

STOWARZYSZENIE POLSKICH CHEMIKÓW KOLORYSTÓW

FUNDACJA ROZWOJU POLSKIEJ KOLORYSTYKI

XXXIII SEMINARIUM

POLSKICH KOLORYSTÓW

70-lecie włókiennictwa akademickiego w Polsce

BYDGOSZCZ

20.09.-22.09.2017 r.

STOWARZYSZENIE POLSKICH CHEMIKÓW KOLORYSTÓW

FUNDACJA ROZWOJU POLSKIEJ KOLORYSTYKI

XXXIII SEMINARIUM

POLSKICH KOLORYSTÓW

70-lecie włókiennictwa akademickiego w Polsce

BYDGOSZCZ

20.09.-22.09.2017 r.

Copyright© 2017 by Fundacja Rozwoju Polskiej Kolorystyki
Wszystkie prawa zastrzeżone. Nakład 90 egzemplarzy.
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 978-83-927176-9-0

Komitet naukowy:

dr inż. Kazimierz Blus

prof. dr hab. inż. Stefan Brzeziński

prof. dr hab. inż. Wojciech Czajkowski

dr inż. Bogumił Gajdzicki

dr hab. inż. Jadwiga Sójka-Ledakowicz, prof. IW

prof. dr hab. inż. Jerzy Szadowski

doc. dr inż. Włodzimierz Szczepaniak

Komitet organizacyjny XXXIII 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

Lucjan Szuster - zastępca przewodniczącego

Krystyna Chrzanowska - sekretarz

Zarząd Fundacji Rozwoju Polskiej Kolorystyki

Włodzimierz Dominikowski - prezes

Włodzimierz Szczepaniak - wiceprezes

Jerzy Szczeciński - skarbnik

Teresa Basińska - sekretarz

Alicja Kawiorska - sekretarz

Izabela Oleksiewicz - członek

Spis treści:

1. Wełna. Lata świetności i zmierzch <i>mgr inż. Zenon Grabarczyk</i>	7
2. OEKO-TEX® - 25 lat dla ekologii tekstyliów <i>mgr inż. Piotr Kantor, mgr Monika Pośpieszyńska, mgr inż. Bartłomiej Kawiorski</i>	35
3. Nanopowłokowe wykończenia tekstyliów metodą zol-żel <i>prof. dr hab. inż. Stefan Brzeziński, dr inż. Dorota Kowalczyk</i>	37
4. REACH. Nowe wyzwania po 31 maja 2018 roku <i>dr Michał Andrijewski, dr inż. Beata Pęczkowska</i>	53
5. Datacolor – A history and development of spectrophotometer based color control and receipe prediction since 1970's <i>Fred Olschewski, mgr inż. Aleksandra Markowska</i>	71
6. Problems with extra-fine knitwear? The (right) finishing help! <i>Rudi Breier</i>	83
7. Zastosowanie związków czwartorzędowych w funkcjonalizacji właściwości użytkowych barwników <i>dr inż. Agnieszka Szymczak, dr hab. inż. Małgorzata Piotrowska, prof. dr hab. inż. Jolanta Sokołowska</i>	103
8. Regulacje prawne w stosowaniu produktów bioaktywnych <i>Raymond Jacobs</i>	123
9. Metody oznaczania zawartości insektycydu w tekstyliach po specjalnych procesach wykończenia <i>dr inż. Anna Pinar, mgr inż. Aleksandra Łaciak, Agnieszka Kołodziejczak, mgr inż. Romualda Koźmińska</i>	125
10. Metale ciężkie w kurzu z pomieszczeń zamkniętych użyteczności publicznej <i>mgr inż. Katarzyna Sieczyńska</i>	133
11. Metody mikroskopowe w ocenie efektów włókienniczych operacji wykończalniczych <i>dr inż. Waldemar Machnowski, mgr inż. Henryk Wrzosek</i>	147
12. Przegląd ważniejszych laboratoryjnych metod badań materiałów włókienniczych w aspekcie potrzeb klientów <i>mgr inż. Katarzyna Chylewska</i>	159
13. Nowe kierunki w badaniach dekontaminacji włókienniczych materiałów zabytkowych <i>dr inż. Anetta Walawska, mgr Anna Wawrzyk, mgr Dorota Rybitwa, dr hab. inż. Jadwiga Sójka-Ledakowicz, prof. nadzw., mgr inż. Joanna Olczyk, mgr Magdalena Kiwała</i>	169
14. Wpływ ładunku powierzchni włókna bawełny na efekt kationizacji <i>mgr inż. Stanisław Pruś</i>	181
15. Środki zmiękczające i ich wpływ na właściwości użytkowe wyrobów włókienniczych <i>dr inż. Bogumił Gajdzicki</i>	195
Informacja Fundacji Rozwoju Polskiej Kolorystyki o materiałach do badań i oceny odporności wybarwień	211

WEŁNA. Lata świetności i zmierzchu

Wool. Years of splendor and dusk

Zenon Grabarczyk
Clarchem

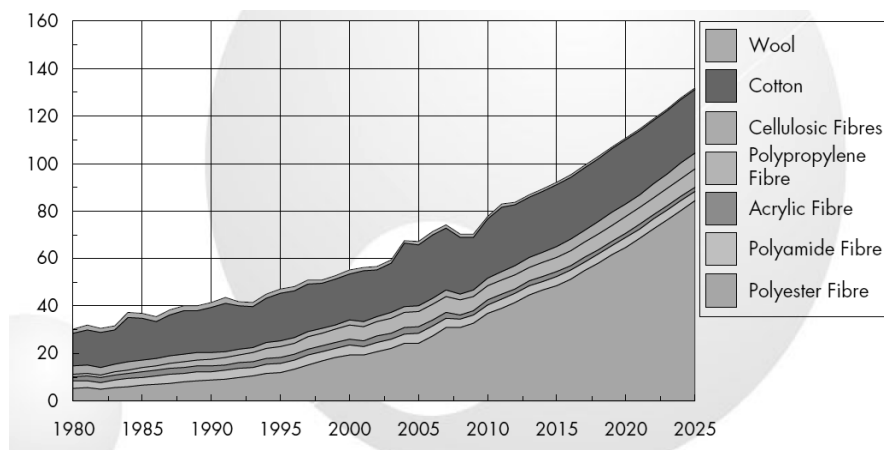
Streszczenie

Od przełomu XVIII i XIX wieku udział wełny w ogólnej produkcji wyrobów włókienniczych wynosił 78%. Na początku XX wieku wynosił on już tylko 20%, a dzisiaj pomiędzy 1 - 2 %. W artykule przedstawiono próbę odpowiedzi na to frapujące zjawisko. Czy przyczyny takiego spadku wynikają z właściwości i skomplikowanego przerobu wełny czy są zupełnie inne. Dlaczego w odległych czasach ludzie prawie wyłącznie wytwarzali odzież z wełny a dzisiaj jest już ona tylko luksusem.

Summary

Since the turn of the 18th and 19th centuries, the share of wool in the overall textile production was 78%. At the beginning of the 20th century it was only 20% and today it is between 1% and 2%. This article presents an attempt to answer this fascinating phenomenon. Are the causes of such a decline due to the properties and complexity of wool processing or are they different? Why in the distant days people have almost exclusively produced wool clothing and today it is only luxury.

Na przełomie XVIII i XIX wieku „cywilizowany świat” używał do celów odzieżowych tkanin, które były wyrabiane w 78% z wełny, w 18% z lnu a tylko w 4% z bawełny. Sto lat później ranking wyglądał zupełnie inaczej. Wówczas tkaniny odzieżowe w 74 % były wykonane z bawełny, w 20% z wełny, a w 6 % z lnu. W wieku XX nastąpiły dalsze zmiany bowiem pojawiły się wyroby z włókien sztucznych a później z syntetycznych. W ostatnich latach światowa produkcja włókien oraz przewidywania na następne lata wyglądają następująco (w milionach ton):



Udział wełny w światowej produkcji włókien oscyluje pomiędzy 1% - 2% i powoli maleje ze względu na wzrastającą produkcję innych włókien, przede wszystkim poliestrowych.

Aby zrozumieć przyczyny „upadku” znaczenia wełny na globalnym rynku włókien musimy się cofnąć do bardzo odległych czasów, do początków naszej cywilizacji.

Koniec paleolitu zbiega się z końcem ostatniego zlodowacenia. Zmiany klimatyczne które wtedy nastąpiły wymusiły na ludzkiej populacji zmianę sposobu życia. Nasi przodkowie, którzy przez wieki byli w ciągłym ruchu, przenosząc się z miejsca na miejsce, polując i zbierając pożywienie, zaczęli przebywać coraz częściej i na dłużej w miejscach sprzyjających nowym zajęciom takim jak, rybołówstwo, hodowla zwierząt i uprawa roślin.

Całokształt zmian, jaki dokonał się wtedy, nosi nazwę „rewolucji neolitycznej”. Przejście od paleolitu do neolitu najwcześniej dokonało się na terenach Bliskiego Wschodu, noszących nazwę Żyznego Półksiężycza (obszar sięgający łukiem od północnego Izraela, przez Syrię i Turcję, po Irak i Iran w kierunku południowym), około 10 tysięcy lat temu. Nie wnikając w szczegóły „rewolucji neolitycznej” interesującym dla nas faktem jest jej element, mianowicie domestykacja zwierząt czyli udomowienie.

Pierwszym udomowionym zwierzęciem był pies. Niektórzy badacze twierdzą, że był udomowiony około 15 tysięcy lat temu, jeszcze przed nastaniem neolitu. Znacznie później, bo 9 -8 tysięcy lat temu nastąpiło udomowienie kóz i owiec, a jeszcze później bydła rogatego, trzody chlewnej i ptactwa domowego.

Owce, w tym zestawie zwierząt, zajmują pozycję wyjątkową. Jest to jedyne zwierzę, które jest tak wszechstronnie wykorzystywane. Początkowo jej znaczenie ograniczało się do użytkowania niezbędnego do przeżycia mięsa, mleka i futra. Później zaczęto wykorzystywać, skórę, runo i jelita. Olbrzymie znaczenie czysto materialne tego zwierzęcia spowodowało, że baranek to jeden z najważniejszych symboli w ikonografii chrześcijańskiej. Barbara Szczepanowicz i Andrzej Mrozek w swoim „Atlasie zwierząt biblijnych” informują nas, że nazwy takie jak owca, owieczka, baran, baranek lub jagnię, w Piśmie Świętym padają łącznie aż 585 razy! Oczywiście słowa te są używane w różnorodnym znaczeniu – raz odnoszą się wyłącznie do zwierząt przynależnych do konkretnego gatunku, a innym razem są metaforą i mają znaczenie symboliczne.

