max}$ = 540 nm)	untreated	3	2.5	5	3	5
	cationic	4.5	4.5	5	3	4.5
C.I. D. Blue 85 ($\lambda_{\max}$ = 610 nm)	untreated	3.5	3	5	4	4.5
	cationic	4.5	5	5	3.5	3
C.I. D. Black 22 ($\lambda_{\max}$ = 600 nm)	untreated	3.5	2.5	4	3	4
	cationic	4.5	4.5	5	3	3.5

Tab. 1. Wskaźniki odporności na czynniki mokre i światło dla badanych barwników w druku na bawełnie kationizowanej i nekationizowanej

Oczekiwane rezultaty kationizacji bawełny pod druk barwnikami bezpośrednimi:

- kationizacja umożliwia bezpośredni druk bawełny barwnikami bezpośrednimi w prosty sposób,
- względnie wyższa substantsywność barwników bezpośrednich w stosunku do barwników reaktywnych pozwala na użycie mniejszej ilości środka kationizującego,
- druk można efektywnie wykonać przy neutralnym pH, bez regulatorów pH w paście drukarskiej i w procesie prania po druku,
- barwniki bezpośrednie posiadają wysoką moc tinktorialną, są stosunkowo tanie, a mają szeroka paletę barw,
- poziom kationizacji powinien przede wszystkim uwzględniać stężenie i substantsywność barwnika,
- przy barwieniu mieszanką barwników ilość środka kationizującego powinna być dobrana tak aby zabezpieczyć zarówno najwyższe stężenie barwnika w mieszance jak i dla barwnika z najniższą substantsywnością.

7. Barwniki reaktywne

Barwniki reaktywne obecnie stanowią po pigmentach mających ok. 50%, drugą grupę użytkową w druku z ilością ok. 25 %, przy czym są one stosowane praktycznie wyłącznie do druku wyrobów z włókien celulozowych. Ta wysoka pozycja wynika przede wszystkim z kompletności palety kolorystycznej jak też żywości i czystości odcieni oraz ogólnie dobrych oraz bardzo dobrych odporności użytkowych wydruków. Od barwników reaktywnych do druku oczekuje się ponadto wysokiej reaktywności, bardzo dobrej rozpuszczalności w wodzie, niskiej skłonności do hydrolizy w środowisku pasty drukarskiej, niskiej substantsywności zarówno barwników jak i ich zhydrolizowanych form, oraz odporności na hydrolizę kwaśną i alkaliczną utworzonego wiązania chemicznego. Są stosowane w druku bezpośrednim, wywabowym i rezerwowym. Warunkiem uzyskania dobrych odporności użytkowych wydruków jest łatwość usuwania z materiału niezwiązanego barwnika reaktywnego. Łatwość ta zależy od wysokiego stopnia związania barwnika, dobrej rozpuszczalności oraz najmniejszej substantsywności jego zhydrolizowanej formy, przy czym większość dostawców barwników wskazuje, że intensywny ruch kąpieli i wyrobu podczas prania oraz wysoka temperatura prania/płukania spełnia najistotniejszą rolę. Natomiast dodatek środków piorących (powierzchniowoczynnych) wg wielu źródeł ma mniejsze, a często pomijane znaczenie. Ważne jest aby w procesie prania po druku nie nastąpiło niepożądane podbarwienie białego tła lub białych elementów wzoru.

P. J. Hauser i M. Kanik [18] prowadzili badania druku barwnikami reaktywnymi na kationizowaną bawełnę metodą „Ink-Jet”. Ogólnie stopień utrwalenia barwników reaktywnych w druku tą coraz bardziej popularną techniką wynosi ok. 70 %. Dla uzyskania właściwych parametrów jakościowych wyrobu po druku, niezbędne jest definitywne usunięcie niezwiązanego i zhydrolizowanego barwnika. Są tylko dwie drogi poprawienia tej sytuacji, stosowanie takich

barwników dzięki, którym stopień utrwalenia będzie przynajmniej ponad 90 %, lub zwiększenie stopnia utrwalenia poprzez chemiczną modyfikację substratu. Niektóre prace badawcze podają, że można doprowadzić do utrwalenia praktycznie 100 % barwnika reaktywnego w barwieniu i druku (także dla barwników bezpośrednich i kwasowych) na kationizowanej bawełnie za pomocą chlorku 2,3-epoxypropylotrimetyloamoniowego, tworzącego się „in situ” w warunkach jego aplikacji z dostępnego w handlu chlorku 2-hydroksymetylotrimetyloamoniowego. [wzory z rys. 8]. Wydajność aplikacyjna tej reakcji z celulozą bawełny wynosi ok. 50-80%, ponieważ tworząca się „in situ” forma ulega w środowisku wodnym reakcji hydrolizy do nieaktywnego diolu [wzór z rys. 10]. Kationizację prowadzono stosując zmienne ilości środka kationizującego wg receptury i metodą opisaną dla barwników bezpośrednich.

Przygotowanie pod druk:- próby bawełny niekationizowanej i kationizowanej napawano w napawarce Mathis HVF kąpielami zawierającymi zmienne ilości składników:

- węglan disodu 10, 20, 30, 40 i 50 /l,
 - mocznik 100 g/l,
 - zagęstnik 0, 4, 8, 12 g/l,
- stopień odżęcia 70%; temp suszenia 100⁰ C.

Proces druku – przeprowadzono drukarką ink-jet Stork Amber z rozdzielczością 360x.720 dpi.

Wszystkie wydruki suszono i parowano w parowniku do próbek Arioli, przy temp. 100⁰ C z użyciem atramentu barwnika reaktywnego cyan o $\lambda_{\max} = 670$ nm.

Pranie po druku:- wszystkie próby druków na niekationizowanej i kationizowanej bawełnie prano wg pięcioetapowego procesu:

- 5 min. zimna woda o temp. 20⁰ C,
- 5 min. ciepła woda o temp. 40⁰ C,
- 10 min. gorące pranie z dodatkiem 3 g/l środka piorącego w temp. 95⁰ C,
- 5 min. ciepłe płukanie i neutralizacja z dodatkiem 0.5 g/l kwasu octowego,
- 5 min zimne płukanie wodą o temp. 20⁰ C.

Dla prób druku na kationizowanej zbadano również pranie trzyetapowe:

- 5 min. ciepłe płukanie w wodzie o temp. 30⁰ C z dodatkiem środka piorącego w ilości 3 g/l,
- 10 min. gorące płukanie w wodzie o temp. 70⁰ C,
- 5 min. zimne płukanie przy temp. 20⁰ C połączone z neutralizacją z dodatkiem 0,5 g/l kwasu octowego.

Wszystkie próby druków po praniu suszono w temp. 100⁰ C w konwekcyjnej suszarce.

Dla przeprowadzonych druków wykonano pomiary i badania w zakresie:

- wpływu ilości zastosowanego środka kationizującego,
- wpływu kationizacji na ostrość linii druku,
- wpływu kationizacji na czas parowania,
- wpływu kationizacji na stężenie alkaliów,
- wpływu kationizacji na stężenie zagęstnika,
- wpływu stężenia zagęstnika i kationizacji na ostrość linii przy różnej szerokości linii,

Dodatkowo przeprowadzono badania porównawcze dla niekationizowanej i kationizowanej bawełny z zastosowaniem zredukowanej ilości chemikaliów i użyciem kompletu atramentów reaktywnych CMYK:

- Cibacron Yellow MI-100,
- Cibacron Red MI 500
- Cibacron Turquoise MI-700,
- Cibacron Black MI-900.

Table 16.1 Effect of cationic reagent concentration on the K/S and color fastness values of fabric ink jet printed with cyan reactive ink

Cationic reagent conc. (g/l)	K/S values ^a			Washfastness		Crockfastness	
	$(K/S)_f^b$	$(K/S)_g^c$	$(K/S)_r^d$	Color change	Staining of cotton	Dry	Wet
Untreated	18.90	0.34	0.94	5	5	5	3–4
50	25.22	0.54	0.37	5	4–5	4–5	2–3
75	25.37	0.29	0.35	5	5	4–5	2–3
100	25.41	0.24	0.35	5	5	4–5	2–3
125	25.75	0.21	0.36	5	5	4–5	2–3

^a $\lambda_{\max} = 670 \text{ nm}$.

^b $(K/S)_f$ = color strength on front side of fabric.

^c $(K/S)_g$ = color strength of staining on white ground.

^d $(K/S)_r$ = color strength on reverse side of fabric.

Tab. 2. Wpływ stężenia środka kationizującego na K/S i wskaźniki odporności druków reaktywnego barwnika „cyan”

Table 16.2 *K/S* values and color fastness ratings at different steaming times

Fabric type	Steaming time (min)	<i>K/S</i> values ^a			Washfastness		Crockfastness	
		(<i>K/S</i>) _f ^b	(<i>K/S</i>) _g ^c	(<i>K/S</i>) _r ^d	Color change of cotton	Staining of cotton	Dry	Wet
Untreated	2	17.32	0.38	0.38	4	5	5	4
	4	18.83	0.36	0.49	4-5	5	4-5	3-4
	6	20.44	0.40	0.79	4-5	5	5	3-4
	8	20.92	0.38	0.81	5	5	5	3-4
	10	20.70	0.38	0.84	5	5	5	3-4
Cationic (100 g/l)	2	27.21	0.33	0.27	4-5	4-5	4-5	2-3
	4	27.68	0.29	0.31	5	5	4-5	2-3
	6	27.20	0.28	0.32	5	5	4-5	2-3
	8	27.52	0.28	0.34	5	5	4-5	2-3
	10	27.53	0.25	0.37	5	5	4-5	2-3

^{a-d} See Table 16.1.

Tab. 3. Wartości K/S i wskaźniki odporności druków przy różnych czasach parowania

Table 16.3 Effect of cationization on alkali concentration for pretreatment process

Fabric type	Soda ash conc. (g/l)	<i>K/S</i> values ^a			Washfastness		Crockfastness	
		(<i>K/S</i>) _f ^b	(<i>K/S</i>) _g ^c	(<i>K/S</i>) _r ^d	Color change of cotton	Staining of cotton	Dry	Wet
Untreated	0	1.41	0.52	0.99	2	4-5	5	4-5
	10	19.76	0.46	1.11	4	4-5	5	3-5
	20	20.29	0.39	1.02	4-5	5	5	3-5
	30	20.52	0.43	1.06	5	5	5	3-5
	40	20.57	0.44	0.98	5	5	5	3-5
Cationic	0	27.29	0.66	0.26	4-5	4-5	5	4
	10	26.80	0.34	0.31	5	5	4-5	3
	20	27.26	0.33	0.37	5	5	4-5	3
	30	26.87	0.35	0.41	5	5	4-5	3
	40	26.28	0.35	0.44	5	5	4-5	3

^{a-d} See Table 16.1.

Tab. 4. Wpływ stężenia alkaliów w obróbce pod druki na wskaźniki odporności druków na tkaninie niekationizowanej i kationizowanej

Table 16.4 Effect of thickener concentration on *K/S* values and color fastness rates of cyan ink jet printed fabrics

Fabric type (print resolution)	Thickener conc. (g/l)	<i>K/S</i> values ^a			Washfastness		Crockfastness	
		(<i>K/S</i>) _f ^b	(<i>K/S</i>) _g ^c	(<i>K/S</i>) _r ^d	Color change	Staining of cotton	Dry	Wet
Untreated (360 dpi)	0	14.56	0.26	0.70	5	5	5	3-5
	4	16.26	0.24	0.61	5	5	5	3-5
	8	17.01	0.26	0.56	5	5	5	3-5
	12	18.67	0.24	0.47	5	5	5	3-5
Cationic (360 dpi)	0	20.15	0.10	0.26	5	5	5	3
	4	22.34	0.14	0.23	5	5	5	3
	8	23.13	0.09	0.23	5	5	5	3
	12	22.95	0.14	0.19	5	5	5	3
Untreated (720 dpi)	0	18.26	0.37	1.36	5	5	5	3-5
	4	18.83	0.37	1.08	5	5	5	3-5
	8	19.21	0.35	0.97	5	5	5	3-5
	12	21.19	0.38	0.88	5	5	5	3-5
Cationic (720 dpi)	0	25.50	0.37	0.47	5	5	4-5	2-5
	4	25.24	0.42	0.38	5	5	4-5	2-5
	8	25.93	0.29	0.37	5	5	4-5	2-5
	12	26.23	0.26	0.36	5	5	4-5	2-5

^{a-d} See Table 16.1.