Również inne wiary chętnie korzystają zarówno symbolicznie bądź materialnie jako zwierzę ofiarne. Mitologiczne „Złote Runo” też świadczy o znaczeniu tego zwierzęcia w życiu starożytnych Greków.

Dzisiaj dodatkowo zalety owiec powiększyły się o wartości medyczne. Owce, kozy i rekiny nie chorują na nowotwory. Wyciąg ze śledziony i wątroby owcy jest nazywany eliksirem życia. Ma wybitne działanie odmładzające. Z kolei siara owiec, pobrana w kilka godzin po porodzie, jest bogata w składniki białkowe, z których wytwarzana jest kolostryna, substancja spowalniająca postępy choroby Alzheimera. Zauważmy, że jagnięcina i baranina to ważny składnik diety śródziemnomorskiej, tak dzisiaj cenionej. Niegdyś mówiono: „kto ma owce, ten ma co chce”, a dzisiaj można twierdzić: „kto ma owce, ten je co najzdrowsze”.

Owca domowa powstała w długotrwałym procesie udomowiania kilku grup owiec dzikich, najprawdopodobniej uriali (owcy stepowej), muflonów (górski i stepowy) i argali. Dzisiejsze gatunki owiec powstawały na przestrzeni wieków w wyniku najpierw przypadkowego krzyżowania i później celowej selekcji i krzyżowania.



Urial



muflon



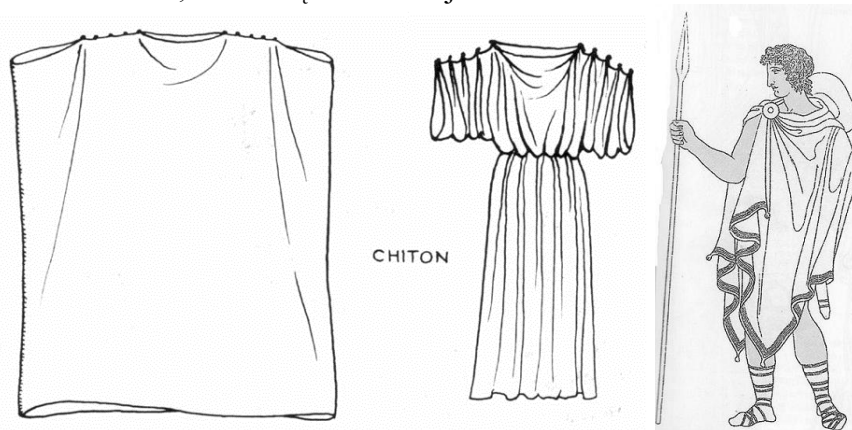
argali

Najdawniejsze wiadomości o wełnie pochodzą z badań nad najstarszą cywilizacją świata, cywilizacją Sumeryjską. Fragmenty „Sztandaru z Ur”, mozaiki datowanej na 2600 rok p.n.e., przedstawiają sumeryjskiego władcę ubranego w spódniczkę utkaną z kępek skróconej wełny.

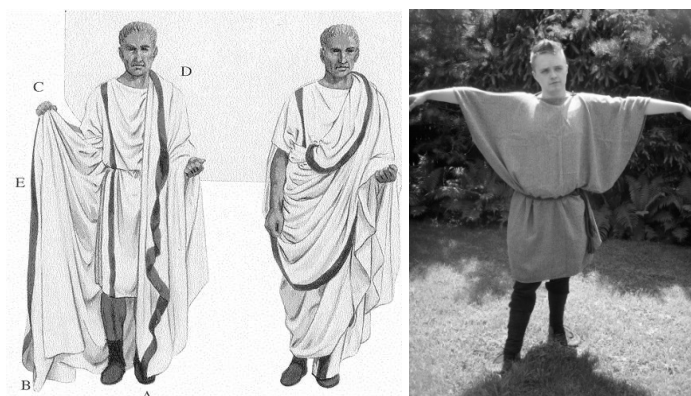


Tego rodzaju strój, mimo gorącego klimatu, noszono powszechnie w starożytnej Mezopotamii, gdzie już wówczas umiano doskonale ocenić jakość wełny, a także znano technikę barwienia, przędzenia i tkania. Tkaniny wełniane z Mezopotamii rozpowszechniły się po całym Bliskim Wschodzie z wyjątkiem Egiptu, gdzie do wyrobu tkanin używano lnu.

Wykorzystywanie wełny przebiegało równolegle z rozwojem hodowli owiec, która oparła się na region morza Śródziemnego, a później dalsze rejony Europy. W starożytnej Grecji z wełny noszono Chiton, chlamidę i inne stroje.



W Rzymie z wełny produkowana była między innymi toga i tunika.



Jeden z naistotniejszych wynalazków historii włókiennictwa - proces folowania tkanin był znany już w starożytnym Rzymie. Świadczą o tym malowidła ścienna, odnalezione w Pompejach, pokazujące ręczne, a właściwie nożne folowanie czyli udeptanie sukna w specjalnych korytach. W okresie średniowiecza produkcja tkanin wełnianych w rzemieślniczych warsztatach, zwanych sukienniczymi, rozpowszechniła się po całej Europie. Podobnie w Polsce, w różnych regionach, powstały silne ośrodki sukiennicze. W założeniu rozwoju przemysłowej Łodzi Rajmund Rebieliński zaplanował Łódź jako ośrodek sukienniczy.

Rewolucja przemysłowa, która dokonała się w Anglii, w drugiej połowie XVIII wieku dotyczyła w dużej mierze sukiennictwa i zapoczątkowała dynamiczny jego rozwój już jako przemysł wełniany, będący przez długie lata wizytówką przemysłu włókienniczego Anglii.

Aby przemysł wełniany mógł dynamicznie się rozwijać potrzebna była baza surowcowa. Stanowiła ją intensywna hodowla owiec o długiej równej okrywie włosowej. Na przestrzeni wieków wyhodowano różne rasy o specyficznych właściwościach. Rasy wełniste, mięsne, mleczne, mięsno-wełniste, mleczno-wełniste i wszechstronnego użytku. Dla nas są interesujące przede wszystkim rasy wełniste. Do nich należy najważniejsza rasa – merynos.



Merynosy, ta rasa owiec wywodzi się z Azji. W XII w. owce te dotarły na Półwysep Iberyjski. Stamtąd dopiero w XVIII w. zostały sprowadzone do innych krajów Europy. Owce rasy merynos mogą żyć w ekstremalnych warunkach pogodowych. Wysoko w górach zimą temperatura sięga -20 stopni, a latem może dochodzić do 40 stopni. Wełna merynosów jest cienka, miękka, lekka i przyjemna w dotyku. Długość jej wacha się od 4 cm do 12 cm.



Inna wełnista rasa to Lincoln, jej runo jest najdłuższe i najbardziej błyszczące z wszystkich owiec. Owca rasy Île-de-France – francuska rasa owcy domowej, o użytkowości mięsno-wełnistej.

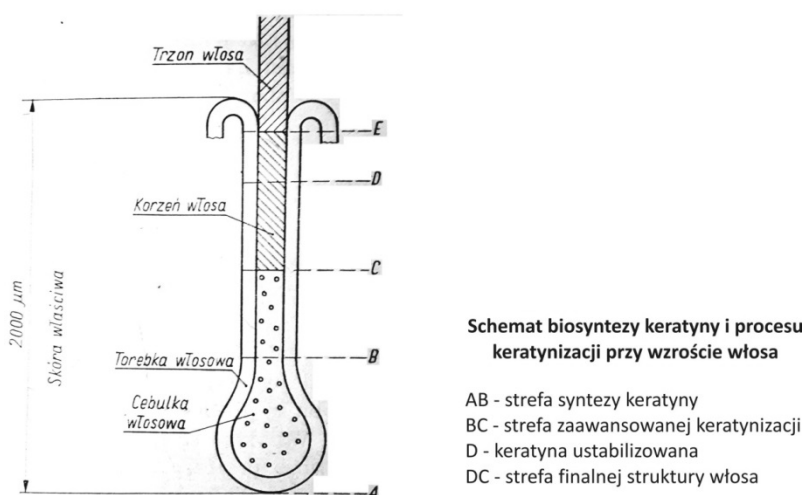


Kolejna rasa to Cheviot ze wzgórz na północy Northumberland i Scottish Borders. Przeznaczenie mięsno-wełniste. Polskie rasy owiec to: np. merynos polski i owca pomorska (długowłóknista).



Okrywa włosowa wszystkich ssaków jest zbudowana z białka (polipeptydu) włóknotwórczego o nazwie **keratyna**. Nazwa pochodzi od greckiego słowa *keras* czyli *rogu*, ponieważ z tej samej substancji białkowej zbudowane są rogi i kopyta zwierząt. W biosyntezie keratyny bierze udział dziewiętnaście α -aminokwasów. Odbywa się ona w komórkach epidermalnych torebki włosowej w zagłębieniu skóry owcy. Z powstających w dolnej części cebulki włosowej makrocząsteczek keratyny tworzą się komórki włosowe, początkowo składające się tylko ze ścianki i jądra. Komórki utworzone wcześniej są wypierane ku górze przez nieustannie powstające nowe komórki. Przemieszczane są one w kierunku kanału torebki włosowej stopniowo wypełniając się keratyną. Agregujące makrocząsteczki tworzą kolejno protofibryle i mikrofibryle. Komórki przechodząc do wąskiego kanału włosowego podlegają skupieniu oraz paralelizacji nadając im wrzecionowaty kształt. W kanale włosowym nie zachodzi synteza keratyny a następuje obumieranie komórek.

Komórki włosowe, w drodze do wylotu kanału włosowego, podlegają procesowi *keratynizacji włosa*. Agregacja, porządkowanie mikrofibryli oraz wytworzenie wiązań międzycząsteczkowych i między fibrylarnych w poszczególnych komórkach oraz ich łączenie, jest istotą tego procesu. W wyniku keratynizacji włos uzyskuje finalne właściwości fizyczne i chemiczne.