Tab. 5. Wpływ stężenia zagęstnika na wartość K/S druku, przedruku i zabrudzenia oraz wskaźniki odporności na pranie i tarcie na kationizowanej i nekationizowanej bawełnie przy różnych rozdzielczościach druku

Table 16.5 Effect of thickener concentration and cationization on outline sharpness

Designed line width (mm)	Thickener conc. (g/l)	Actual line width in weft direction (mm)	
		Untreated	Cationic
0.5	0	0.744	0.644
	4	0.689	0.553
	8	0.675	0.573
	12	0.679	0.593
1.0	0	1.168	1.127
	4	1.150	1.056
	8	1.127	1.047
	12	1.150	1.047
1.5	0	1.673	1.664
	4	1.660	1.531
	8	1.631	1.595
	12	1.671	1.631

Tab. 6. Wpływ stężenia zagęstnika i kationizacji na zwiększenie grubości linii w stosunku do założonego rysunku

Table 16.6 K/S values and fastness properties for fabrics ink jet printed with CMYK colors with reduced chemicals for cationic cotton

Fabric type	Color	K/S values ^a			Washfastness		Crockfastness		Light fastness (20 AFU)
		(K/S) _f ^b	(K/S) _g ^c	(K/S) _r ^d	Color change	Staining of cotton	Dry	Wet	
Untreated	Yellow	13.58	0.03	1.08	5	5	5	4	4
	Magenta	17.97	0.02	0.46	5	5	5	3-5	4
	Cyan	18.51	0.27	0.37	5	5	5	3-5	4-5
	Black	11.16	0.02	0.76	5	5	5	3-5	4
Cationic	Yellow	17.93	0.17	0.24	5	5	5	3-5	3-5
	Magenta	25.90	0.18	0.24	5	5	4-5	2-5	4-5
	Cyan	23.11	0.10	0.17	5	5	5	3	4
	Black	21.12	0.08	0.21	5	5	5	2-5	4-5

^aYellow $\lambda_{\max}$ = 430 nm; magenta $\lambda_{\max}$ = 530 nm; cyan $\lambda_{\max}$ = 670 nm; black $\lambda_{\max}$ = 610 nm.

^{b-d} See Table 16.1.

Tab. 7. Wartości względnej intensywności i odporności dla materiału drukowanego wszystkimi kolorami CMYK przy zastosowaniu zredukowanej ilości chemikaliów dla tkaniny kationizowanej i niekationizowanej

Oczekiwane rezultaty kationizacji bawełny pod druk ink-jet barwnikami reaktywnymi:

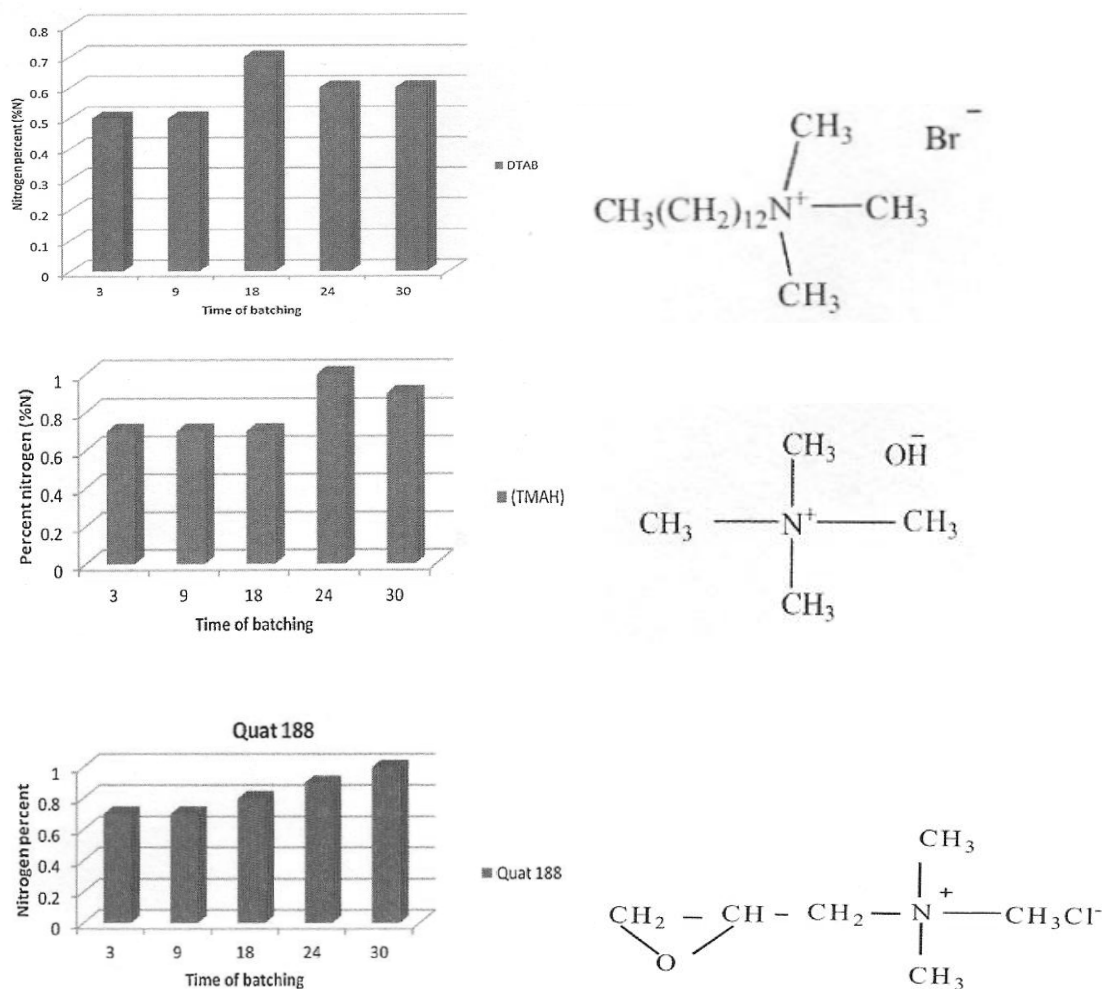
- kationizacja bawełny za pomocą chlorku 2,3-epoksypropylotrimetyloamoniowego może być zastosowana dla podwyższenia odporności druków w metodzie ink-jet,
- w wyniku kationizacji uzyskuje się wyraźny wzrost intensywności barwy druków,
- wyraźnie zmniejsza się penetracja barwnika w druk,
- kationizacja pozwala na szybsze drukowanie, szczególnie przy ciemnych kolorach, ponieważ ciemniejsze barwy mogą być drukowane z niższą rozdzielczością
- poprawia się ostrość drukowanych linii,
- wskutek większego oddziaływania pomiędzy reaktywnym atramentem a kationizowaną bawełną można obniżyć zużycie atramentów, skrócić czas parowania, obniżyć stężenie alkaliów, zagęstnika i skrócić proces prania co prowadzi do obniżki kosztów drukowania,
- jednakże kationizacja wywołuje kilka negatywnych efektów, a mianowicie: dla niektórych atramentów następuje pogorszenie mokrych odporności na tarcie oraz zabrudzanie białego tła drukowanego materiału. Powinno to być przedmiotem dalszych badań nad doбором barwników z innych grup (bezpośrednich bądź kwasowych), innych zagęstników oraz innych parametrów samego procesu drukowania.

W druku kationizowanej bawełny nie da się wykorzystać barwników winylosulfonowych do druku rezerwowego pod barwniki reaktywne. Pomimo zablokowania reaktywnego układu winylosulfonowego, może zachodzić wiązanie jonowe barwnika zdezaktywowanego z centrami kationowymi bawełny.

M. Rekaby, J.I. Abd-El Thalaouth i Sh. H. Abd El-Salam [15] w swojej pracy badali porównawczo na włóknach lnianych 3 środki do kationizacji celulozy opisane wzorami [8, 12, 13], oraz końcowe efekty po druku metodą ink-jet, czterema barwnikami stanowiącymi paletę CMYK z grupy monochlorotriazynowych firmy Encad Inc. USA.

W oparciu o uzyskane wyniki można wyciągnąć następujące wnioski:

- ilość wprowadzonego azotu w badanych warunkach na włókno lniane był uzależniony od budowy chemicznej środka kationizującego i czasu rotowania (w metodzie Pad Batch) co przedstawiają poniższe diagramy:



Rys .19. Zawartość azotu na tkaninie lnianej w zależności od rodzaju środka kationizującego i czasu rotowania

- wyższa zawartość azotu na tkaninie przez kaionizację za pomocą Quat 188 może wynikać z większej reaktywności układu epoksydowego i mniejszej zawady przestrzennej w dostępie do grup hydroksylowych celulozy
- pełne zestawienie uzyskanych wyników w zakresie intensywności druków, odporności na światło, pranie, tarcie i pot prezentują poniższe tabele:

Color strength and over all fastness properties of ink jet printed cationized linen fabrics using TMAH.

Cationic agent used	Time of batching (h)	K/S	Washing fastness		Rubbing fastness		Perspiration fastness				Light
			St.	Alt.	Dry	Wet	Acidic		Alkali		
							St.	Alt.	St.	Alt.	
Untreated sample	–	1.61	3–4	4	1–2	1–2	1–2	1–2	2	2	4
Tetramethy ammonium hydroxide (TMAH)	3	3.78	4	4	3	3	2	2	3	2	5
	9	4.20	4	4	2–3	3	2	2	2–3	3	5–6
	18	3.15	4–5	4–5	1–2	2	2–3	3	3	2	4–5
	24	3.99	4–5	4	2–3	3	2	2	2	2	5
	30	4.20	4	4	1–2	2	1–2	2	1–2	2	5

St., staining; Alt., alteration.

Color strength and overall fastness properties of ink jet printed cationized linen fabrics using DTAB.

Cationic agent used	Time of batching (h)	K/S	Washing fastness		Rubbing fastness		Perspiration fastness				Light
			St.	Alt.	Dry	Wet	Acidic		Alkali		
							St.	Alt.	St.	Alt.	
Untreated sample	—	1.61	3-4	4	1-2	1-2	1-2	1-2	2	2	4
Dodecyl trimethyl ammonium Bromide (DTAB)	3	2.52	4-5	4-5	1-2	2	2	2	2-3	3	5
	9	2.73	3-4	4	1-2	2	2-3	3	2	2	4-5
	18	3.71	4	4	2	2	3	3	2	2	4-5
	24	2.87	4-5	4	1-2	2	2-3	2	1-2	2	5
	30	2.52	4-5	4-4	2-3	2	2-3	2	2-3	3	5

St., staining; Alt., alteration.

Color strength and over all fastness properties of ink jet printed cationized linen fabrics using Quat-188.

Cationic agent used	Time of batching (h)	K/S	Washing fastness		Rubbing fastness		Perspiration fastness				Light
			St.	Alt.	Dry	Wet	Acidic		Alkali		
							St.	Alt.	St.	Alt.	
Untreated sample	–	1.61	3–4	4	1–2	1–2	1–2	1–2	2	2	4
Quat	3	4.41	4	4	2	2	2	2	2	2	5–6
	9	3.71	4	4	2	2	2–3	3	2–3	2	5–6
	18	4.13	4	4–5	2	2	2–3	2	3	3	5–6
	24	4.84	4–5	4	2–3	3	3	3	1–2	2	5–6
	30	4.27	4	3–4	2	2	2–3	2	2	2	5–6

St., staining; Alt., alteration.

W przedstawionych wyżej pracach przedstawiono wyniki druku bezpośredniego na kationizowane włókno celulozowe bawełny i lnu, barwnikami bezpośrednimi i reaktywnymi wg. dwóch różnych sposobów nanoszenia barwnika. Te same metody aplikacji można zastosować do innych anionowych barwników (kwasowe, siarkowe rozpuszczalne) uzyskując podobne efekty poprawy wielu parametrów trwałościowych jak również i pogorszenie. Szczególnie niekorzystnym efektem kationizacji całej powierzchni materiału pod druk jest trudne do usunięcia występujące zabrudzenie tła. Spierany nieutrwalony barwnik anionowy (bezpośredni, reaktywny w formie zhydrolizowanej, kwasowy, siarkowy rozpuszczalny) posiada ładunek ujemny, który bardzo chętnie i stosunkowo trwale wiąże się centrami dodatnimi występującymi w miejscach niezadrukowanych. Wydaje się, że postęp techniczny w zakresie technologii aplikacji obejmujący nie tylko dobór barwników ale i środki powierzchniowoczynne o specjalnych właściwościach pomogą poprawić lub rozwiązać te problemy, być może np. poprzez drukowanie metodą jednoetapową tzw. „all in”, która sprawdziła się dla wielu barwników reaktywnych.

8. Kationizowanie bawełny poprzez drukowanie

Kationizacja poprzez drukowanie celulozy może stanowić ciekawe rozwiązanie jako poddruk pod następce barwienie różnymi grupami barwników i pigmentów, nie tylko czystej bawełny ale również w mieszankach innymi włóknami.

Wg. Pat. USA 4.149.849, z dn. 17.04.1979 r., autor R. Koch i inni (właściciel patentu firma Bayer AG) zaproponowali do kationizowania materiałów tekstylnych zawierających grupy hydroksylowe lub aminowe, związki opisane wzorami z rys. 14 i 15. Ich nanoszenie na materiał włókienniczy może się odbywać metodą przez napawanie lub drukowanie bez obecności alkaliów, a ich utrwalenie następuje wg. wielu sposobów, spośród których preferowana jest metoda Pad Dry (dogrzewanie wysuszonego po napawaniu lub nadruku materiału w temp. 150°C czasie 5 min.).