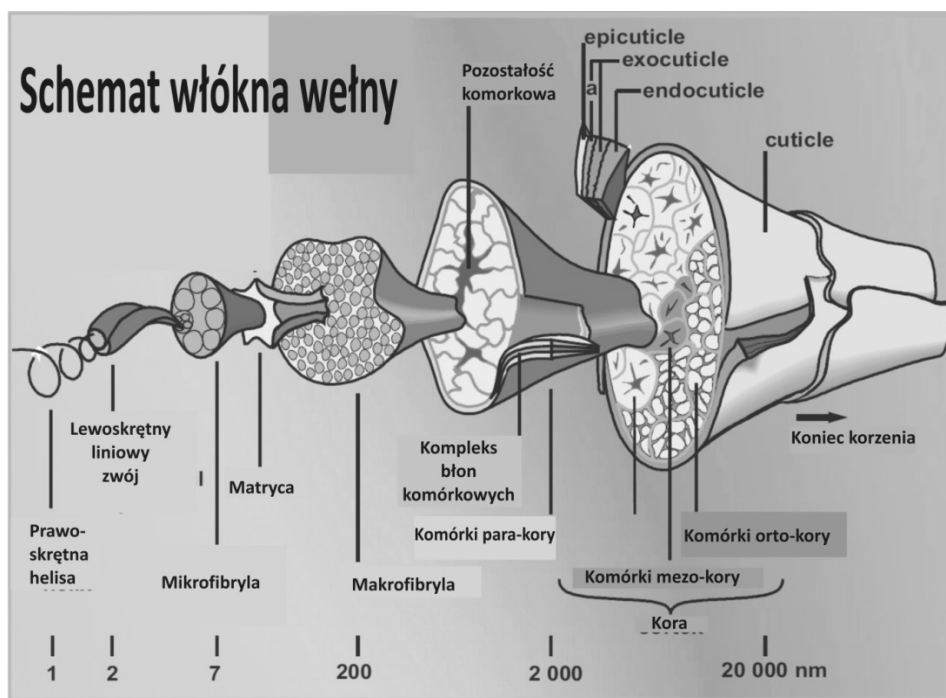
Włos składa się z trzonu – części nad powierzchnią skóry - oraz korzenia – części znajdującej się wraz z cebulką w skórze.

Głównymi elementami włosa są:

- **kutikula** (nabłonek, oskórek) stanowiąca 2-10% powierzchni przekroju włosa. W skład jej wchodzi epikutikula, egzokutikula i endokutikula. Komórki oskórka w warstwie zewnętrznej tworzą zrogowiałe łuski ułożone jedna nad drugą. Przyczyniają się one do charakterystycznej

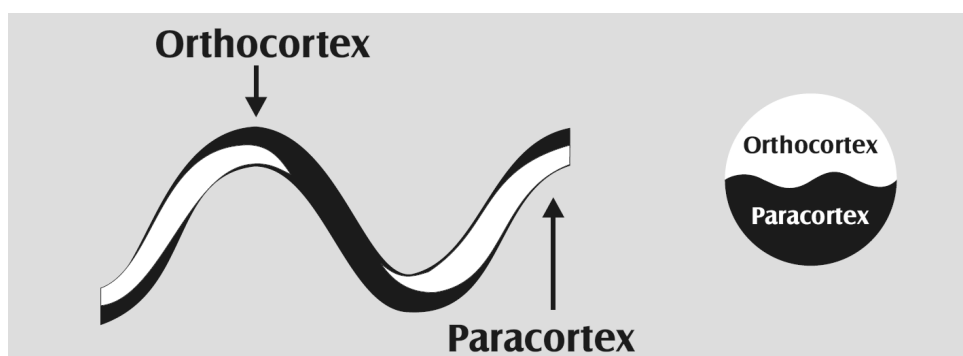
chropowatości i chwytu włókna. Ułatwiają przędzenie i warunkują spilśnianie. Ich wielkość jest uzależniona od grubości włosa a nie zależy od rasy owiec;

- **kora** to główna część włosa stanowi ona do 90% objętości włosa. Decyduje o fizyczno-mechanicznych właściwościach wełny: wytrzymałości, elastyczności, zdolności do wydłużenia, sprężystości, higroskopijności i ciepłochronności.



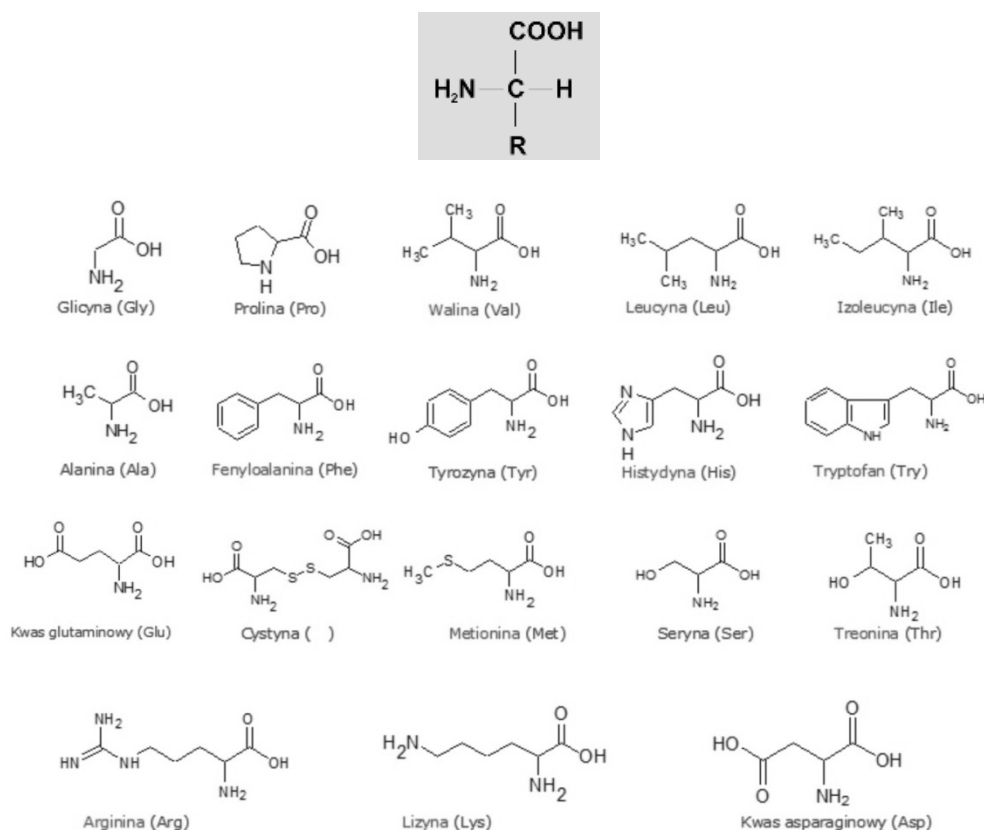
W warstwie korowej wyróżniamy ortokorę i parakorę różniące się budową chemiczną i cytologiczną. W ortokorze makrofibryle są mniejsze lecz o zbliżonej wielkości i mniejszym skupieniu mikrofibryli. Decyduje to o mniejszej odporności chemicznej i trwałości mechanicznej. Ponadto w warstwie tej jest o 25% mniej cystyny. Natomiast w parakorze występuje dużo większe zróżnicowanie wielkości mikrofibryli, mniejszy udział obszaru nieuporządkowanego.

Nierównomierne rozłożenie para- i ortokory we włóknie prowadzi do powstania naprężeń między oboma warstwami i w konsekwencji do spiralnego skrętu włosa wokół własnej osi. Wielkość i kształt powstałego karbika zależy od proporcji orto- i parakory i od ich rozmieszczenia.

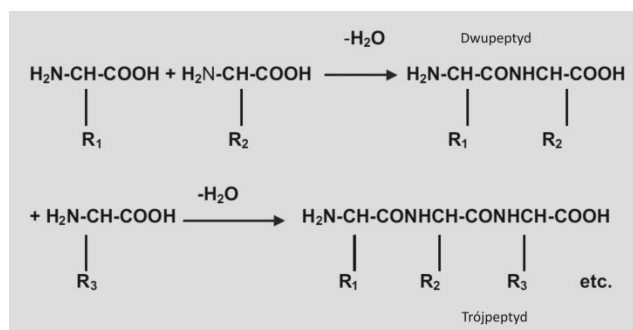


Warstwa rdzeniowa pojawia się gdy nie dochodzi do całkowitego wypełnienia komórek keratyną (np. gdy występują niedobory siarki). Te cienkościenne komórki utworzone z keratyny wykazują małą wytrzymałość mechaniczną i odporność chemiczną. Ze względów technologicznych występowanie warstwy rdzeniowej jest niekorzystne.

Jak wspomniano wcześniej keratyna zbudowana jest z α -aminokwasów:



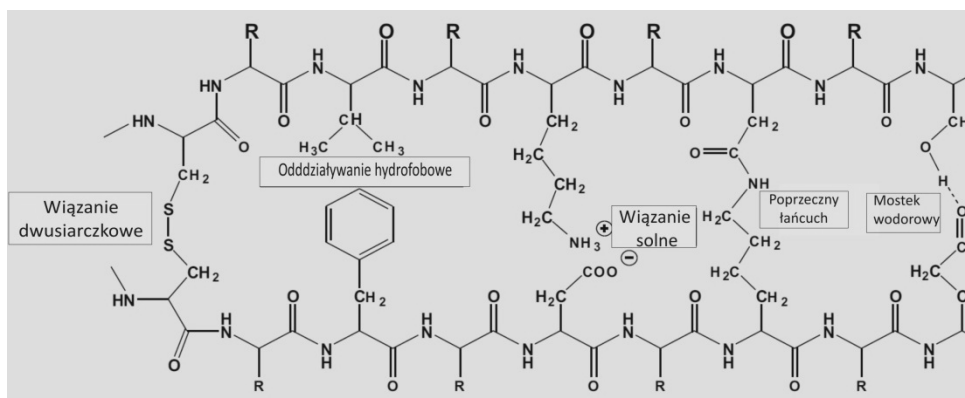
W procesie ich polikondensacji tworzy się stopniowo polipeptyd.



Specyficzna budowa polipeptydów sprawia, że do oceny długości makrocząsteczki keratyny nie można stosować stopnia polimeryzacji a jedynie masę cząsteczkową. Masa cząsteczkowa zawiera się pomiędzy 14000 a 60000, a górna jej granica oznacza, że łańcuch utworzony jest z około 600 reszt aminokwasowych. Wartość masy cząsteczkowej jest silnie skorelowana z zawartością cystyny w makrocząsteczce i rośnie prawie liniowo ze wzrostem udziału cystyny.

Podobnie jak inne peptydy makrocząsteczka może przyjmować postać helikalną i wtedy mówimy o α -keratynie oraz rektalną (globularną) określaną mianem β -keratyny. Postać jest typowa dla włókna wełnianego w stanie naturalnym nie poddanego działaniu osiowych sił rozciągających. Przy rozciąganiu postać α stopniowo zanika i pojawia się postać β . Postać α cechuje się dużą trwałością w czasie obróbki cieplnej i chemicznej. Postać β jest odmianą charakterystyczną dla włókna rozciągniętego w stanie suchym lub mokrym. Zanika po odjęciu sił rozciągających.

W związku z budową molekularną keratyny należy wspomnieć o wiązaniach jakie tworzą się między resztami α -aminokwasów w sąsiadujących łańcuchach.



Poza występującymi w innych polimerach tj. wiązaniami wodorowymi i van der Waalsa, w keratynie występują dwa rodzaje wiązań głównych- wiązania solne i dwusiarczkowe (mostki cystynowe). Ich występowanie powoduje dużą spójność molekularną przekładającą się na bardzo dużą sprężystość i odporność włókien wełnianych (zmniejszona skłonność do gnicenia się materiałów).

Oprócz włosa, skóra owcy wytwarza tłuszcz powstający w gruczołach łojowych i pot – w gruczołach potnych. W zależności od rasy ilość tłuszczu jest różna. Największa jest dla merynosów i wynosi nawet 14,35%. Chemicznie jest to mieszanina estrów wyższych kwasów tłuszczowych i wyższych alkoholi alifatycznych. Stanowi on surowiec dla przemysłu kosmetycznego i farmaceutycznego.

Pot owczy to wodny roztwór soli oraz kwasów organicznych i jest szczególnie bogaty w potas. Produkcja potu wynosi 132 gramy na godzinę z metra kwadratowego skóry. *Tłuszczopot* jest mieszaniną wydzielin gruczołu łojowego i potowego (tłuszczu i potu). Oba gruczoły mają wspólne ujście pod powierzchnią skóry, dlatego też ich wydzieliny łączą się. Tłuszczopot stanowi surowiec do produkcji lanoliny. Ilość tłuszczopotu jest bardzo zróżnicowana i może nawet dochodzić do 40% masy wełny. Im wełna cieńsza tym jego udział wyższy. Tłuszczopot powleka rosnące włosy i chroni je przed urazami mechanicznymi, splątaniem, filcowaniem i wycieraniem oraz przed wpływem warunków atmosferycznych. Lepkość tłuszczopotu zwiększa spójność włosów rosnących obok siebie, dzięki czemu powstają zespoły włosowe (słupki), ale przyczynia się do tego, że na wełnie gromadzą się wszelkiego typu zanieczyszczenia mineralne i roślinne. Ich ilość zależy od warunków utrzymania owiec.

Wydajność czystego włókna (redement) to jeden z najważniejszych elementów oceny wełny. Wskaźnik ten określa się stosunkiem masy suchej wełny czystej do masy wełny potnej (niepranej) wyrażonym w % uwzględniającym 17% wilgotności naturalnej i 1% tłuszczu.

$$R = w_c / w_p \times 100\% + 17\% + 1\%$$

gdzie:

w_c – masa suchej wełny czystej,

w_p – masa wełny potnej.

Wskaźnik ten zależy głównie od grubości wełny, ilości tłuszczopotu, stanu zanieczyszczenia runa i jego zawilgocenia. Dla wełen merynosowych wskaźnik **R** waha się od 45 – 50%.

Grubość wełny jest to przeciętna średnica włókien wyrażona μm uwzględniająca współczynnik nierównomierności **V** (%) i wyliczona z dużej liczby włókien danej próby. Uważana jest za jedną z najważniejszych cech fizycznych wełny, decydującą o jej przydatności technologicznej. Rozpiętość jej jest bardzo duża i waha się od 10 do 80 μm a nawet do 260 μm w przypadku włosów martwych. Zależy od rasy owcy, jej wieku, części ciała, płci a także od klimatu, żywienia i stanu fizjologicznego zwierzęcia.

Długość wełny ma zasadnicze znaczenie dla określenia wartości technologicznej. Skorelowana jest z grubością, najczęściej wełny cienkie są krótsze a wraz z grubością rośnie ich długość. Wyróżnia się następujące długości wełny:

- **naturalną** inaczej zwana **wysadnością**. Jest to długość wełny mierzona przy zachowaniu karbikowatości bądź sfalowania. Jej pomiaru dokonuje się bezpośrednio na owcy za pomocą sztywnej miarki.

- **rzeczywistą** – to długość włókien rozciągniętych, rozprostowanych czyli pozbawionych skarbikowania i sfalowania. Im wełna jest bardziej skarbikowana tym stosunek długości rzeczywistej do naturalnej jest większy i wynosi od 1,1 (wełny grube) do 1,9 (wełny cienkie).

- **względna** – to tzw. smukłość włosa czyli stosunek średniej długości rzeczywistej [mm] do średniej grubości [μ m].

Długość wełny decyduje o sposobie jej przerobu, przede wszystkim sposobie przędzenia.

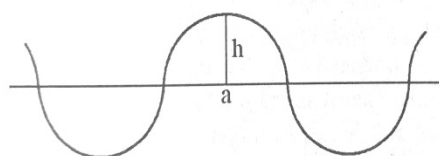
Przędzenie czesankowe – wymaga wełen jednorodnych pod względem cech fizycznych, cienkich i długich oraz wytrzymałych. Długość minimalna to 50 – 60 mm. Przędze te przeznaczone są na szlachetne tkaniny i dzianiny z reguły nie podlegające folowaniu.

Przędzenie półczesankowe – dotyczy wełen grubszych i długich (100 – 150 mm). Przędze uzyskane tym sposobem są przeznaczone głównie na dywany.

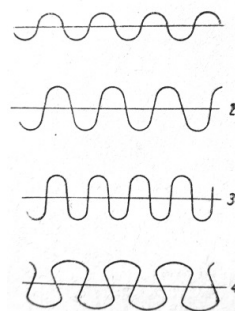
Przędzenie zgrzebne – dotyczy włókien krótkich (od 70 a nawet 40 mm). Przerabiane są tym systemem zarówno wełny jednorodne jak i niejednorodne pod względem cech fizycznych. Przędze uzyskane tym systemem stosuje się do tkanin płaszczowych (folowanych bądź nie), koców, niektórych dywanów.

Wytrzymałość wełny jest bezpośrednio związana z budową włosa, a dokładniej z budową kory jak również ze stopniem równomierności grubości na całej jego długości. Wytrzymałość to zdolność do przeciwstawiania się sile zrywającej lub naprężeniu zrywającemu. Bardzo obrazowym sposobem ilustrującym wytrzymałość jest tzw. samozryw czyli teoretyczna długość zawieszonego włókna, która wystarcza aby włókno rozerwało się pod własnym ciężarem. W zależności od grubości włosa samozryw waha się w granicach 5 – 25 km. Dla porównania wielkość samozrywu dla włókien bawełny wynosi 25 km, a dla włókien lnu 52 km.

Karbikowanie to naturalna cecha wełny, ściśle związana z grubością włosów. Karbiki to łukowate wygięcia występujące mniej lub bardziej regularnie na jego długości. Cienkie wełny merynosowe charakteryzują się większą liczbą karbików na jednostkę długości włosa niż wełny grube. Przeciętna liczba karbików na 1 cm długości włosa w wełnie merynosowej wynosi od 5 do 8. Poniżej przedstawiono prawidłowe typy karbików czyli takich gdy wysokość h jest równa (w przybliżeniu) połowie podstawy łuku ($h = \frac{1}{2} a$)



Karbikowanie prawidłowe: a – podstawa łuku, h – wysokość łuku



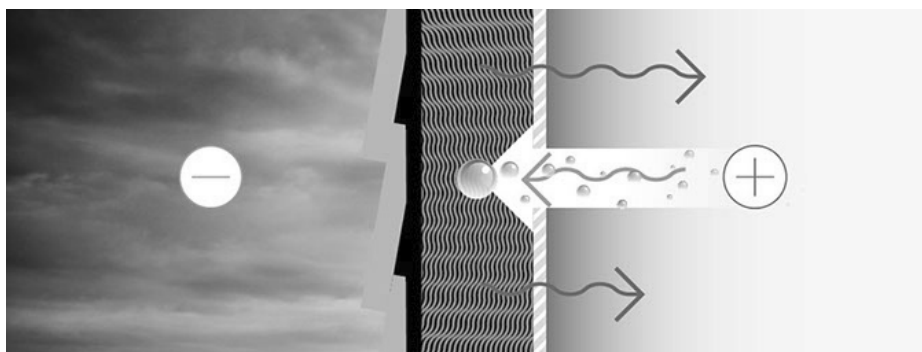
Prawidłowy karbik wpływa na lepszą czepliwość włókien w wyrobie, ciepłochronność, trwałość puszystość i delikatność wyrobu.

Barwa wełny jest wynikiem obecności w warstwie korowej pigmentów wielkocząsteczkowych *eumelaniny* i *feomelaniny*, a ogólnie *melaniny*. Ich wielkość i rozmieszczenie decyduje o barwie wełny. Rzeczywista barwa jest widoczna dopiero po wypraniu wełny. Najczęstsza barwa to biała a w zasadzie kremowa. Znacznie mniej jest wełny czarnej, a jeszcze mniej brązowej.

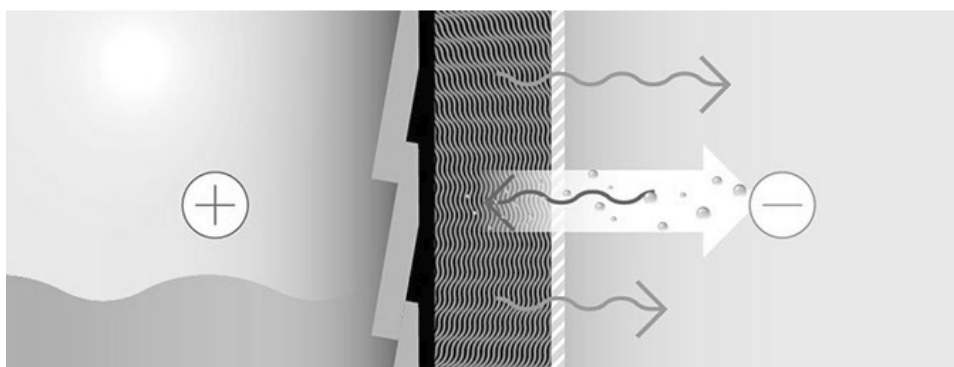
Higroskopijność to zdolność wełny do wchłaniania i wiązania wody z powietrza. Zjawisko absorbowania wody jest odwracalne: woda może być łatwo wydzielona w postaci pary wodnej. Wchłonięta woda jest rozmieszczona w przestrzeniach międzykomórkowych między fibrylami i wiązana chemicznie. Higroskopowość jest cechą charakterystyczną włókien wełnianych. Powierzchnia włosów zachowuje się hydrofobowo, nie ulegając zwilżeniu. Włos jest suchy

i niezwilżony na powierzchni tak długo dopóki nadmiar wilgoci wiązany jest przez substancję włosa, tj. do momentu jej nasycenia. Powierzchnia włosa wilgotnieje i następuje silne spęcznie nie włókien, czego następstwem jest wydzielanie znacznych ilości ciepła, tzw. ciepła absorpcji. Jak znaczna jest to ilość wydzielonego ciepła, obrazuje przykład wełnianego okrycia męskiego o wadze 1 kg, które po przeniesieniu z pomieszczenia o temperaturze 18°C i 45% wilgotności względnej na zewnątrz, gdzie jest temperatura 5°C i wilgotność wynosi 95%, wyprodukuje około 100 000 kalorii ciepła. Ciepło to pozwala na wyparowanie wchłoniętej wody, a wełna może z powrotem przyjąć parę wodną z powietrza, co umożliwia regenerację ciepła przeciwdziałającą zmianie temperatury.