Wg. przykładu 1. z patentu, materiał celulozowy po praniu, i bieleniu drukuje się na drukarce wałowej dwoma pastami o następującym składzie:

<i>Pasta nr 1</i>	<i>Pasta nr 2</i>	
10 g	50 g	chlorku N-metylo-N-(2,3-epoksypropylo)-morfoliny
490 g	450 g	wody
500 g	500 g	10 % wodnego zagęszczenia gallaktomanu
-----	-----	
1000 g	1000 g	

Po nadrukowaniu materiał jest suszony w 80°C i dogrzewany gorącym powietrzem w temp. 150°C przez 5 min.

Po tej obróbce materiał może być barwiony np. na barwiarce pasmowej w kąpieli zawierającej w stosunku do barwionego materiału 1 % barwnika bezpośredniego o dobrych właściwościach użytkowych np.:

- C.I. Direct Yellow 106,
- C.I. Direct Red 212, 218,
- C.I. Direct Blue 199, 243,
- C.I. Direct Green 23, 68,
- C.I. Direct Orange 40,
- C.I. Direct Black 112.

Barwienie rozpoczyna się przy 40°C, podgrzewa przez 30 min. do temp. 95°C i po 45 min. płucze na zimno i pierze 5 min we wrzeniu.

Otrzymuje się zabarwiony materiał z dobrą odpornością na światło i czynniki mokre w trzech odcieniach: od najjaśniejszego w miejscach niedrukowanych środkiem kationizującym, poprzez średnie w miejscach druku pastą nr 1 do najciemniejszego w miejscach druku pastą nr 2.

Równie ciekawe efekty można uzyskać postępując wg opisu zamieszczonego w przykładzie nr 2. z zastosowaniem barwników reaktywnych.

Biała dzianina bawełniana jest drukowana płaską drukarką filmową z użyciem 3 różnych past drukarskich o następujących składach:

<i>Pasta nr 1</i>	<i>Pasta nr 2</i>	<i>Pasta nr 3</i>
15 g	40 g	- chlorku N-metylo-N-(2,3-epoksypropylo)-morfoliny,
-	-	40 g barwnika reaktywnego (np. C.I. Reactive Red 153),
-	-	100 g mocznika,
-	-	20 g NaHCO ₃ ,
485 g	460 g	340 g wody,
500 g	500 g	500 g 4% zagęstnika alginianu sodowego,
-----	-----	-----
1000 g	1000 g	1000 g

Po druku materiał jest suszony w temp. 90⁰ C, utrwalany termicznie przez 5 min. w temp. 150⁰ C, następnie wprowadzany do barwiarki pasmowej w temp. 25⁰ C do kąpieli zawierającej 1,5 % barwnika reaktywnego (np. C.I. Reactive Yellow 25 w stosunku do wagi barwionego materiału). Temperaturę barwienia podnosi się przez 20 min. do 40⁰ C, dodaje 20 g Na₂CO₃ w postaci roztworu i po 30 min. płucze i pierze jak dla barwników reaktywnych.

Uzyskuje się bardzo trwale złocistożółte wybarwienie o głębokich intensywnościach proporcjonalnie do ilości środka kationizującego oraz czysty czerwony wzór z druku pastą drukarską, która zawierała barwnik C.I. Reactive Red 153, również o bardzo dobrych trwałościach użytkowych.

9. Wnioski

Kationizacja bawełny za pomocą specjalnych związków reagujących chemicznie z grupami hydroksylowymi celulozy, pozwala na uzyskanie nie tylko materiału o odmiennych właściwościach powierzchni, znacznie ograniczyć ilość chemikaliów, a nawet całkowicie eliminować ich stosowanie w procesach barwienia i drukowania. Pozwala także na tworzenie nowych koncepcji kolorystyczno-użytkowych o poprawionej bądź ulepszonej jakości.

Literatura

1. E. Trepka, Historia Kolorystyki, PWN Warszawa 1959 r.
2. T. Balasiński, B. Tarchalski, Drukowanie i apretura włókna, PWSZ Warszawa 1961 r.
3. J. Meissner, Chemiczna Obróbka włókna, WPLiS Warszawa 1967 r.
4. Praca zbiorowa, Wykończalnictwo włókiennicze WPL Warszawa 1967 r.
5. S. Brzeziński, Drukarstwo włókiennicze t. I-II, Fundacja Rozwoju Polskiej Kolorystyki, Łódź 2003 r.
6. Barwniki bezpośrednie i helionowe, Katalog firmowy ZPB "Boruta" WKC Warszawa 1968 r.
7. Barwniki helaktynowe i polaktynowe do barwienia i druku, Katalog nr 23/1981 wyd. dla CIECH-Organika, Warszawa 1981 r.

8. Katalog firmy SUMITOMO DYESTUFFS – Sumifix Dyes, printing on cotton fabrics. Sumitomo Chemical Co., Ltd. Osaka Japan.
9. W. Czajkowski, Materiały XXII Seminarium Polskich Kolorystów, str. 8, Piechowice 2006 r.
10. <http://audiovis.nac.gov.pl/haslo/305:12/>
11. Koch et. al. Process for printing and Dyeing, Pat. US 4.149.849, Apr. 17. 1979.
12. http://www.huntsman.com/textile_effects/a/Ink%20jet/Industrial%20Digital%20Printing
13. G. Pogoda, Materiały XXVIII Seminarium Polskich Kolorystów, str. 91, Szczyrk 2012 r.
14. <http://www.tf.ni.ac.rs/casopis/zbornik19/31.pdf>
15. M. Rekaby, J.I. Abd-El Thalouh, Sh.H. Abd El-Salam, Carbohydrate Polymers 98 (2013) 1371-1376.
16. Vahid Ameri Dehabadi, Hans-Juergen Buschmann, Jochen S. Gutmann, Coloration Technology, 2013, **129**, 135-158
17. Mehmet Kanik, Peter. J. Hauser, Textile Res. J. **74**(1), 43-50, (2004).
18. http://gendocs.ru/docs/37/36478/conv_1/file1.pdf
19. S. Prus, Materiały XXIX Seminarium Polskich Kolorystów, str. 93, Piechowice 2013 r.

Bogumił Gajdzicki

Instytut Włókiennictwa,

Stowarzyszenie Polskich Chemików Kolorystów.

Edukacja w zakresie chemicznej obróbki włókien

Streszczenie

Produkty włókiennicze stanowią niezmiernie interesujący przedmiot wszechstronnego zastosowania. Aby mogły w coraz większym stopniu spełniać stawiane przed nimi wymagania powinny niejednokrotnie podlegać różnym specyficznym procesom chemicznego czy fizykochemicznego uszlachetnienia. Do świadomej realizacji takich procesów niezbędna jest wykształcona kadra pracująca dla potrzeb wykończalnictwa. W opracowaniu, na przykładzie procesów obróbki wstępnej i bielenia włókien celulozowych przedstawiono milowe etapy rozwoju wiedzy o realizowanych procesach i środkach chemicznych coraz bardziej spełniających oczekiwane potrzeby. Pełne zrozumienie tych i innych występujących w procesie barwienia, drukowania i końcowego wykończenia aspektów postępu poznawczego i w związku z tym doboru niezbędnych środków chemicznych, wymaga ogromnej i ugruntowanej wiedzy. Opisując organizację procesu nauczania w najstarszej szkole włókienniczej w Polsce jaką była Łódzka Wyższa Szkoła Rzemieślnicza i jej, pod zmienianymi nazwami, kontynuatorkach oraz powstałym w 1947 r. Wydziale Włókienniczym Politechniki Łódzkiej wskazano iż kształcenie w tym zakresie odbywało się zgodnie z specjalnie dla kierunku wykończalnictwa włókienniczego opracowanym programem nauczania. W obecnej sytuacji, małego zainteresowania zdobywaniem wiedzy na dawnym Wydziale Włókienniczym, opracowano jednolity program nauczania dla kierunku Włókiennictwo, co spowodowało zmarginalizowanie wiedzy z zakresu wykończalnictwa włókienniczego i chemii.

Abstract

Textile products are extremely interesting for universal application. To more accurately meet the requirements, should often be a subject of specific chemical or physico-chemical finishing processes. For conscious realization of such processes, well educated staff working for the finishing industries is essential. In this paper, on the example of the pretreatment and bleaching of cellulose fibers, the milestones of the development of knowledge are shown, about the realized processes and the chemicals that increasingly meet the expected requirements. A full understanding of these and other existing in the process of dyeing, printing and final finishing aspects of cognitive progress, and therefore the selection of the necessary chemicals, requires a huge and well-established knowledge. Describing the organization of the teaching process in the oldest textile school in Poland, which was the Łódzka Wyższa Szkoła Rzemieślnicza and later under changed name, created in 1947 the Textile Faculty of Technical University of Lodz, it was stated that such education is consistent with the specially developed teaching program for textile finishing faculty. In the current situation, with the little interest in gaining the knowledge on the former Textile Faculty, a uniform teaching program for the Textiles faculty was developed, which resulted in minimizing the knowledge in the field of textile finishing and chemistry.

Wstęp

Włókiennictwo było działalnością, początkowo rzemieślniczą, z czasem przekształconą w przemysłową, na którą składa się wiele często skomplikowanych technologii jednostkowych. Zakres wiedzy niezbędnej do realizacji tych technologii jest tak różna, że nie sposób, aby jedna osoba była w stanie poprawnie nimi sterować, gdyż wymaga to wiedzy z zakresu takich nauk podstawowych jak mechanika, fizyka, chemia czy matematyka. Najogólniej technologie takie jak

przędzalnictwo, tkactwo, dziewiarstwo wymaga specjalistycznej wiedzy z zakresu towaroznawstwa włókien i mechaniki. Technologia wytwarzania włókien sztucznych, syntetycznych, a także w znacznym stopniu wytwarzania włókna to głównie wiedza z zakresu chemii i fizyki. Produktami realizacji powyżej wymienionych technologii są wyroby liniowe (przędza), płaskie - takie jak tkanina czy dzianina oraz włókna. Wyroby te bezpośrednio po wytworzeniu są najczęściej półproduktami wymagającymi zastosowania skomplikowanych zabiegów ich uszlachetnienia, celem nadania cech pożądaných przez przyszłych użytkowników. Tymi zagadnieniami zajmują się technolodzy chemicznej obróbki włókna, od których wymagana jest specyficzna, interdyscyplinarna wiedza z zakresu chemii, fizyki i nauk pokrewnych.

Do działalności włókiennictwa zalicza się również odzieżownictwo, które skupia się na rozmaitych sposobach wytwarzania odzieży o różnym przeznaczeniu. Często od takiej odzieży są wymagane obecnie bardzo specyficzne cechy uzyskiwane przez zastosowanie tkanin czy dzianin o specyficznym wykończeniu a nawet zawierające elementy elektroniki. Rynek wyrobów odzieżowych jest „rynkiem klienta” i wymaga krótkich i atrakcyjnych, przynajmniej z wyglądu, kolekcji. Spowodowało to, że na wydziałach włókienniczych europejskich uczelni technicznych rozszerzono kształcenie o artystyczne spojrzenie na tekstylia. W 1992 roku na Wydziale Technologii Materiałowych i Wzornictwa Tekstyliów Politechniki Łódzkiej (wcześniej Włókienniczym) powstała nowa specjalność - Architektura Tekstyliów. Dwukrotne zmiany nazwy wydziału, jak i poszerzenie oferty kształcenia miało zwiększyć liczbę studentów, w czasie kiedy przemysł włókienniczy popadał w znaczący kryzys i w konsekwencji uległ delokalizacji do krajów azjatyckich o znacznie tańszej sile roboczej, nie przyniosły oczekiwanych efektów.

W roku akademickim 2010/ 2011 uzyskano finansowanie projektu „Wzornictwo – kierunek zamawiany w Politechnice Łódzkiej” w ramach Priorytetu IV Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki, w oparciu o umowę zawartą pomiędzy Uczelnią a Ministerstwem Nauki i Szkolnictwa Wyższego. Umowa dotyczyła kształcenia na określonych kierunkach z finansowaniem ze środków Europejskiego funduszu Społecznego. Stypendium za wyniki w nauce na kierunku zamawianym może otrzymać do 50% wszystkich studentów podejmujących kształcenie, co znacznie zwiększyło atrakcyjność kształcenia na tym kierunku. Tradycyjny kierunek studiów – włókiennictwo nie cieszy się szczególnym powodzeniem wśród maturzystów, a jeśli już pojawia się jedna grupa akademicka na pierwszym roku to zwykle po trzech latach studiów inżynierskich bardzo niewiele osób wybiera specjalność związaną z wykończalnictwem włókienniczym.