W praktyce przedstawione wyżej zjawisko służy do ocieplania domów w Nowej Zelandii.



Mieszkanie w nocy ogrzewane ciepłem absorpcji pochłoniętej z mieszkania pary wodnej.



W dzień następuje nagrzewanie ścian. Warstwa wełny nie dopuszcza do przepływu ciepła bo wykorzystuje je do odparowania zaabsorbowanej wody.

Wełna jest najbardziej higroskopijnym włóknem ze wszystkich naturalnych włókien. Może wchłonać w granicach od 5 do 35%, a nawet do 45%.

Ciepłochronność. Wełna charakteryzuje się bardzo dobrymi właściwościami termoizolacyjnymi, które związane są między innymi z budową wewnętrzną włoka wełnianego (wolne przestrzenie pomiędzy wieloma elementami kory, obecność warstwy rdzeniowej), karbikowatością włókien, a także z puszystością przędzy i powierzchni wyrobów wełnianych. Te właściwości powodują utrzymywanie się znacznej warstwy izolacyjnej powietrza w obrębie wyrobów wełnianych.

Sprężystość, elastyczność, plastyczność.

Sprężystość jest właściwością fizyczną ciał polegającą na odzyskiwaniu pierwotnego kształtu (postaci) i objętości po usunięciu sił zewnętrznych wywołujących odkształcenie. W przypadku wełny w warunkach normalnych (20°C i 65% wilgotności) dopuszczalna granica wydłużenia wynosi 30% ale niektóre włókna udaje się wydłużyć nawet do 50% czy 70%, ale z pozostawieniem śladów działania sił. Wilgotność ułatwia wydłużenie. Sprężystość czasem utożsamiana jest z elastycznością. Jednak między tymi właściwościami istnieją wyraźne różnice, zarówno ilościowe, jak i dotyczące natury odkształceń i działających sił wewnętrznych. W przy-

padku zwykłej „sprężystości” materiałów, energia powodująca odkształcenie zmniejsza wiązania międzycząsteczkowe.

Podczas odkształcenia elastycznego dochodzi do rozprostowywania skłębionych łańcuchów makrocząsteczek polimeru. Rozprostowane łańcuchy w elastomerze nie przemieszczają się między sobą, ponieważ są powiązane chemicznymi lub fizycznymi węzłami sieci polimerowej, inaczej obserwowane byłyby trwałe odkształcenia plastyczne (płynięcie materiału), które wcale nie wykluczają elastyczności.

W wełnie mogą występować w różnych udziałach zarówno odkształcenia sprężyste jak elastyczne, a także plastyczne (zdolność do ulegania nieodwracalnym odkształceniom pod wpływem sił zewnętrznych działających na ten materiał - cecha niezwykle cenna w wykończeniu tkanin wełnianych). Udziały tych odkształceń zależą od wielu parametrów np. prędkości odkształcania, temperatury, zakresu odkształceń.

Wymienione powyżej właściwości wełny są silnie związane z rasą, wiekiem, płcią i zdrowiem owcy.

Chwyt wełny to właściwości wełny rozpoznawane dotykiem czyli szorstkość, sztywność, plastyczność i elastyczność. Najbardziej cenione są wełny o miękkim i delikatnym chwycie, z których powstają cienkie przędze, a uzyskane z nich wyroby dają poczucie ciepła i komfortu.

Zdolność do spłśniania. Pod wpływem wody, ciepła i środków chemicznych (mydła, sody i innych) oraz mechanicznego nacisku, pojedyncze włókna zachodzą na siebie tworząc zbitą masę, z której nie jest możliwe uzyskanie z powrotem pojedynczych włókien. Struktura łuskowa i karbikowatość włosa wełny decydują o tej zdolności i dlatego spłśnianiu łatwiej ulegają wełny cienkie mocno skarbikowane niż grube o włosach rdzeniowych.

Zdolność do spłśniania w zależności od przeznaczenia jest cechą pożądaną (sukna, filce) jak i wyraźnie negatywną gdy mamy do czynienia z wyrobami dziewiarskimi (filcowanie się swetrów pod pachami).

Właściwości fizyczne (pozostałe). Wełna jest lekkim surowcem, masa właściwa wynosi $1,33 \text{ g/cm}^3$ (bawełna $1,5 \text{ g/cm}^3$, len $1,46 \text{ g/cm}^3$). Jest złym przewodnikiem ciepła i elektryczności, jednak podczas tarcia wytwarza elektryczność statyczną, która gromadząc się na włóknach utrudnia zgrzeblenie i przędzenie. Wełna ma niski współczynnik tarcia $0,11 - 0,14$ (bawełna $0,22$, jedwab naturalny $0,52$). Wełna nie pali się lecz w temp. 315°C zwęgla się. Posiada zdolność tłumienia dźwięków.

Właściwości chemiczne. Wełna jest białkiem fibrylarnym, zaliczanym do keratyn twar-dych (podobnie jak rogi, kopyta, pióra). W skład keratyny wchodzi następujące pierwiastki:

- węgiel	50,0 – 52,0 %
- tlen	20,0 – 22,0 %
- azot	6,0 – 17,0 %
- wodór	6,5 – 7,5 %
- siarka	3,0 – 4,0 %

Szczególne znaczenie ma w tym składzie siarka, której zawartość decyduje o trwałości i przydatności technologicznej.

Włókna wełniane cechuje wysoka zdolność sorpcji wody jak i pary wodnej i może ona w stanie suchym związać $40 - 45 \%$ swojej masy. Zdolność ta wynika zarówno z budowy chemicznej (duża liczba grup polarnych), nadmolekularnej i anatomicznej włosa. Pochłonięciu wody towarzyszy silne pęcznienie i emisja ciepła. Zwiększa się średnica włosa o $22 - 24\%$ a objętość o $30 - 40\%$. Po wysuszeniu włókna wracają do pierwotnego wymiaru. Sorpcja wody jest najmniejsza w roztworach wodnych o $\text{pH} = 4,2 - 5,8$.

Woda wywiera ujemny wpływ na wełnę dopiero powyżej temperatury 50°C . Bardziej destrukcyjny wpływ ma para wodna która powyżej temp 115°C niszczy ją bardzo szybko. Silne pęcznienie włókien wełny w roztworach wodnych jest zjawiskiem ułatwiającym sorpcję różnych związków z kąpieli do włókna, ułatwiającym tym samym różne procesy jej wykończenia.

Reaktywność chemiczną wełny określa reaktywność keratyny, która jest związkiem amfoterycznym (zachowuje się albo jako kwas albo jako zasada w zależności od okoliczności). Wartość punktu izoelektrycznego wełny przypada dla $\text{pH} = 4,2 - 5,8$ i wskazuje na przewagę własności kwasowych. Dla przypomnienia punktem izoelektrycznym nazywamy wartość pH , przy której związki amfoteryczne wykazują obojętny charakter chemiczny. W tym punkcie nie reagują z kwasami ani zasadami.

Najsilniej reagującą częścią keratyny jest mostek cystynowy. Podlega on rozpadowi nie tylko pod wpływem czynników chemicznych (alkalia, środki redukujące i utleniające) ale także enzymatycznych towarzyszących zaatakowaniu wełny przez larwy moli, bakterie i pleśń oraz obróbki wysokotemperaturowej. Umożliwia on też modyfikacje chemiczną keratyny.

Wełna jest odporna na obróbkę w kwasach w szerokim zakresie pH . Efekty destrukcyjne obserwuje się przy długotrwałej obróbce w kwasie siarkowym, w podwyższonej temperaturze. Taka odporność na kwasy umożliwia oczyszczanie wełny z wtrąceń celulozowych w procesie karbonizacji. Napojona wełna roztworem kwasu siarkowego poddana jest suszeniu. W tych warunkach zanieczyszczenia celulozowe ulegają karbonizacji i są łatwo usuwalne przez wytrzępanie.

Wełna szczególnie jest nieodporna na działanie zasad. W 5% roztworze wodorotlenku sodowego w temperaturze wrzenia wełna rozpuszcza się natychmiast. Następuje wtedy rozpad mostów cystynowych jak i hydroliza wiązań peptydowych i solnych.

Działanie środków utleniających zależy od rodzaju środka utleniającego. W każdym przypadku obiektem ataku tlenu jest mostek dwusiarczkowy. W przypadku środków utleniających działających w wysokiej temperaturze dochodzi do pękania głównych łańcuchów w wyniku pękania wiązań peptydowych, odtwarzanie wolnych aminokwasów i wydzielanie amoniaku.

Środki redukujące działają na wełnę w zależności od odczynu. Zasadowe środki redukcyjne mają działanie silnie destrukcyjne, kwaśne znacznie słabsze. Najpierw ulegają rozpadowi wiązania solne. W podwyższonej temperaturze może zachodzić również pękanie mostów cystynowych i przekształcenia resztek cystyny w cysteinę.

Związki chloru w postaci gazowej lub roztworów wodnych, prowadzą do rozwarstwienia kutikuli wełny i stopniowego usunięcia epitutikuli. Tak obrabiana wełna zmniejsza swą skłonność do spilśniania, a ponadto uzyskuje się łatwiejszy dostęp barwników do wnętrza włókna, szczególnie w procesie parowania wydruków.

Wełna jest odporna na działanie większości rozpuszczalników organicznych. Umożliwia to czyszczenie chemiczne wyrobów z wełny bez ich deformacji.

Przedstawiona charakterystyka fizyczna jak i chemiczna wełny nie pozwala na negatywną ocenę jej właściwości użytkowych, wręcz odwrotnie są one doskonałe. Prześledźmy zatem proces tworzenia wyrobu finalnego (wykończonej dzianiny lub tkaniny) bo może tam istnieją przyczyny, dla których maleje zainteresowanie wyrobami z wełny.

Pierwszym działaniem na drodze do wytworzenia wyrobów wełnianych jest uzyskanie runa podczas strzyży. Terminy oraz częstotliwość strzyży zależą głównie od długości wełny. Owce strzyże się raz lub dwa razy do roku w zależności od rasy i klimatu w jakim są hodowane zwierzęta. Waga uzyskanego runa wynosi przeciętnie około 5 kilogramów.

Kuriozalne rekordy wagi runa to runo Chrisa 41,1 kg, a wcześniej Shreka 29,8 kg. Runa te nie nadawały się do przerobu. Pochodziły od owiec, które zagubiły się i zostały odnalezione po latach. Możliwe to było w Australii i Nowej Zelandii.

Wielkiego cięcia na Chrisie dokonał mistrz świata w ścinaniu owczego runa, Ian Elkins, pozabawiając go ponad 40 kilogramów okrycia wierzchniego w 45 minut! Dla porównania dodajmy, że w przypadku przeciętnej owcy runo jest ośmiokrotnie lżejsze i pozyskanie go zajmuje zaledwie kilka minut.



Chris przed



i po strzyżeniu.



Strzyżenie Chrisa



Runo z Chrisa



Shrek

Po zestrzyżeniu runo waży się, rozkłada na stole klaserskim i dokonuje się tak zwanego obrzeżania czyli wstępnej klasyfikacji, polegającej na usunięciu części peryferyjnych- z okolic głowy, szyi, nóg, brzucha oraz nasady ogona. Okolic, które są najbardziej zanieczyszczone ściółką i odchodami. Obrzeżyny zbiera się osobno.

Złożone czystą stroną do środka runo zwija się w rulon i magazynuje do wystudzenia czyli do oddania nadmiaru ciepła. Runo przetrzymuje się w przewiewnym magazynie, aby nabrało odpowiedniej wilgotności (do 17%) przez około dwa tygodnie. Jest to tzw. kondycjonowanie runa. Następnie wełna jest pakowana (belowana) i przygotowywana do sprzedaży bądź do prania.

Pranie wełny potnej. Posortowaną i wstępnie rozluźnioną wełnę kieruje się do prania. Celem prania jest usunięcie zanieczyszczeń (nieorganicznych i organicznych) i uwolnienie wełny od tłuszczopotu. Odbywa się to w pięcio albo sześcioprzędziałowych pralnicach.

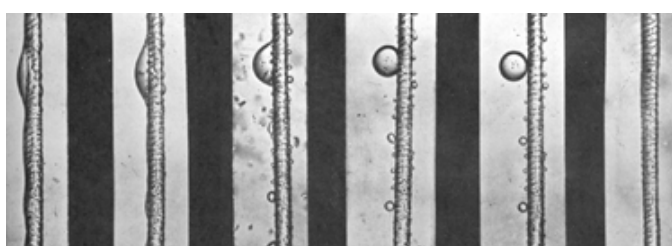
Sposób prania wełny tylko w niewielkim stopniu zmienił się od ponad stu lat. Dzisiejsze konstrukcje w Australii i Nowej Zelandii zmierzają w kierunku ograniczenia zużycia wody i energii, poprzez zmniejszenie wymiarów wanien i wykorzystywania ciepła kąpieli.



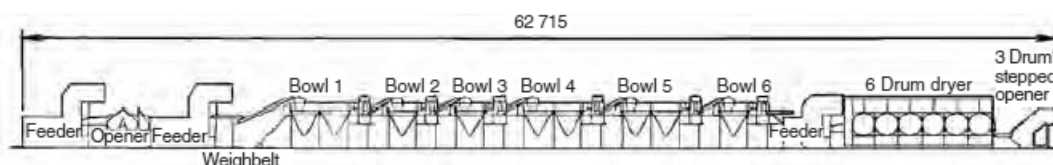
Zestaw pralniczy dla włókien cienkich



Wanna (bowl) ciągu pralniczego.



Działanie detergentu na tłuszcz oblepiający włókno wełny



Zestaw pralniczy dla włókien grubych

Pranie rozpoczyna się od moczenia, a właściwie usunięcia potu, w temperaturze nie większej niż 35 °C. Następne wanny zawierają niejonowy detergent (od 0,3 do 1 g/dm³) oraz sodę do pH 9. Temperatura kąpieli 50⁰ – 60 °C w zależności od rodzaju wełny i jej stopnia zanieczyszczenia. Trzy pralnie służą do prania z malejącą zawartością sody pH 8 i mniejszą ilością detergentu. Kolejne to płukanie i zobojętnianie (kwasem octowym) i płukanie. Pomiedzy wannami następuje odżęcie runa. Po wyjściu z ostatniej wanny wełna jest kierowana do suszarki. Opuszczając suszarkę powinna zawierać 17 – 20% wilgoci. Wyszuszone zbelowana wełna jest magazynowana w oczekiwaniu na sprzedaż. W każdej chwili z beli można pobrać próbkę aby zbadać parametry sprzedawanego surowca. Pralnie wełny powiązane są najczęściej z firmami skupującymi wełnę i sprzedającymi ją na wolnym rynku lub poprzez giełdę.



Urządzenie do pobierania próbek ze środka beli

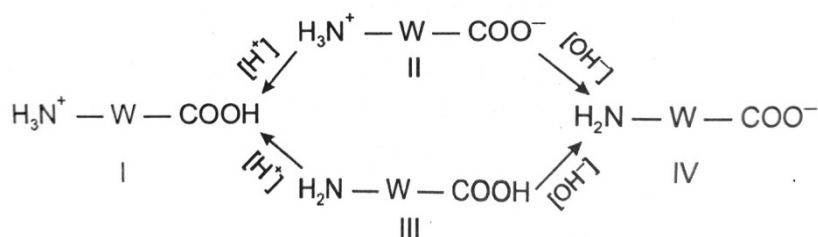
Przerób zakupionej wełny następuje w uprofilowanych zakładach włókienniczych, bowiem innym operacjom jest poddawany surowiec w systemie czesankowym, innym w systemie zgrzebnym. Zupełnie inaczej wyglądają operacje w zakładzie wytwarzającym przędze, włóczki czy wyroby dziewiarskie. Niezależnie od sposobu przerobu wełny na pewnym jego etapie spotkamy się z barwieniem. Najczęściej a jednocześnie najłatwiej barwi się luźne włókno wełniane. Nierównomierności w barwie surowca, które przekładają się na nierównomierności po barwieniu, niwelowane są w trakcie przygotowywania surowca do przędzenia. Znacznie trudniej barwi się wełnę w postaci taśmy czesankowej (w kłębach), przędzy i włóczki, tkaniny, dzianiny czy wyrobu gotowego. Wełna barwiona w każdej z tych postaci wymaga starannego doboru barwników i środków pomocniczych, a także właściwej barwiarki i właściwego przebiegu procesu. Niezależnie od tego w jakiej postaci barwimy wełnę, sposób w jaki barwnik wiąże się z keratyną jest taki sam.

W barwieniu wełny istotny jest jeszcze jeden szczegół, nie może w trakcie procesu dojść do spilśniania barwionego materiału. Przepływ kąpieli w aparacie lub przemieszczanie się materiału w kąpeli nie może być na tyle intensywne aby doprowadziło do nadmiernego tarcia między włóknami.

Barwienie. Z wszystkich włókien jedynie wełnę można barwić prawie wszystkimi grupami barwników. Ta niezwykła jej zdolność wynika z wyjątkowej reaktywności (dużej liczby

dostępnych grup aminowych, karboksylowych i innych) i właściwości sorpcyjnych. Barwniki zdolne barwić wełnę to te, które posiadają barwny anion mogący z uprotonizowaną grupą aminową utworzyć wiązania jonowe. Możliwy jest inny wariant barwienia; barwny kation barwnika tworzy wiązanie z anionem grupy karboksylowej. Obecnie do barwienia wełny są używane tylko barwniki anionowe - barwniki kwasowe, metalokompleksowe typu 1:2 i reaktywne. Ze względu na ochronę środowiska (sole chromu w ściekach) nie używa się już prawie barwników kwasowo-chromowych ani metalokompleksowych typu 1:1, chociaż wybarwienia tymi barwnikami należały do najtrwalszych. Powoli do lamusa odchodzą także najstarsze barwniki metalokompleksowe typu 1:2, nie zawierające grup sulfonowych, a tylko sulfonamidowe (dawne polskie Polfala-ny). Barwników kationowych nie stosuje się do wełny, ponieważ odporności wybarwień są złe zarówno na światło jak i na czynniki mokre i tarcie.

Włókno wełniane w roztworach wodnych może występować w czterech postaciach, co można zobrazować schematem:

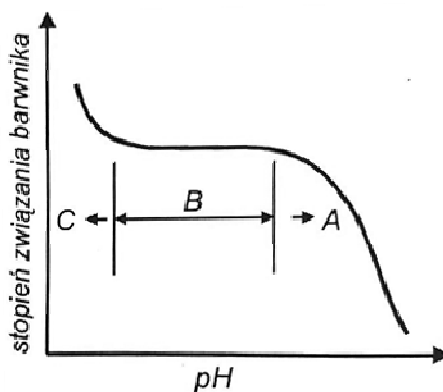


Badania stopnia dysocjacji keratyny i spektrofotometryczne w podczerwieni wykazały, że wełna w punkcie izoelektrycznym (elektrycznie obojętnym) występuje jako dwupolarny jon (II). W zależności od środowiska możliwe jest przejście do postaci anionowej [(IV) w środowisku zasadowym] lub kationowej [(I) w środowisku kwaśnym].

W środowisku kwaśnym keratyna wykazuje ładunek dodatni co umożliwia jej wiązać anion barwnika według schematu:



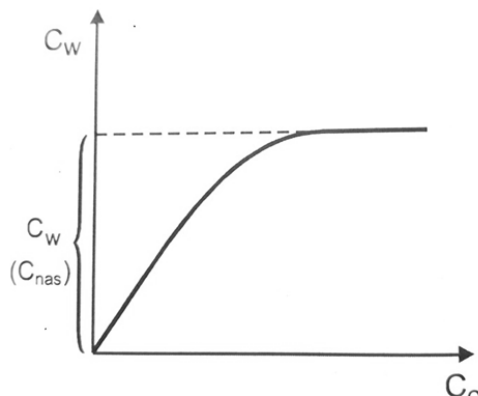
Zależność sorpcji barwników kwasowych od pH środowiska pokazuje poniższy schemat.