Taka sytuacja powoduje, że rozwijające się w Polsce różnej wielkości zakłady wykończalnicze już obecnie istotnie odczuwają brak kadry fachowej, o dostatecznej, ugruntowanej wiedzy w zakresie realizacji skomplikowanych procesów obróbki wstępnej (bielenia), barwienia, drukowania czy wymagającego końcowego wykończenia wyrobu włókienniczego. O skomplikowanej wiedzy koniecznej do zrozumienia i świadomego projektowania procesów obróbki wstępnej oczyszczania włókien celulozowych może świadczyć przedstawiony poniżej przegląd historii ich kształtowania.

Wybrane kamienie miłowe bielenia włókien celulozowych

Spojrzenie na historię procesu bielenia włókien celulozowych – bawełna i włókna łykowe, do osiemnastego wieku pokazuje, że realizacja tego procesu wykonywana była przynajmniej w siedmiu operacjach:

- odklejanie - moczenie tkaniny w wodzie z jęczmiennymi otrębami,
- usuwanie wosków, tłuszczu i olejów – przez gotowanie w wodnym roztworze węgla potasu (popiołu drzewnego),
- pranie w roztworze mydła,
- płukanie w serwatce celem zneutralizowania alkaliów i usunięcia zanieczyszczeń mineralnych,
- płukanie w wodzie,
- usuwanie nadmiaru wody,
- rozkładanie tkaniny na słońcu celem degradacji naturalnych barwników zawartych we włóknie.

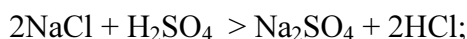
Taka sekwencja operacji zwykle trwała do kilku tygodni, a w zależności odżądanego efektu wybielenia, często istniała konieczność jego powtarzania. Wymagało to odpowiednio dużej powierzchni do rozłożenia bielonej tkaniny ale również proces pełnego wybielenia często trwał kilka miesięcy, zależnie od warunków pogodowych. Taka działalność rzemieślnicza tworzyła jednak wiele miejsc pracy.

Opracowanie w 1746 r. komorowej metody otrzymywania kwasu siarkowego(VI) przez J. Roebucka oraz dzięki opublikowaniu w 1756 r. pracy Francis Home'a na Uniwersytecie w Edynburgu [2] dotyczącej stosowania rozcieńczonych wodnych roztworów kwasu siarkowego (oil of vitriol) w oczyszczaniu tkaniny bawełnianej i praktyczne stosowanie tego wynalazku znacznie skróciło i uprościło proces oczyszczania włókna. Uzyskano skrócenie czasu kwaszenia tkaniny z włókna bawełny z czterech czy pięciu dni do godziny, a tkanina była bardziej oczyszczona. Dzisiaj wiemy że wiele soli metali, będących zanieczyszczeniem włókna lub stosowanej wody, jest znacznie bardziej rozpuszczalnych w wodzie niż ich wodorotlenki dlatego tak istotne było wielokrotne kwaszenie włókna. Jeszcze lepsze efekty w tym zakresie uzyskano zastępując kwas siarkowy kwasem solnym. Szczególnie sole wapnia w postaci siarczanów wytrącały się na włóknie w postaci białego osadu, natomiast chlorek wapnia jest już rozpuszczalny w wodzie i łatwy do usunięcia. Dopiero wymogi ekologii, w ostatniej dekadzie dwudziestego wieku, spowodowały zastępowanie agresywnego kwasu nieorganicznego bardziej przyjaznymi dla włókna i środowiska kwasami organicznymi wielokarboksylowymi. Nastąpił również bardzo istotny postęp w zakresie wiedzy w zastosowaniu i właściwościach związków kompleksotwórczych. W każdym zakładzie wykończalniczym stosuje się wodę odpowiednio uzdatnianą, miękką, pozbawioną związków żelaza, wapnia czy manganu. Znane są obecnie różne kompozycje związków do odmineralizowania tkanin czy dzianin z włókien bawełny. Związki kompleksotwórcze

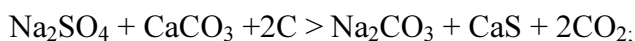
powinny być biodegradowalne, a ich skuteczne działanie zależy od trwałości tworzonego kompleksu w warunkach realizowanego procesu obróbki oczyszczającej włókno. Trwałość takich kompleksów jest funkcją temperatury i alkaliczności kąpieli wodnej.

Kolejnym krokiem milowym w doskonaleniu procesu bielenia włókna było opracowanie przemysłowego wytwarzania węglanu sodu. W ostatnim ćwierćwieczu osiemnastego stulecia bielarze tekstyliów stosowali 10000 ton popiołu drzewnego rocznie (ok. 7-8% alkaliów – K_2CO_3). Francuz Nicolas Leblanc w 1784 r. opracował metodę otrzymywania sody w trzystopniowym procesie:

- a) mieszania soli kuchennej z kwasem siarkowym



- b) mieszaninę taką ogrzewano z węglanem wapnia i węglem do otrzymania tak zwanego „czarnego popiołu”



- c) węglan sodu wymywany był z powyższej mieszaniny wodą i następnie zateżany w wyniku czego otrzymywano relatywnie czystą sodę krystaliczną.



Leblanc, odznaczony i wychwalany, nie miał jednak łatwego życia, jak też nie dorobił się majątku na swej sodzie. Cały jego majątek, a w tym fabrykę sody powstałą w 1791 roku i produkującą 320 ton sody rocznie [3], skonfiskowano po Rewolucji Francuskiej. Utrzymywany w tajemnicy sposób produkcji sody został opublikowany przez komitet rewolucyjny. Fabrykę unieruchomiono, a Leblanc popadł w nędzę. Złośliwy los zrządził, że w tym czasie powstały we Francji dwie nowe fabryki sody. Na wynalazku Leblanca skorzystali jednak najwięcej Anglicy. Na podstawie francuskich doświadczeń James Muspratt zbudował kilka fabryk sody, przynoszących mu olbrzymie dochody. Szybki rozwój produkcji sody spowodował znaczne obniżenie jej ceny. W roku 1809 tonę sody kupowano za 60 funtów to już w 1830 roku kosztowała ok. 20 funtów, a w 1845 r. tylko 5 funtów.

Przemysł sodowy był kolebką wiedzy dla technologii chemicznej. Był to przemysł, który zmuszał do badań i wynalazczości, pobudzał do tworzenia nowych przemysłów, zachęcał do wypraw w dalekie kraje po nowe surowce, uczył handlu międzynarodowego na niespotykaną dotąd skalę.

Zastąpienie bielenia na słońcu, wykorzystując właściwości promieniowania UV, związkami chloru, to kolejny istotny postęp w technologii oczyszczania wyrobów z włókien celulozowych. W formie czystej chlor został otrzymany w 1774 roku przez Carla Wilhelma Scheele, który mylnie sądził, że jest to jakiś związek chemiczny, zawierający tlen. Otrzymał go w reakcji tlenku

manganu(IV) MnO_2 z kwasem solnym. Nazwę temu pierwiastkowi w 1810 roku nadał Humphry Davy, który stwierdził, że substancja otrzymana przez Sheelego jest pierwiastkiem. Polski chemik Jędrzej Śniadecki jako jeden z pierwszych postulował uznanie chloru za pierwiastek, tuż po jego odkryciu. Jako pierwszy polską nazwę – chlor – zaproponował Filip Walter. Proponowano też nazwy *słoń*, *soleń* i *soliród* [4].

W temperaturze $<10\text{ }^{\circ}\text{C}$ z wody chlorowej krystalizują żółtozielone hydraty, które pierwotnie uważano za stały chlor. Dopiero w roku 1823 Michael Faraday stwierdził, że żółtozielone kryształy wytrącające się z wody chlorowej nie są stałym chlorem, lecz hydratami i określił ich skład jako $\text{Cl}_2 \cdot \sim 10\text{H}_2\text{O}$. 5 marca 1823 Faraday ogrzał hydrat chloru w zatopionej fiolce i uzyskał po raz pierwszy chlor w stanie ciekłym [4]. W. Scheele w 1774 roku stwierdził niezwykle właściwości chloru do odbarwiania kwiatów i liści.



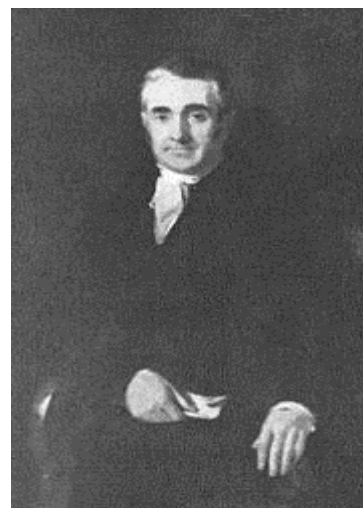
Claude Luise Berthollet (1748 – 1822) twórca bielenia włókna bawełny związkami chloru.

Ponad dekadę od odkrycia chloru C. Berthollet w 1784 roku zoptymalizował metodę bielenia bawełny i lnu na skalę przemysłową w zakładach w Szkocji. Metoda była znacznie szybsza i tańsza od bielenia na słońcu, ale poznano agresywne działanie gazowego chloru na włókno, maszyny a szczególnie pracowników zatrudnionych w tym procesie.

W 1789 roku Berthollet nasycając roztwór potażu gazowym chlorem otrzymuje podchloryn potasu (Javelle water), który później jako podchloryn sodu stosowany był do bielenia tkanin z włókien celulozowych niemal do końca XX wieku.

Podchlorynowy proces bielenia, w pierwszym okresie jego stosowania, był procesem okresowym ale pozwalał przy odpowiednim monitorowaniu stężenia aktywnego chloru (postęp analizy chemicznej – miareczkowanie aktywnego chloru), temperatury i pH kąpieli uzyskać taki sam stopień wybielenia włókna po odpowiednim czasie.

W 1799 roku Charles Tennant mieszając wapno gaszone z wodą chlorowaną, otrzymuje „proszek bielący” zawierający 35% aktywnego chloru w porównaniu do 15% w Javelle water. Tennant, jako – w dzisiejszym znaczeniu technolog bielarz, wybudował fabrykę produkującą wapno chlorowane, które w porównaniu do podchlorynu było sprzedawane w postaci stałej i mogło być łatwo transportowane. W 1799 – 1800 r. sprzedano 52 tony „proszku bielącego” po 140 funtów za tonę, w 1820 r. sprzedaż osiągnęła ilość 333 ton, a cena spadła do 60 funtów aby osiągnąć sprzedaż ponad 9000 ton w 1870 roku już tylko po 8 funtów za tonę.



Był to istotny postęp w dostępie do środków bielących, jednak stosowanie wapna chlorowanego w połączeniu z kwaszeniem wodnymi roztworami kwasu siarkowego powodowało wytracanie siarczanu wapnia (gipsu), który niekorzystnie wpływał na chwyt tkaniny ale co bardziej istotne znacznie pogarszał oczyszczenie włókna. Praktycznie od roku 1840 zastąpiono kwas siarkowy kwasem solnym, który tworząc rozpuszczalny chlorek wapnia nie powodował wymienionych wyżej problemów.

Nadtlenek wodoru (H_2O_2) – nieorganiczny związek chemiczny z grupy nadtlenków, jedna z reaktywnych form tlenu [5]. Otrzymany po raz pierwszy przez Louisa Thénarda w 1818 roku przez zakwaszenie roztworu nadtlenku baru kwasem azotowym. W 1878 roku przemysłowo zastosowano nadtlenek wodoru do bielenia jedwabiu a nieco później do wełny. Ze względu na cenę wody utlenionej w porównaniu z podchlorynem, pierwsze przemysłowe zastosowanie nadtlenku wodoru do bielenia bawełny odnotowano w 1935 roku. Od tego czasu opracowano zoptymalizowany proces bielenia zarówno w sposób okresowy lub ciągły bielenia wyrobów z włókien bawełnianych [6].

Celem dobrego oczyszczenia włókna bawełny konieczne było usunięcie zanieczyszczeń hydrofobowych - szczególnie wosków i tłuszczów co było możliwe używając alkalia. Stosowanie węgla potasu lub sodu w kąpieli wodnej w temperaturze wrzenia pod normalnym ciśnieniem było procesem długotrwałym i nie dawało zadowalających rezultatów. Około 1790 roku francuski chemik Jean Antoine Chaptal zaobserwował, że tkanina bawełniana nasączona roztworem alkalicznym, a następnie poddana parowaniu, jest znacznie łatwiej oczyszczana z zanieczyszczeń. Przełom dziewiętnastego i dwudziestego wieku to okres, w którym pojawiają się różne konstrukcje ciśnieniowych urządzeń, tzw. kotłów warzelnych do warzenia tkanin bawełnianych. Otrzymywano praktycznie całkowicie odtłuszczone włókno, o dobrych właściwościach zwilżania wodą i praktycznie całkowicie pozbawionych łusek nasiennych. W połowie dziewiętnastego wieku, konieczność zwiększenia wydajności procesu obróbki wstępnej tkanin bawełnianych powoduje opracowanie procesów ciągłych i powolne eliminowanie kotłów warzelnych i wprowadzenie tak zwanych urządzeń fajkowych (U-box).