W obszarze A ($\text{pH} > 7$) nie jest możliwe przyłączenie barwnika ponieważ jest brak uprotonizowanych grup aminowych. W obszarze B ($\text{pH} 3 - 7$) grupy karboksylowe keratyny nie są zjonizowane a istnieją już grupy ($-\text{NH}_3^+$) zdolne do reakcji z anionami barwnika. Ilość związanego barwnika odpowiada zawartości we włóknie grup aminowych. Gwałtownie rosnąca sorpcja w obszarze C ($\text{pH} < 3$) jest spowodowana protonizacją grup iminowych ($-\text{CO NH}-$) do ($-\text{CO NH}_2^+-$) w łańcuchu keratyny, czyli pojawiają się w dużej ilości aktywne centra mogące wiązać anion barwnika.

Cząsteczki barwnika mogą wiązać się dodatkowo z keratyną poprzez tworzenie mostków wodorowych z podstawnikami o wolnej parze elektronów (-NH_2 , -OH , -SH) a także oddziaływaniami typu niepolarnych sił van der Waalsa.

Sorpcja barwników anionowych przez keratynę przebiega zgodnie z izotermą sorpcji Langmuira, asymptotycznie zmierzającą do wartości stężenia barwnika na włóknie odpowiadającego nasyceniu włókna. Stan nasycenia włókno osiąga gdy wszystkie dostępne grupy jonowe zostały związane z cząsteczkami barwnika.



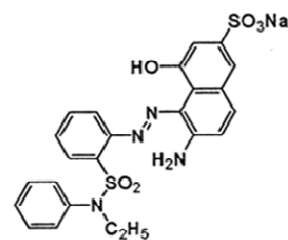
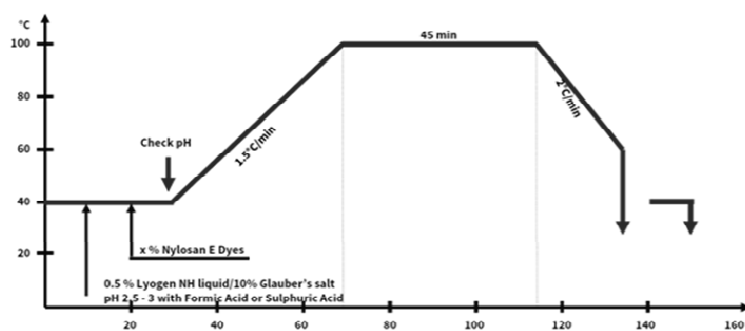
W przypadku wełny liczba dostępnych grup aminowych jest bardzo duża i wynosi około 0,8 gramorównoważnika na 1 kg włókna. W praktyce oznaczałoby, że 1 kg włókna może związać około 400g barwnika. Ponieważ maksymalne wybarwienia na wełnie to 5%, możliwe jest zatem poprawianie nierównomiernych lub nieudanych wybarwień bądź przefarbowanie na ciemne kolory (granat, czary) istotne w przypadku wełny ponownej.

Barwienie wełny barwnikami kwasowymi

Barwniki kwasowe stanowią najliczniejszą grupę barwników włókienniczych, chociaż ze względów, które nazwijmy umownie ekologicznymi, stale się zmniejsza. Ze względu na budowę chemiczną są to najczęściej barwniki mono i bis azowe oraz antarchinonowe. Inne grupy takie jak nitrowe, ksantenowe, trójarylometanowe nie mają większego znaczenia. Barwniki azowe tworzą pełną paletę barw, jednak czyste błękity, zielenie i czerwienie są osiągalne tylko w przypadku barwników antrachinonowych. Wszystkie są solami sodowymi kwasów sulfonowych lub rzadziej karboksylowych. Maksymalnie w cząsteczce barwnika występują trzy grupy sulfonowe. Dzięki im nie ma kłopotu z rozpuszczalnością, niezależnie od masy cząsteczkowej. Jako, że są mocnymi elektrolitami całkowicie dysocjują w wodzie na barwne aniony, które następnie mogą być wiązane z uprotonizowanymi grupami aminowymi wełny.

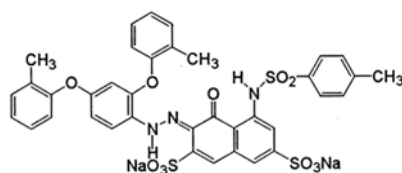
Pod względem technologicznym barwniki kwasowe dzieli się na:

Dobrze egalizujące (wyrównujące) (Level-Dyeing lub Equalising Acid Dyes) często z literą **E** po nazwie. Są to barwniki o małej cząsteczce (masa cząsteczkowa 400 – 600), dobrze rozpuszczalne w wodzie. Barwić nimi można wełnę przy niskich pH (nawet od kwasu siarkowego). Szybko ciągną na włókno i jeżeli nawet nierówno to w trakcie obróbki w kąpeli o temp. 98°C łatwo migrują i ostatecznie otrzymujemy doskonale wyrównane wybarwienia. Mała cząsteczka barwnika zapewnia dobrą migrację, ale jednocześnie jest odpowiedzialna za niezadowalające trwałości jakie uzyskuje się na wełnie, szczególnie na czynniki mokre. Barwniki tej podgrupy świetnie nadają się na jasne i mało intensywne kolory dla każdej postaci barwionej wełny.

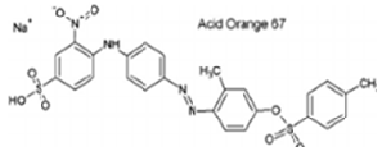
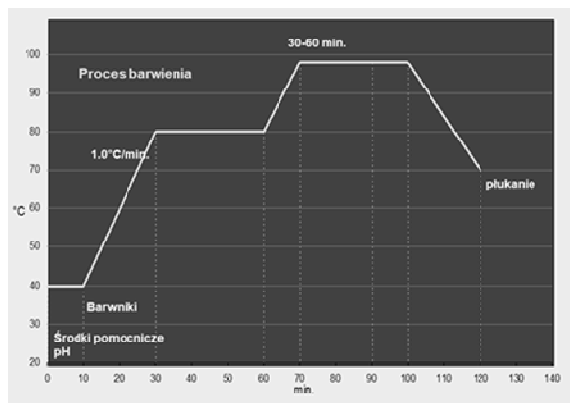


Nylosan Red EBL (C.I. Acid Red 57) m.c. 547

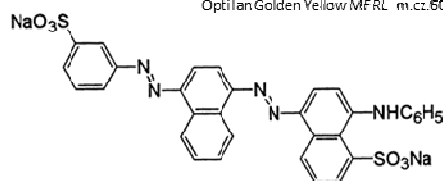
Kwasowe trwałe (Fast Acid lub Half-Milling Dyes). Barwniki te posiadają masę cząsteczkową (500 – 700) przez co są bardziej odporne na czynniki mokre niż dobrze wyrównujące. Są stosowane tam gdzie potrzeba racjonalnie dobrej migracji przy dobrych trwałościach. Znajdują zastosowanie do barwienia tkanin i przędz o średnich i ciemnych odcieniach dla, których są wymagane dobre trwałości na wodę i pranie.



W jasnych odcieniach są odporne na pranie ręczne co jest ważne w barwieniu włóczki czy odzieży gotowej. Mniejsza zdolność migracji barwnika wymaga wyższego pH kąpieli barwiącej (pH 4,5- 5.0 od kwasu octowego) i zastosowania środka wyrównującego zazwyczaj lekko kationowego. Warunki te znacznie poprawiają charakterystykę migracji; być może nie do tego samego poziomu, co poprzednia klasa barwników do wełny, ale wystarczająco do tego, aby nie było problemu z odcieniami.



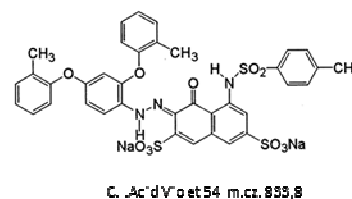
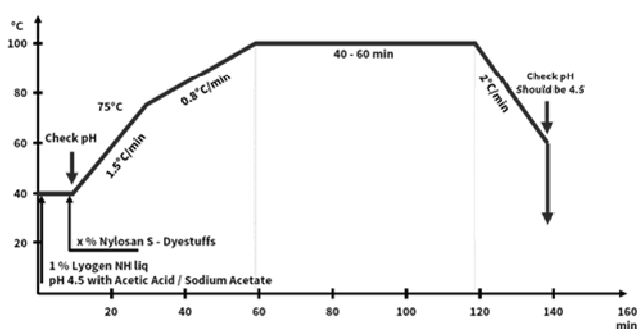
Optilan Golden Yellow MFRL m.c. 504,7



Nylosan Navy N-RBL (C.I. Acid Blue 115) m.c. 681,7

Barwniki:	Optilan® MF/Nylosan® N
Środki pomocnicze:	Lyogen® NH liquid 1.0%
	Sól glauberska 5.0%
	Octan sodowy 1.0g/l
	Kwas octowy pH 4.5 - 5 lub
	Opticid® VS liq c 1-2 ml / l lub
	Opticid® VAN liq c.

Barwniki trwałe na folusz (Milling i Super-Milling Dyes). Duża masa cząsteczkowa tych barwników (600 – 1000) oraz obecność w cząsteczce podstawników solubilizujących i hydrofobowych (alkilowych), sprawia, że posiadają bardzo dobre wskaźniki odporności na czynniki mokre. Jak sama nazwa wskazuje ich atutem jest odporność na obróbkę w środowisku alkalicznym w trakcie folowania. Dobre odporności są zawsze okupione zmniejszoną zdolnością do wyrównywania (migracji), dlatego barwienie rozpoczyna się w kąpeli o wysokim pH (6 – 7,5) z dodatkiem środków wyrównujących. Anion barwnika tworzy z kationowym środkiem wyrównującym przejściowy kompleks o dużej cząsteczce, mającej ograniczoną zdolność dyfuzji do wnętrza włókna. W miarę wzrostu temperatury kompleks się rozpada, umożliwiając powolną, ale równomierną sorpcję barwnika. Rozpoczęcie barwienia w kąpeli o wysokim pH zapobiega gwałtownej sorpcji, ale barwnik nie jest w stanie do końca wyciągnąć na włókno. Aby osiągnąć dobre wyczerpanie barwnika, unikając niekontrolowanej sorpcji, niezbędna jest obecność środków stopniowo obniżających pH kąpeli barwiącej. Stosowany od dawna do barwienia wełny siarczan amonowy posiada ograniczoną zdolność obniżania pH i dlatego stosuje się dużo skuteczniejsze w działaniu środki na bazie laktonów i estrów kwasów organicznych.