Obecnie w Polsce stosuje się praktycznie tylko okresowy sposób obróbki wstępnej, bez agresywnego procesu warzenia zastępując go bioobróbką z kompleksem enzymatycznym pektynolitycznym. W usuwaniu zanieczyszczeń hydrofobowych bardzo pomocną rolę, zamiast silnych alkaliów spełniają nowoczesne związki powierzchniowo czynne.

Niejako prekursorem związków powierzchniowo czynnych, a więc zmniejszających napięcie na granicy faz ciecz – ciało stałe było mydło. Szczegółową recepturę mydła, jaką znamy obecnie, opracowano w XII wieku. Proces produkcyjny mydła zasadniczo nie zmienił się przez wieki. Najróżniejsze oleje i tłuszcze gotowano w żrącym roztworze alkalicznym, dopóki nie powstało mydło. Proces ten nazywany jest zmydleniem. W starożytności do wyrobu środków czystości, które później nazwano mydłem, używano mieszaniny tłuszczu zwierzęcego z popiołem drzewnym.

Już z tego pobieżnego przedstawienia zarysu rozwoju technologii obróbki wstępnej i bielenia ale również barwienia, drukowania czy wykończenia wyrobów z włókien bawełny czy lnu wynika konieczność zgłębienia obszernego zakresu wiedzy z chemii, fizyki i mechaniki przez osoby zamierzające projektować i realizować te procesy w zakładzie wykończalniczym.

Edukacja na poziomie zawodowym

W 1869 r. została otwarta **Łódzka Wyższa Szkoła Rzemieślnicza** mieszcząca się przy pl. Wolności 14. Powstanie szkoły było ściśle związane z dynamicznie rozwijającym się łódzkim przemysłem włókienniczym.

Nazwa szkoły zmieniała się wielokrotnie:

1899 r. - Łódzka Szkoła Rękodzielniczo – Przemysłowa,
1919 r. - **Państwowa Szkoła Włókiennicza**,
1933 r. - Państwowa Szkoła Techniczno-Przemysłowa,
1951 r. - Technikum Przemysłu Włókienniczego Ministerstwa Przemysłu Lekkiego,
1957 r. - Technikum Włókiennicze Nr 1 w Łodzi (od 1963 - Technikum Włókiennicze Nr 1 im. Walentyny Tierszkowej),
1964 r. - Zespół Szkół Zawodowych Nr 3,
1976 r. - Zespół Szkół Włókienniczych Nr 1 w Łodzi,
1993 r. - Zespół Szkół Techniczno-Przemysłowych w Łodzi,
2002 r. – Zespół Szkół Ponadgimnazjalnych Nr 19 w Łodzi,
2004 r. – Zespół Szkół Ponadgimnazjalnych Nr 19 im. Karola Wojtyły w Łodzi.

W 1903 r. Szkoła przeniosła się do specjalnie dla niej wybudowanego kompleksu budynków przy ul. Żeromskiego 115 (wówczas Pańskiej). Nowa siedziba Szkoły stworzona była na miarę jej potrzeb i możliwości. Fundusze na budowę znacznie wsparli najwięksi łódzcy fabrykanci, którzy czuli potrzebę zadbania o wykształconych fachowców dla swoich fabryk.

Po odzyskaniu przez Polskę niepodległości w roku 1918 do dzisiaj Szkołą kierowali dyrektorzy [7, 8]:

1. inż. Adam Trojanowski 1919-1931
2. inż. Jan Kunstman 1932- i 1939
3. mgr inż. Kazimierz Jarzębiński 1945-1959
4. mgr inż. Jan Kłoszewski 1959-1963
5. inż. Kazimierz Mamełka 1963-1983
6. mgr inż. Ryszard Ossowski 1983-1992
7. mgr Jan Stupak 1992-2009
8. mgr inż. Irena Piechota 2009
9. mgr Teresa Łęcka od 2009

W opracowaniu „Dzieje Łódzkiej Szkoły Włókienniczej” wydanym nakładem Szkoły w 1969 roku podano, że na podstawie reskryptu carskiego w 1864 r. Instytut Politechniczny z Puław

przeniesiono do Łodzi tworząc Łódzką Wyższą Szkołę Rzemieślniczą. Szkoła wzorowana była na saskiej szkole włókienniczej z Chemnitz. Celem szkoły było, w trudnych warunkach zaboru, przekazanie uczniom w pierwszych trzech latach wiedzy ogólnej, a w kolejnych latach edukacji wiadomości specjalistycznych tak aby absolwent był przygotowany do pracy w lokalnym przemyśle włókienniczym. Szkoła praktycznie od jej powstania posiadała dwa kierunki specjalistyczne: mechaniczny i chemiczny. Na specjalności mechanicznej uczono wiedzy z zakresu przędzalnictwa, tkactwa i ślusarstwa, natomiast specjalność chemiczna to wiedza farbiarsko – wykończalnicza. Nauka teoretyczna była uzupełniona wiedzą praktyczną. Od założenia Szkoły do 1913 r. pełny tok nauczania (7. letni) ukończyło 838 absolwentów, z których większość podjęła studia.

W 1914 r. szkołę ewakuowano, najpierw do Moskwy a następnie do Iwanowo- Wozniesieńska. Po pierwszej wojnie w 1919 roku A. Trojanowski dyrektor Państwowej Szkoły Włókienniczej utworzył po jednej klasie o specjalności: tkactwa, przędzalnictwa i farbiarsko –wykończalnictwa. Dopiero w 1922 r. odzyskano dalsze pomieszczenia szkoły, w których urządzono pracownie chemii analitycznej i farbiarskiej. W 1929 r. utworzono klasę o specjalności dziewiarstwa, a rok później klasę elektryków. Absolwenci Państwowej Szkoły Włókienniczej posiadali swój organ prasowy „**Technik Włókienniczy**”.

Zarządzeniem z lipca 1936 roku dotychczasowe klasy przekształcono w 4-letnie gimnazja: przędzalnicze, tkackie, dziewiarskie i farbiarsko wykończalnicze, co było uznane powszechnie za degradację szkoły.

Ministerstwo Wyznań Religijnych i Oświecenia Publicznego w 1924 roku przy szkole zorganizowało „**Zakład badania surowców i wyrobów włókienniczych oraz innych materiałów przemysłowych**”. Zakład ten zlokalizowany w budynkach Szkoły zajmował się badaniem surowców stosowanych w przemyśle włókienniczym takich jak barwniki, smary, woda, wykonywał badania naukowe ale jednocześnie był miejscem nauczania zajęć praktycznych uczącej się młodzieży. Zakład ten można uznać za początkową organizację powojennego Instytutu Włókiennictwa.

Samopomoc Uczniowska w 1921 roku była w stanie wydać napisane przez nauczycieli różnych specjalności, początkowo skrypty, a następnie podręczniki do nauki przedmiotów specjalistycznych. Między innymi Bolesław Gobler był autorem *Wykończalnictwa*, a Stanisław Łatkiewicz – *Recepty farbiarskie*.

Kierownikiem warsztatów farbiarsko wykończalniczych przez 15 lat był Stanisław Łatkiewicz (1921-1936) a następnie Kazimierz Jarzębiński.

W latach po II Wojnie Światowej **Państwowa Szkoła Techniczno Przemysłowa** kształciła w zakresie włókiennictwa, w tym wykończalnictwa na poziomie licealnym. Od 1951 roku nazwę szkoły zmieniono na Technikum Włókiennicze i od tego czasu inne wydziały PSTP stopniowo opuszczały budynki przy ul. Żeromskiego 115. Autor tego opracowania pierwszy kontakt z wiedzą chemicznej obróbki włókna uzyskał właśnie w tej szkole w klasie farbiarskiej. Całe pięć lat

nauki to program nauczania ukierunkowany na wiedzę z wykończalnictwa włókienniczego, a tylko uzupełnieniem była wiedza z zakresu nauk ogólnorozwojowych oraz mechanicznej technologii włókna. Lekcje z bielenia, barwienia, drukowania i apretury włókna były prowadzone przez, początkowo Tadeusza Balasińskiego a następnie Zenona Grodzińskiego, doskonałych pedagogów o dużej wiedzy fachowej. Uzupełnieniem były zajęcia z chemii, interesująco przekazywane przez Alicję Tomkę. Oczywiście uzupełnieniem wiedzy teoretycznej, zapisanej w kilku grubych zeszytach, były zajęcia praktyczne w zakładzie (jeden dzień w tygodniu przez ostatnie dwa lata nauki) przemysłowym z branży bawełnianej i wełnianej.

Zakres przekazywanej wiedzy fachowej w tamtym czasie był bardzo szeroki i obejmował wszystkie zagadnienia chemicznej obróbki włókna i praktycznie nie różnił się od tego, który następnie miałem przyjemność pozyskać słuchając wykładów na Wydziale Włókienniczym Politechniki Łódzkiej.

Edukacja na poziomie akademickim

Kształcenie w zakresie włókiennictwa na poziomie akademickim rozpoczęto w Polsce dopiero w 1945 roku. Stosunkowo duży przemysł włókienniczy w Polsce, zatrudniający przed drugą wojną światową około 250000 ludzi, posiadał niesłychanie skąpą kadrę inżynierów. W ogromnej większości byli to chemicy pracujący w wykończalnictwie oraz mechanicy i elektrycy, zatrudnieni jako ruchowcy i energetycy kombinatów włókienniczych wyposażonych wówczas w duże siłownie, nawet własne elektrownie.

Na przestrzeni dziesiątków lat podejmowane były starania o utworzenie placówki akademickiej, która by szkoliła inżynierów włókienników. I tak na Politechnice Lwowskiej powstała pierwsza Katedra Włókiennictwa, której kierownikiem był profesor Juliusz Jaxa-Bykowski. Przed pierwszą wojną światową katedrę tę objął po profesorze technologii mechanicznej Stanisławie Anczycu (1868-1927) profesor Władysław Bratkowski. Jego wielką zasługą było powołanie w roku 1931 w Politechnice Warszawskiej Katedry Włókiennictwa. W tym okresie propozycje utworzenia akademickiego ośrodka włókienniczego najsilniej dojrzewały w Łodzi, mieście które powstało dzięki włókiennictwu i dzięki niemu niebywale szybko się rozwinęło.

Druga wojna światowa pozbawiła nasz przemysł blisko połowy jego mocy produkcyjnej i spowodowała dużo bolesnych strat w szeregach specjalistów. Odbudowa tych zniszczeń, postępująca zgodnie z hierarchią potrzeb, skoncentrowała się w wysokim stopniu na przemyśle włókienniczym, który już w 1950 r. przyniósł około 25% dochodu narodowego. Dekretem Rady Ministrów z dnia 26 maja 1945 roku powołano w Łodzi państwową szkołę akademicką - Politechnikę Łódzką. Znalazło w niej zatrudnienie wielu wybitnych profesorów z całej przedwojennej Polski - w dużej części z Politechniki Warszawskiej, łącznie z profesorem Władysławem Bratkowskim. Jego starania spowodowały uruchomienie od pierwszego roku akademickiego 1945/46 na Wydziale Mechanicznym, na wzór przedwojenny Politechniki Warszawskiej - Oddziału Włókienniczego z jedną Katedrą Włókiennictwa.

Wydany nakładem Politechniki **Pierwszy Program Studiów Politechniki Łódzkiej** na rok akademicki 1945/46 podaje skład *Senatu akademickiego* i kadry profesorskiej trzech utworzonych w tym czasie wydziałów – Mechanicznego, Elektrycznego i Chemicznego. Na Wydziale Mechanicznym utworzono Oddział Włókienniczy. Zajęcia prowadzone były w systemie czteroletnich studiów z wyodrębnionym programem dla oddziału włókienniczego. Na trzecim roku studiów dla włókienników prowadzony był przez prof. W. Bratkowskiego przedmiot *Włókiennictwo I i II* w wymiarze 3 i 4 godzin wykładu i po 3 godzin ćwiczeń laboratoryjnych odpowiednio w semestrze zimowym i letnim. Na czwartym roku studiów prof. W. Bratkowski kontynuował wykład z *Włókiennictwa III* i ćwiczeń laboratoryjnych w wymiarze odpowiednio 2 i 3 godzin tylko w semestrze zimowym. Uzupełnieniem wiedzy włókienniczej był wykład z *Zasad farbiarstwa* prowadzony przez znanego z PSTP inż. K. Jarzębińskiego w wymiarze 1 godziny w semestrze zimowym na IV roku studiów. Zdecydowanie, przekazywana studentom wiedza zdominowana była przedmiotami mechanicznymi, dotyczącymi energetyki i natury ogólnej.

W tym samym Programie studiów na Wydziale Chemicznym można znaleźć również wykład *Technologia włókna* prowadzony przez prof. E. Trepkę (na IV roku po 3 godziny w semestrach) dotyczący technologii włókna i farbiarstwa.

Tak więc już w pierwszym roku istnienia Politechniki Łódzkiej wiedzę z zakresu szeroko rozumianego włókiennictwa przekazywano w dwóch zespołach: jednym na Wydziale Mechanicznym, z natury ze znaczną przewagą wiedzy mechanicznej i drugi przy Wydziale Chemicznym z przewagą wiedzy chemicznej.

Przy czynnym poparciu przemysłu lekkiego oraz ówczesnego, pierwszego rektora Politechniki Łódzkiej prof. dr. Bohdan Stefanowskiego, powstaje na mocy rozporządzenia ministra Oświaty pierwszy w Polsce Wydział Włókienniczy Politechniki Łódzkiej, który rozpoczyna swą działalność dydaktyczną w roku akademickim 1947/1948.

Pierwszy Rektor Politechniki Łódzkiej prof. dr Bohdan Stefanowski - wielki orędownik utworzenia Wydziału Włókienniczego i jego współtwórca



To wydzielenie z Wydziału Mechanicznego nowego samodzielnego oddziału miało istotny aspekt merytoryczny. Włókiennictwo ze swojej natury zespala w jedną, nierozzerwalną całość inżynierię mechaniczną i chemiczną. Ta okoliczność nie pozwalała na realizację kształcenia w tym kierunku w profilu Wydziału Mechanicznego, skłaniała do utworzenia Wydziału Włókienniczego. Ten aspekt znalazł swoje odbicie również w pierwszym składzie Rady Wydziału

Włókienniczego, do którego powołano obok profesorów Wydziału Mechanicznego wybitnych reprezentantów Wydziału Chemicznego PŁ.

Na wydziale utworzono dwa Oddziały: Konstrukcyjny i Technologiczny. W ramach tego ostatniego powołano specjalności; przędzalnictwo bawełny, wełny, włókien łykowych, tkactwo i dziewiarstwo.

7 września 1948 roku odbyło się pierwsze posiedzenie Rady Wydziału i tę datę należy uznać, zdaniem prof. T. Żylińskiego - pierwszego dziekana Wydziału Włókienniczego, jako datę ostatecznego ukształtowania się Wydziału. Od roku akademickiego 1948/49 obok Oddziałów Konstrukcyjnego i Technologicznego rozpoczął działalność bardzo ważny dla rozwoju Wydziału - Oddział Chemiczny.

W początkowym okresie istnienia Wydziału, bardzo ważnym zagadnieniem było stworzenie odpowiednich laboratoriów i pracowni, które zaczęto budować i wyposażać już w roku 1947. Ich szybkie i skuteczne powstanie należy zawdzięczać pomocy przemysłu.

W dniu 06.06.1953 położono kamień węgielny pod Pawilon Włókiennictwa, którego powstanie miało gwarantować dalszy rozwój Wydziału. Znaczący wkład w tym przedsięwzięciu miał ówczesny rektor Politechniki Łódzkiej prof. M. Klimek.

W *Programie Wykładów* na rok akademicki 1953/54, wydanym nakładem PŁ, odnotowano już samodzielny Wydział Włókienniczy, który posiada na II i III roku dwa oddziały i dwie oddzielne specjalności:

Oddział Technologiczny ze specjalnościami:

- przędzalnictwo bawełny,
- przędzalnictwo wełny i jedwabiu,
- tkactwo,
- dziewiarstwo,
- włókna łykowe.

Oddział Chemiczny ze specjalnościami:

- chemiczna obróbka włókna – wykończalnictwo,
- włókna sztuczne i syntetyczne.

Każdy Oddział dysponował oddzielnym programem studiów co zapewniało możliwość przekazania odpowiednio dużej ilości wiedzy specjalistycznej.

Wydział składał się z dziewięciu katedr w tym Katedra Wykończalnictwa Przędzy i Tkanin kierowana przez prof. J. Meissnera (Majzner). Pracownikami dydaktycznymi Katedry byli Jan Salm, Zdzisław Adamski i Zenon Jędrusiak.

Liczba studentów na wydziale Włókienniczym w roku 1952/53 wynosiła 658 na kursie inżynierskim i 17 na drugim stopniu magisterskim.

Nadal na Wydziale Chemicznym była katedra **Technologii włókien i farbiarstwa** kierowana przez prof. E. Trepkę, a asystentem była między innymi D. Żyżka.

Pod względem kształcenia taka organizacja Wydziału Włókienniczego przetrwała aż do końca lat 1980, a tylko na kierunku chemicznym studiowało ponad 100 osób na każdym roku. W kolejnych latach liczba studentów w sposób istotny systematycznie malała. Wielkość dotacji finansowej z Ministerstwa, zależna od liczby studentów, zmniejszała się a chęć uatrakcyjnienia wyboru studiów na Wydziale spowodowała dwukrotną w kolejnych latach zmianę jego nazwy. Obecna nazwa to Wydział Technologii Materiałowych i Wzornictwa Tekstyliów. Konsekwencją takiej sytuacji była również okrojenie programu studiów polegające na ujednoliceniu programu dla wszystkich specjalności, dopiero z jego rozdzieleniem na wyższych latach nauki. W takiej sytuacji następowała znaczna redukcja ilości godzin wykładów z chemicznej obróbki włókna i przedmiotów pokrewnych. Studenci naszego wydziału w ostatniej dekadzie znacznie chętniej wybierają takie specjalności jak Architektura tekstyliów, Odzieżownictwo a niechętnie wybierają chemiczną obróbkę włókna. Ale bywało również i tak, że zbyt mała ilość osób chciała studiować wykończalnictwo co nie pozwoliło utworzyć nawet tradycyjnej grupy studenckiej i w konsekwencji uniemożliwiano im kontynuowanie studiów na tej specjalności.

To wszystko powoduje, że od kilku lat tylko pojedyncze osoby uzyskują okrojoną wiedzę z zakresu chemicznej obróbki włókna, co z całą pewnością nie wystarcza dla zapewnienia zastępowania wykwalifikowanej kadry w reprezentujących przemysł włókienniczy w Polsce zakładach wykończalniczych.

Literatura

1. Dz. U. 2011 Nr 179, poz. 1065
2. Pratt H., T., *Textile Chemist and Colorist* 26 (1994) No 11.
3. Aftalion, Fred (1991). *A History of the International Chemical Industry*. Philadelphia: University of Pennsylvania Press. pp. 11–13.
4. N. N. Greenwood N., N., Earnshaw A.: *Chemistry of the elements*. Oxford; New York: Pergamon Press, 1984, s. 921.
5. Nadtlerek wodoru. W: Grzegorz Bartosz: *Druga twarz tlenu*. Wyd. 2. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2008, s. 28, 46, seria: Środowisko.
6. Gajdzicki B. Obróbka wstępna i bielenie wyrobów z włókien celulozowych. *Informator Chemika Kolorysty* Nr 16 (2010) ISSN 1642-5065.
7. *Technik Włókiennik* Nr 10-11 (1979).
8. <http://www.zsp19.lodz.pl/?pg=12>

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

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

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

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

1. (267) Zaplecze przemysłu włókienniczego w przedwojennej Łodzi.
Z. Grabarczyk.
2. (266) Barwienie włókien poliakrylonitrylowych barwnikami kationowymi.
K. Blus.
3. (265) Jakość dzianych materiałów włókienniczych w aspekcie prowadzonych procesów wykończalniczych.
J. Janicka, R. Koźmińska, W. Dominikowski, B. Gajdzicki, G. Pogoda.
4. (264) Study of the influence microencapsulation of the textile's acid dyes for dyeing polyamide.
A. Vojtovic, M. Cerny, L. Burgert, P. Bayerova.
5. (263) Omówienie raportu technicznego CEN dotyczącego „Smart Textiles”.
B. Gajdzicki.

6. (262) Ocena działania hemostatycznego modyfikowanych nanowłókien celulozowych.
A. Pinar, R. Koźmińska, I. Oleksiewicz.
7. (261) „Zrównoważone” działania w uprawie i chemicznej obróbce bawełny.
S. Pruś, B. Gajdzicki.
8. (260) Innowacyjność szansą dla polskiego wykończalnictwa.
Z. Grabarczyk.
9. (259) Wybrane metody kształtowania właściwości antybakteryjnych materiałów włókienniczych i ocena skuteczności ich działania.
I. Oleksiewicz, A. Pinar, R. koźmińska, M. Kiwała, M. Więckowska-Szakiel.
10. (258) Kongres IFAATC w Budapeszcie 2013 r.
B. Gajdzicki.

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

1. (257) System oczyszczania ścieków i zamykanie obiegu wody – linia odnowy wody w Zakładzie Włókienniczym „Biliński” Sp. j.
L. Bilińska, K. Biliński.
2. (256) Nanowłókna celulozowe o właściwościach hemostatycznych.
A. Pinar, R. Koźmińska, I. Oleksiewicz.
3. (255) Wpływ morfologii nanocząstek srebra na barwę włókien.
E. Śmiechowicz, P. Kulpiński, J. Bemska.
4. (254) Modyfikacja właściwości sorpcyjnych materiałów o funkcjach ochronnych przed elektrycznością statyczną.
A. Pinar, I. Oleksiewicz, S. Wróbel.
5. (253) Nowe rozwiązania technologiczne tekstyliów do zastosowania w przemyśle meblarskim.
A. Walak, R. Koźmińska, P. Stankiewicz.
6. (252) Pigmenty w barwieniu i druku materiałów włókienniczych.
T. Laskowski.
7. (251) Biodegradowalne materiały włókiennicze i polimery do zastosowań medycznych.
M. Boguń, P. Król.
8. (250) New trends in textile printing.
M. Prasil
9. (249) Druk cyfrowy. Kolejna rewolucja w drukarstwie włókienniczym.
Z. Grabarczyk.
10. (248) Drukarki dyszowe – nowoczesność i rozwój w zakładzie Włókienniczym „Biliński” Sp. j. w dziedzinie druku wyrobów włókienniczych.
G. Pogoda.
11. (247) Wybrane barwniki pochodne 2,4,6,-trichloro-1,3,5-triazyny.
K. Blus.
12. (246) Certyfikacja wyrobów – działalność Zakładu Certyfikacji Wyrobów Textil-Cert.
P. Kantor, J. Werner.
13. (245) Wpływ monomerów hydrofilowych i hydrofobowych na właściwości polimerów czułych na temperaturę.
N. Meissner, L. Herczyńska.
14. (244) Metody analizy niektórych substancji zakazanych na wyrobach włókienniczych w krajach Unii Europejskiej w aktualnych dokumentach normalizacyjnych.
B. Gajdzicki.

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

1. (243) Z dziejów włókiennictwa. Między Łódką a Jasieniem – czyli opowieść o tym w jakich okolicznościach i dlaczego w Łodzi powstał przemysł włókienniczy.
J. Szczeciński.
2. (242) Nowoczesne sposoby funkcjonalizacji wyrobów włókienniczych.
Z. Grabarczyk.
3. (241) Kosmetotekstylija.
R. Tarwacki, Z. Grabarczyk.
4. (240) Przyspieszony proces barwienia barwnikami reaktywnymi w kąpielach o niskich krotnościach.
E. Duńska.
5. (239) AVITERA SE i ERIOPON LT – rewolucja w barwieniu włókien celulozowych barwnikami reaktywnymi.
M. Pogoda.
6. (238) Możliwości wykorzystania technik pogłębionego utleniania – AOP do oczyszczania ścieków włókienniczych (barwiarskich) w warunkach przemysłowych.
L. Bilińska, S. Ledakowicz.
7. (237) Oczyszczanie ścieków po procesie aplikacji C.I. Reactive Black 5 na włókno celulozowe.
K. Blus, M. Brzeska, J. Perkowski.
8. (236) Poliheksametylenoguanidyna (PHMG) jako przykład nowoczesnego polimerycznego środka antybakteryjnego.
T. Górecki, A. Kwiecień, L. Szuster, Ł. Wyrębska.
9. (235) Nanowłókna celulozowe o właściwościach antybakteryjnych.
A. Pinar, R. Koźmińska, I. Oleksiewicz.
10. (234) Pomiar stopnia bieli wyrobów włókienniczych.
B. Gajdzicki.

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

1. (233) Analiza zagrożeń promieniowaniem nadfioletowym dla człowieka w środowisku pracy i zbiorów bibliotecznych, archiwalnych i muzealnych oraz sposób zabezpieczeń.
G. Owczarek, J. Lewartowska.
2. (232) Innowacyjne produkty dla „kultury sportowej”.
R. De Kayser, R. Tarwacki.
3. (231) Antykleszczowe i antyowadowe wykończenia dzianin.
I. Oleksiewicz, R. Koźmińska, A. Pinar, L. Martinkowa.
4. (230) Barwniki syntenowe jako absorbery UV.
K. Krysiak.
5. (229) Znajomość teorii procesów chemicznej obróbki włókien, a jakość naszego życia.
Z. Grabarczyk.
6. (228) Wprowadzanie srebra do wyrobu włókienniczego metodami wykończalniczymi.
B. Filipowska, A. Waławska.
7. (227) Włókna celulozowe typu Lyocell zawierające nanocząstki srebra.
E. Śmiechowicz, P. Kulpiński.
8. (226) Możliwości nadawania tekstyliom cech antybakteryjnych w obróbce wykończalniczej poprzez zastosowanie nanocząstek srebra.
R. Koźmińska, I. Oleksiewicz, W. Dominikowski, A. Mościcki.

9. (225) Wykończenie dzianin o pożądanej stabilności wymiarów i innych walorach użytkowych.
B. Gajdzicki, W. Dominikowski.

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

1. (224) Zastosowanie modyfikacji wyładowaniami koronowymi do optymalizacji procesów chemicznej technologii wyrobów z włókien syntetycznych.
S. Brzeziński, S. Połowiński, M. Żenkiewicz, D. Kowalczyk, G. Malinowska, S. Lutomirski.
2. (223) Ekologiczne aspekty barwienia i drukowania wyrobów włókienniczych.
M. Prasil.
3. (222) Wykończenia antybakteryjne poprawiające właściwości higieniczne wyrobów włókienniczych.
D. Zimmermann, E. Duńska.
4. (221) Rozwój środków barwiących dla włókiennictwa.
W. Czajkowski.
5. (220) Eriofast – reaktywne barwniki do barwienia poliamidu.
M. Kucharska, Ł. Wyrębska, A. Kwiecień, S. Gośławski.
6. (219) Barwniki kwasowe do barwienia włókien poliamidowych.
K. Blus.
7. (218) Postęp w technologii powlekania wyrobów włókienniczych.
T. Cieślak, A. Zawadzki.
8. (217) Na ile i komu potrzebna jest znajomość teorii procesów chemicznej obróbki włókna.
Z. Grabarczyk.
9. (216) Włókna polipropylenowe – właściwości i rozpoznanie możliwości barwienia kąpielowego.
T. Wódka, B. Gajdzicki.
10. (215) Funkcjonalizacja polimeru włóknotwórczego poprzez modyfikacje jego powierzchni.
E. Schollmeyer

XXIV Seminarium
„Zaawansowane technologie wykończalnicze”
OSTROWIEC ŚWIĘTOKRZYSKI’2008

1. (214) Z dziejów włókiennictwa. Czy Leonardo da Vinci przewidywał istnienie fabryk włókienniczych?
J. Szczeciński.
2. (213) Polski przemysł tekstylno-odzieżowy oraz kierunki rozwoju w kraju i Unii Europejskiej.
E. Mielicka.
3. (212) Ocena wpływu „dotacji” na działania rozwojowe firm sektora MŚP w okresie programowania 2007-2013.
B. Mazurek.
4. (211) Znaczenie procesów bielenia i podbielenia optycznego dla jakości wykończenia wyrobów włókienniczych.
T. Laskowski.
5. (210) Nowa generacja stabilizatorów nieorganicznych dla bielenia wyrobów z włókien celulozowych nadtlaniem wodoru.
T. Kaarsgaren, A. Zawadzki.

6. (209) Metody ograniczenia emisji zanieczyszczeń w ściekach w przemyśle włókienniczym.
R. Żyła, J. Sójka-Ledakowicz.
7. (208) Wpływ nanocząstek srebra na funkcjonowanie organizmu człowieka.
A. Bacciarelli, M. Kołodziejczyk, E. Rybicki.
8. (207) Weryfikacja jakości wybranych wyrobów rynkowych w świetle wymagań dyrektyw UE.
A. Pietrzak.
9. (206) Wykończenia inteligentne-cyklodekstryna propozycją na indywidualne potrzeby klienta.
H. Gernand
10. (205) Wpływ niejonowych związków powierzchniowoczynnych na proces barwienia włókien celulozowych barwnikiem C.I. Reactive Blue 217.
J. Bemska, K. Blus.
11. (204) Barwienie włókien poliestrowych.
K. Blus.
12. (203) Innowacyjne rozwiązania z Cellusoftem Combi.
S. Wrzański.

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

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

XXII Seminarium
„Wykończenia funkcjonalne wyzwaniem dla producentów barwników,
środków wykończalniczych i maszyn”
PIECHOWICE’2006

1. (190) Pigmenty stosowane w procesach druku włókienniczego.
W. Czajkowski.
2. (189) Barwniki i urządzenia Grupy FONG’S. Informacja o grupie firm FONG’S.
R. Adrian, E. Roth i N. Bal.
3. (188) Niekonwencjonalne zastosowanie barwników siarkowych oraz kwasowych.
E. Duńska.
4. (187) System ISO – stan dzisiejszy i perspektywy.
R. Tarwacki.
5. (186) Universal Dyeing. Nowa generacja maszyn barwiących; oszczędność wody i energii dzięki nowej technologii.
Raffaini
6. (185) Wykończenia zwiększające odporności wybarwień.
K. Blus.
7. (184) Funkcjonalne, ochronne wyroby włókiennicze: technologie i produkty – wyniki badań instytutu INOTEX.
L. Martinkowa, J. Marek.
8. (183) Wpływ reszty kwasu D-glukonowego na rozpad barwników azowych pod wpływem mikroorganizmów oraz kompleksów H₂O₂/mocznik i H₂O₂/melamina.
A. Szymczak, K. Wojciechowski.
9. (182) Barwienie włosów – przegląd substancji barwiących.
J. Rutowicz.

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

1. (181) Zastosowanie nanotechnologii do funkcjonalizacji materiałów włókienniczych.
E. Schollmeyer D. Knittel i inni.
2. (180) Perspektywy zastosowania nanotechnologii do wytwarzania wyrobów “high-tech” oraz “inteligentnych”.
St. Brzeziński.
3. (179) Nanoszenie nano-warstw na wyroby włókiennicze.
St. Połowiński.
4. (178) Wpływ wykończeń antystatyczno-zmiękcujących na charakter i właściwości wyrobów włókienniczych.
T. Laskowski.
5. (177) Zastosowanie wykończeń bioaktywnych na wyrobach dziewiarskich
G. Dobrowolski, W. Dominikowski i inni.
6. (176) Dyrektywa Europejska EMAS.
K. Frischer.
7. (175) Wpływ masy liniowej włókien na ich właściwości fizyczne i chemiczne.
T. Wódka, B. Gajdzicki.
8. (174) Enzymy otwierają nowe możliwości stosowania dla wyrobów z włókien poliestrowych.
J. Marek, L. Martinkova.
9. (173) Zakaz obrotu niektórymi barwnikami jako konsekwencja Dyrektywy Limitacyjnej 76/769 EEC.
L. Szuster.

10. (172) Termochromia.
E. Grzesiak
11. (171) Jakość uzyskiwanych efektów wykończenia a rozmieszczenie substancji apreterskich w strukturze wyrobu włókienniczego.
W. Machnowski.
12. (170) Zarządzanie komfortem użytkowania.
P. Lewandowski.

XX Seminarium

„Polskie wykończalnictwo na początku integracji z unią europejską”

OSTROWIEC ŚWIĘTOKRZYSKI’2004

1. (169) Przyszłość sektora włókienniczego w rozszerzonej unii europejskiej.
A. Wołukanis.
2. (168) Wyroby „high-tech” i „inteligentne” – ważny kierunek rozwoju włókiennictwa polskiego.
St. Brzeziński.
3. (167) Postęp w dziedzinie włókien technicznych.
T. Wódka.
4. (166) Barwniki funkcjonalne.
W. Czajkowski.
5. (165) Atramenty drukarskie: Bafixan Inks i Helizarin EVO – nowa jakość druku papieru i tekstyliów.
M. Stepień.
6. (164) Odporność wybarwień na działanie światła.
K. Blus.
7. (163) Garść wspomnień.
M. Graliński.
8. (162) Ocena zgodności wyrobów włókienniczych z wymaganiami rynku i przepisami unii Europejskiej.
W. Kupś, P. Kantor.
9. (161) Rozjaśniacze optyczne dla włókiennictwa.
W. Intek.
10. (160) Wyroby maskujące – sposoby osiągnięcia kamuflażu w podczerwieni.
M. Kaźmierska.
11. (159) Ocena odporności na pranie zgodnie z istniejącymi normami.
B. Gajdzicki.
12. (158) Możliwości i zastosowanie druku cyfrowego na tekstyliach.
TeBa.
13. (157) Porównanie lambertowskich standardów bieli metodami; BRDF oraz kuli integrującej.
J. Jaglarz, P. Szopa.

XIX Seminarium

„Niekonwencjonalne metody stosowane w chemicznej obróbce włókien”

PIŁA’2003

- 1.(156) Tendencje rozwojowe wyrobów nietkanych oraz ich obróbki fizyko-chemicznej stosownie do nowych potrzeb i zastosowań.
Tadeusz Laskowski.
2. (155) Główne źródła powstawania substancji szkodliwych w przemyśle włókienniczym.
Ladislav Skvrna.
3. (154) Cukry i ich wykorzystanie w syntezie, aplikacji i utylizacji barwników.
Krzysztof Wojciechowski, Agnieszka Wyrębak.

4. (153) Wykończenia wyrobów włókienniczych w kontekście ich użytkowania.
Piotr Lewandowski, Ewa Machnikowska-Kiereś.
5. (152) Barwniki fluorescencyjne przeznaczone do barwienia wyrobów włókienniczych o intensywnej widzialności.
Lucjan Szuster, Mariola Kazimierska, Izabella Król.
6. (151) Barwienie poliestru metodą jednokąpielową w skróconych kąpielach.
Dariusz Bucholc.
7. (150) Kierunki nadawania pożądanych cech funkcjonalności wyrobom włókienniczym.
Eckhard Schollmeyer.
8. (149) Wpływ przemysłu włókienniczego na zanieczyszczenie środowiska naturalnego i konieczne przeobrażenia w tym zakresie.
Andrzej Drożdżyk.
9. (148) Niekonwencjonalne rozwiązania w dziedzinie barwienia włókien poliamidowych i ich mieszanek z włóknami naturalnymi.
OLEA POLSKA.

XVIII Seminarium

„Racjonalna gospodarka materiałowa w procesach chemicznej obróbki włókna”

SZCZYRK'2002

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

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

1. (137) Technologie fotonowe w chemicznym uszlachetnianiu włókien.
E. Schollmeyer, D. Praschak, T. Bahners.
2. (136) Perspektywy polskiego przemysłu włókienniczego do 2005 roku.
A. Wołukanis.
3. (135) Technologia barwników i pigmentów na progu trzeciego tysiąclecia.
W. Czajkowski.
4. (134) Modyfikacja składnika celulozowego włókien jako sposób usprawniania procesu barwienia.
J. Szadowski.
5. (133) Współczesne tendencje w projektowaniu tkanin wspomagane procesami chemicznej obróbki włókna.
E. Pryczyńska, B. Lipp-Symonowicz.
6. (132) Produkcja, zastosowanie i uszlachetnianie włóknin.
Z. Polus.
7. (131) Nowe techniki powlekania i klejenia wyrobów włókienniczych.
R. Laskowski.
8. (130) Czernie – zagrożenia i perspektywy rozwoju na globalnym rynku barwników tekstylnych.
J. Gawrysiak, M. Muszyński.
9. (129) Kierunki zmian oceny odporności wybarwień na światło w normach ISO.
B. Gajdzicki.
10. (128) Informacja firmy Millenium Textil.
11. (127) Optymalizacja recept farbiarskich z użyciem elektronicznego systemu wspomagającego – Foron.
12. (126) Ewolucja w zastosowaniu enzymów w przemyśle włókienniczym.

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

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

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

1. (116) Problemy chemicznej obróbki włókien drugiej generacji.
B. Lipp-Symonowicz.
2. (115) Rozwój w dziedzinie barwników.
J. Szadowski.
3. (114) Aspekt ekologiczny i ekonomiczny w wykończalnictwie włókienniczym.
St. Brzeziński.
4. (113) Zgodność aplikacyjna barwników.
J. Mielicki.
5. (112) Biotechnologie.
J. Sójka-Ledakowicz.
7. (111) Rozwój Łodzi włókienniczej.
M. Graliński.
8. (110) Integracja procesów chemicznej obróbki włókna.
T. Laskowski.
9. (109) Barwniki naturalne.
A. Jachniak.
10. (108) Problematyka jakości wyrobów włókienniczych w normach ISO.
B. Gajdzicki.

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

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

XIII Seminarium
„Postęp w dziedzinie wykończeń włókienniczych”
MIKOŁAJKI'1997

1. (97) Technologie modyfikacji powierzchni wyrobów włókienniczych.
Eckhard Schollmeyer.
2. (96) Fluorochemikalia dla przemysłu włókienniczego.
P. Lewandowski.
3. (95) Preparacje i awiważe w włókiennictwie i wykończalnictwie.
T. Laskowski.
4. (94) Przeciwnurczliwe wykończenie żywcowe wyrobów włókienniczych.
OLEA.
5. (93) Wyroby i wykończenia antyelektrostatyczne.
J. Koprowska.
6. (92) Komputerowe systemy wspomagające TEXPERTO.
Oliver Schmidt.
7. (91) Kierunki modyfikacji włókien chemicznych.
T. Wódka.
8. (90) Postęp w dziedzinie technologii powlekania wyrobów włókienniczych.
L. Jackiewicz Kozanecka.
9. (89) Enzymy w uszlachetnianiu wyrobów włókienniczych.
Rudi Breier.
10. (88) Postęp w dziedzinie utrwalania wybarwień.
J. Zimnicki, B. Niepsuj.
11. (87) Wykończenie wyrobów wełnianych.
B. Gajdzicki.

XII Seminarium
„Nowe maszyny i technologie we włókiennictwie”
ZAKOPANE'1996

1. (86) Z dziejów polskich kolorystów.
M. Graliński.
2. (85) Barwienie metodami ciągłymi i metodą zimno-nawojową.
M. Pogoda.
3. (84) Barwienie okresowe – technika i technologie.
T. Laskowski.
4. (83) Nowoczesne laboratorium w chemicznej obróbce włókna, jego zadania i wyposażenie.
B. Gajdzicki.
5. (82) Urządzenia do obróbki wstępnej i bielenia.
W. Szczepaniak.
6. (81) Nowoczesne maszyny wykończalnicze produkcji krajowej.
K. Hełka.
7. (80) Oznaczenia gwarancyjne jakości wyrobów i usług.
Ch. Przybylski.
8. (79) Postęp w zakresie wytwarzania szablonów drukarskich.
St. Brzezinski.
9. (78) Efektywne metody odwadniania wyrobów włókienniczych.
W. Machnowski J. Sójka-Ledakowicz.
10. (77) Kontrolowane barwienie: barwniki i maszyny zgodne ze sobą.
J. Bone, P. Collishaw.

11. (76) Urządzenia do uszlachetniania płaskich wyrobów włókienniczych metodą termopneumatyczną.
J. Świątek.
12. (75) TECOREDUKT 1000 Nowoczesny środek redukujący dla przemysłu włókienniczego.
J. Schmidt.

XI Seminarium „Barwniki i ich zastosowanie we włókiennictwie” KOZUBNIK-PORĄBKA’1995

1. (74) Farbiarstwo polskie w XVIII wieku.
J. Głowacki.
2. (73) Barwniki do barwienia włókien celulozowych.
J. Szadowski.
3. (72) Tendencje rozwojowe w grupie barwników do wełny.
J. Zimnicki, A. Kawiorska.
4. (71) Barwniki do barwienia włókien poliestrowych i poliakrylonitrylowych.
A. Antczak, J. Klencka, L. Mamińska.
5. (70) Ekologiczne aspekty aplikacji barwników.
St. Brzeziński.
6. (69) Postęp w wykończalnictwie a rozwój barwników.
J. Mielicki.
7. (68) Pigmenty w drukowaniu i barwieniu wyrobów włókienniczych.
T. Laskowski.
8. (67) Nowe barwniki do kontrolowanego barwienia mieszanek poliester/bawełna.
J. Bone, ZENECA.
9. (66) Kierunki badań rozwojowych nad degradacją ścieków włókienniczych.
S. Krauze, J. Muskalska.
10. (65) Nowe technologie barwienia przędzy.
J. Drożdziel.
11. (64) Formy handlowe barwników.
E. Klimek.

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

1. (63) Jakość a kolorystyka czyli co łączy te dwa pojęcia.
F. Jabłoński.
2. (62) Alkaliczna obróbka wstępna i bielenie dzianin bawełnianych.
W. Sowoidnich, J. Schmidt.
3. (61) Obróbka powierzchniowa wyrobów włókienniczych.
W. Rakowski.
4. (60) Ekologiczna metoda bielenia H₂O₂.
H. BOLLERTZ, Stockhausen.
5. (59) Farbiarnie, strategia na przyszłość.
D. J. Williams.
6. (58) Przyczynek o zgodnych ze środowiskiem technologiach i produktach stosowanych we wstępnej wyrobów z włókien celulozowych.
K. Barlocher.
7. (57) Kierunki rozwoju druku włókienniczego.
T. Laskowski.
8. (56) Instrumentalna koloryzacja (podstawy, zastosowanie, perspektywy).
J. Mielicki.

IX Seminarium
„Problemy jakości w wykończalnictwie”
KIEKRZ’1993

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

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

1. (49) Automatyzacja i komputeryzacja w procesach wstępnej obróbki wykończalniczej.
M. Okoniewski.
2. (48) Automatyzacja procesów barwienia.
T. Laskowski.
3. (47) Automatyzacja procesów drukowania.
St. Brzeziński
4. (46) Laboratorium w zautomatyzowanej wykończalni.
J. Mielicki.
5. (45) Automatyzacja regulowania parametrów technologicznych.
F. Olschewski.

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

1. (44) Energetyka jako czynnik i bariera wzrostu gospodarczego kraju.
M. Pawlik.
2. (43) Rekuperacja ciepła w procesach chemicznej obróbki włókna.
Z. Bogusz.
3. (42) Ekonomia procesów drukowania.
B. Wasilewski.
4. (41) Zużycie energii w procesach barwienia.
H. Dłubek.
5. (40) Energooszczędne systemy suszenia HF eliminujące zużycie paliw stałych i ciekłych dla wytwarzania pary technologicznej.
Spencer Holland.
6. (39) ATC komputerowy system sterowania ciągłych procesów bielenia i barwienia w aspekcie zmniejszenia zużycia środków chemicznych i czynników energetycznych.
Spencer Holland.
7. (38) Techniki apreterskie firmy Hoechst dające oszczędności energetyczne i materiałowe.

8. (37) Rozwój technik farbiarsko-wykończalniczych w barwieniu okresowym firmy THIES w zakresie obniżenia kosztów energetycznych i materiałowych.
9. (36) Automatyczna kuchnia farb Stork IPS 2000 jako źródło oszczędności materiałowych.
10. (35) Nowoczesne procesy ciągłego barwienia barwnikami firmy ICI pod kątem oszczędności materiałowych i energetycznych.

VI Seminarium

„Procesy chemicznej obróbki bezpieczne dla środowiska naturalnego” PUŁAWY’1989

1. (34) Ilość i jakość ścieków odprowadzanych z zakładów włókienniczych.
J. Przybiński.
2. (33) Środki pomocnicze i barwniki jako źródło zanieczyszczenia ścieków.
J. Zimnicki, A. Zawadzka.
3. (32) Nowoczesne metody bezpośredniego oczyszczania ścieków włókienniczych.
J. Fidrysiak, J. Palczewska, J. Przybiński
4. (31) Zamknięte obiegi wodne w procesach chemicznej obróbki włókna.
Z. Bogusz.
5. (30) Zanieczyszczenie powietrza przez zakłady przemysłu włókienniczego.
B. Wasilewski.

V Seminarium

„Maszyny i urządzenia do nowoczesnych technologii obróbki chemicznej włókien” BIELSKO-BIAŁA’1988

1. (29) Eksploatacja maszyn włókienniczych
T. Runowski.
2. (28) Współczesne maszyny i urządzenia do chemicznej obróbki włókna stosowane w procesach obróbki wstępnej i bielenia wyrobów włókienniczych, głównie bawełnianych
T. Pękała.
3. (27) Urządzenia do barwienia metodami okresowymi.
T. Laskowski
4. (26) Barwienie ciągłe.
J. Grygielewicz.
5. (25) Druk włókienniczy i maszyny drukarskie.
S. Brzeziński.
6. (24) Odwadnianie i suszenie oraz urządzenia służące do tych procesów.

IV Seminarium

„Postęp w dziedzinie wykończeń włókienniczych” KUDOWA ZDRÓJ’1987

1. (23) Nowe kierunki w bezpośrednim powlekaniu cienkopowłokowym płaskich wyrobów włókienniczych.
St. Brzeziński.
2. (22) Postęp w dziedzinie wykończeń przeciwnących i przeciwkurczliwych.
L. Jackiewicz – Kozanecka.
3. (21) Problem formaldehydu w wykończeniach szlachetnych.
Z. Adamski.
4. (20) Wykończenia elastomerowe na bazie silikonów sieciujących.
E. Vockrodt.
5. (19) Wyroby włókiennicze zapewniające komfort fizjologiczny.

- M. Okoniewski.*
6. (18) Wykończenia antyelektrostatyczne i przeciwbrudowe.
J. Baranowski.
7. (17) Trwałe, hydrofobowe wykończenie wyrobów włókienniczych.
H. Gęga, A. Byrska.
8. (16) Nowoczesne metody wykończenia wełny.
W. Rakowski.
9. (15) Wykończenia zmiękczające.
K. Poreda.

III Seminarium „Postęp w dziedzinie barwników” ŚWINOUJŚCIE’1986

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

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

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

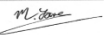
I Seminarium CHĘCINY’1984

Fundacja Rozwoju Polskiej Kolorystyki

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

Lista oferowanych aktualnie artykułów jest następująca:

Szara skala do oceny zmian barwy PN EN ISO 105 A02;
Szara skala do oceny stopnia zabrudzenia bieli, PN EN ISO 105 A03;
ECE detergent w opakowaniach po 2 kg, PN EN ISO 105 C06;
Mydło do prania w opakowaniach po 2 kg, PN EN ISO 105 C01-C05;
Tkanina towarzysząca wiskozowa (w metrach), PN EN ISO 105 F02;
Tkanina towarzysząca poliamidowa (w metrach), PN EN ISO 105 F03;
Tkanina towarzysząca poliestrowa (w metrach), PN EN ISO 105 F04;
Tkanina towarzysząca poliakrylonitrylowa (w metrach), PN EN ISO 105 F05;
Tkanina towarzysząca wieloskładnikowa (pocięta w paczkach), PN EN ISO 105 F10;
Tkanina towarzysząca bawełniana (pocięta w paczkach), PN EN ISO 105 F02;
Tkanina towarzysząca wełniana (pocięta w paczkach), PN EN ISO 105 F01;
Tkanina towarzysząca bawełniana do badania odporności wybarwień na tarcie (pocięta w paczkach), PN EN ISO 105 F09;
Błękitna skala do badania odporności barwy na światło, PN EN ISO 105 B01 do B06;
Tkanina do oceny rzeczywistej wilgotności podczas badania odporności na światło, ISO 105 seria B;
Skala do wizualnej oceny głębokości wybarwienia;
Tkanina towarzysząca bawełniana (m) BSEN ISO 105 F2;
Tkanina towarzysząca bawełniana (m) BSEN ISO 105 F09;
Tkanina towarzysząca wełniana (m) BSEN ISO 105 F01.


Certificate of Conformity
SDC ECE Non-Phosphate Detergent A
Product Code: 2408, 2420
Unit Size: 2kg Tub, 15Kg Box
Batch: B16
Year of Manufacture: 2009
Statement of Conformity
This is to certify that the SDC ECE Non-Phosphate Detergent A has been produced and independently tested to conform to the specifications of ISO 105 C08:2001 and ISO 6330:2000
Independent Testing
Where applicable, to ensure that all results are accurate, unbiased and impartial, testing is carried out in Independent UKAS Accredited Test Laboratories and sampling is conducted using ISO guidelines as a minimum requirement.
Internal Master Standards
Conformity of SDC ECE Non-Phosphate Detergent A over time, between and within batches, is vital to give consistent test results and enable accurate comparison of test specimens to performance requirements. SDC ECE Non-Phosphate Detergent A is compared during every test to a Historic Internal Master Standard, which guarantees no drift in performance over time.
Packaging
Please ensure that the product is retained in its original SDC packaging, which contains the correct batch details. All product packaging is tested to ensure there are no contaminants that could cause product degradation to occur. Pack sizes are measured and approved using UK weights and measures act.
Signed: 
M Yare – Managing Director

SDC Enterprises Limited, Unit 29 Piccadilly Way, Bradford BD5 7SG. Registration number 4309966. Registered in England
SDC Certificate Reference: 0784

Przykładowy wzór certyfikatu

Artykuły te są do nabycia w siedzibie Fundacji Rozwoju Polskiej Kolorystyki Pl. Komuny Paryskiej 5a, pok. 403
tel.: 42 - 632 89 67 w każdą środę w godzinach 9.00 - 12.00 i każdy piątek w godzinach 12.00 – 15.00.

Informacji dotyczących składania zamówień i sposobu zakupu udziela mgr inż. Teresa Basińska, tel. dom.: 42 - 640 43 93 – wtorek, czwartek w godzinach 8.00 – 14.00.

Na życzenie odbiorców, dla oferowanych produktów dostarczamy razem z produktem specjalny certyfikat zgodności, którego przykładowy wzór prezentujemy obok.

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