Wzrastająca presja do stosowania barwników nie zawierających metali ciężkich doprowadziła do opracowania barwników kwasowych (które można zaliczyć do trwałych na folusz) o trwałościach odpowiadających trwałościom barwników monosulfonowych metalokompleksowych typu 1:2. Ze względu na złą migrację nadają się przede wszystkim na średnie i ciemne intensywne wybarwienia. Obok stosowania środków wyrównujących i kwasotwórczych trzeba zwrócić uwagę na powolne podchodzenie do temp. 98 °C, wyrównane w całej masie barwionego materiału. W tym momencie dotykamy doboru urządzeń do barwienia wełny. Oczywiście barwiarki muszą być dostosowane do każdego rodzaju przerabianego materiału, tkaniny, dzianiny, przędzy, czesanki, włóczki czy włókna luźnego. Problemy z migracją barwnika będą szczególnie istotne przy barwieniu tkanin, dzianin, przędzy i włóczki. W przypadku wełny luźnej i czesanki dalszy przerób maskuje nierównomierności wybarwień. Można też barwić włókna luźne na podstawowe trzy kolory, przez zmieszanie odpowiednich ilości wybarwionych włókien uzyskiwać założony kolor.

Chrom należy do mikroelementów, które odgrywają istotną rolę w funkcjonowaniu organizmu ludzkiego. Chrom jest pierwiastkiem, który zwiększa swoje stężenie w tkankach z wiekiem lat życia człowieka, a które nie powinno przekroczyć 6 mg na 70 kg masy ciała. Jednocześnie, codienne pobranie nie powinno być wyższe niż 0,06 mg i w przypadku jego zwiększenia może występować działanie toksyczne mimo, że chrom jest łatwo usuwalny z organizmu człowieka poprzez mocz. Chrom metaliczny i związki chromu (III) nierozpuszczalne w wodzie uważane są za nieszkodliwe, związki chromu (III) rozpuszczalne w wodzie uważa się za mało toksyczne, natomiast główne zagrożenie, w tym muta- kancero- i teratogenne dla człowieka oraz szkodliwe dla biocenozy stanowią związki chromu (VI). W toksykologii środowiska określono najwyższe dopuszczalne stężenie chromu (VI) w wodach na równe 0,1 mg/dm³, zaś w powietrzu atmosferycznym, w zależności od charakteru obszaru, na 0,2-0,005 mg/dm³ w ciągu 30 minut, 0,1-0,02 mg/dm³ średniodobowo oraz 0,0025-0,0038 mg/dm³ średniorocznie (w przeliczeniu na Cr).

Wdrożenie nowych przepisów regulujących zawartość chromu w ściekach zmieniło zdecydowanie podejście do barwienia wełny. Dzisiaj tylko nieliczne barwiarnie pozwalają sobie na barwienie wełny barwnikami kwasowo-chromowymi i metalokompleksowymi typu 1:1. Zauważalne jest też zmniejszone zainteresowanie barwnikami metalokompleksowymi typu 1:2.

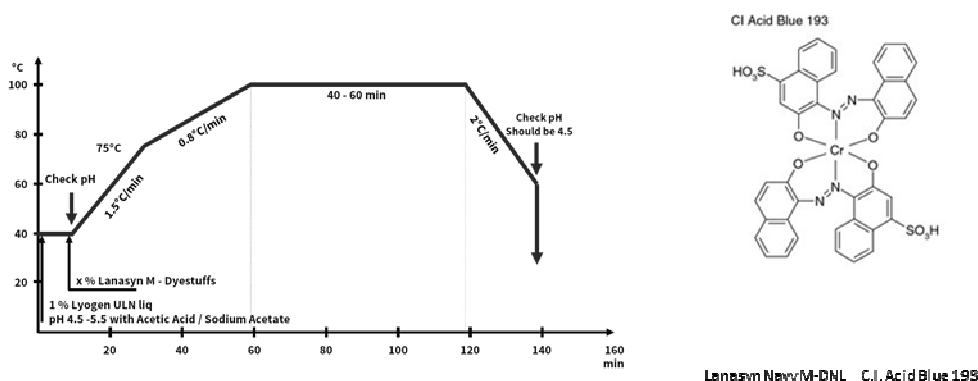
Marginalizacja barwienia barwnikami kwasowo-chromowymi i metalokompleksowymi typu 1:1, wynika też z faktu, że do niedawna głównym odbiorcą sukna wełnianego było wojsko a ogólniej służby mundurowe. Marynarka wojenna prawie wszystkich państw świata przez dziesięciolecia zamawiała sukno w kolorze „Granat marynarski – Blue Navy”. Oprócz barwnika kwasowo-chromowego żaden inny nie spełniał specyficznych norm odpornościowych – odporności na wodę morską. Dzisiaj mundury szyje się już z innych materiałów i wełna wypadła z tego rynku, a z nią barwniki które w barwieniu wełny dominowały.

Barwniki metalokompleksowe typu 1:2. Pierwszy barwniki metalokompleksowy pojawił się na rynku za sprawą koncernu Geigy w roku 1949. Był to **Polar Grey BL**, dość szybko została zmieniona jego nazwa na **Irgalan Grey BL** (CI Acid Black 58). Dość szybko inne firmy barwnikarskie podchwyciły ten pomysł i obok Irgalanów pojawiły się Ortolany (BASF), Isolany (BAY), Lanasyne (S), Amichrome (ICI) oraz Polfalany (Polfa).

Barwniki te pomimo, że nie zawierają w cząsteczce grup sulfonowych są rozpuszczalne w wodzie. Zawierają za to grupy hydrofilowe - reszty sulfonamidowe $-SO_2NHR$ lub sulfonalkilowe $-SO_2CH_3$ ułatwiające rozpuszczalność i dysocjują na barwny anion z ujemnym ładunkiem w sferze chromu (lub kobaltu).

Duże powinowactwo do wełny i duża cząsteczka (rozbudowana przestrzennie) sprawia, że posiadają niewielką zdolność do migracji co może prowadzić do nierównomiernych wybarwień. Barwienie przebiega przy wysokich wartościach pH (6 – 6,5) czyli w warunkach, w których sorpcja jest niewielka. Niezbędny jest dodatek środków wyrównujących oraz najlepiej środków stopniowo uwalniających kwas, zamiast buforu kwas octowy octan sodowy. Wybarwienia uzyskane na wełnie nie należą do żywych (jest to wada wszystkich barwników zawierających w swej cząsteczce atomy matali), ale dobrych albo bardzo dobrych trwałościach.

W latach sześćdziesiątych i siedemdziesiątych pojawiły się następne pokolenia barwników metalokompleksowych typu 1:2. Najpierw były to monosulfonowe Lanacron S (Ciba), Irgaren (Geigy), Isolan S (BAY), Lanasyne S (S). Później dołączyły do nich disulfonowe Acidol M (BASF), Neutrichrome M (ICI). Grupa lub grupy sulfonowe poprawiały w sposób zdecydowany rozpuszczalność tych barwników w porównaniu do pierwotnych. Trwałości nowych były bardzo dobre z wyjątkiem trochę niższej na czynniki mokre. Bilans zalet i wad barwników bez grup sulfonowych i z grupami sulfonowymi zdecydowanie jest korzystniejszy dla barwników z literą S lub M przy nazwie i one mają szanse najdłuższego przetrwania na rynku.



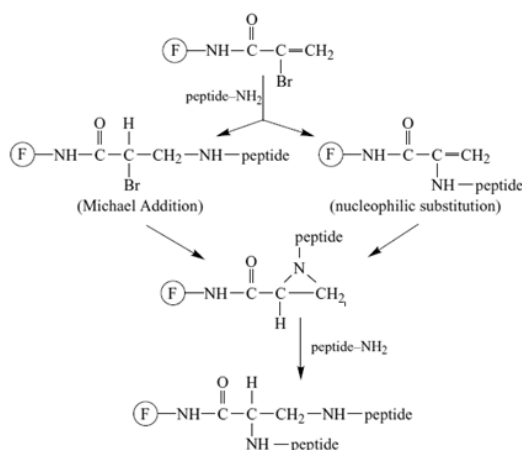
Barwnikami reaktywnymi są barwniki kwasowe o średniej masie cząsteczkowej z grupą reaktywną zdolną do reakcji z aktywnymi grupami keratyny (aminowa $-NH_2$, tiolowa $-SH$, hydroksylowa $-OH$).

Układy reaktywne w barwnikach stosowanych do barwienia wełny

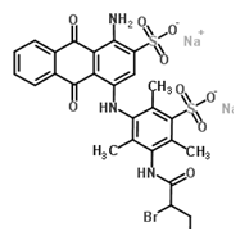
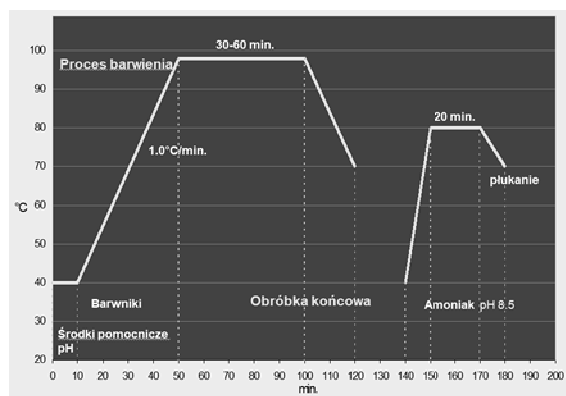
Lanasol (CGY)	$\begin{array}{c} \text{Br} \\ \\ \text{—NHCO—C=CH}_2 \\ \alpha\text{-bromoacrylamido} \end{array}$	1966
Drimalan F (S)	$\begin{array}{c} \text{—HN} \\ \\ \text{Cl} \end{array} \begin{array}{c} \text{N} \\ // \\ \text{F} \end{array} \begin{array}{c} \text{N} \\ // \\ \text{F} \end{array}$	1969
	2,4-difluoro-5-chloro-pyrimidyl (FCP)	
Hostalan (HOE), Hostalan E (HOE)	$\text{—SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—N}(\text{CH}_3)\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ <i>N</i> -methyltaurine-ethyl sulphone (also $\text{—SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ β -sulphatoethyl sulphone)	1971
Realan (Dystar)	β -sulphatoethyl sulphone $\text{—SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ (also selected FCP dyes)	1997

Barwienie przebiega w kąpieli kwaśnej. Anion barwnika najpierw wiąże się z uprotonizowanymi grupami aminowymi keratyny elektrowalencyjnie (tak jak kwasowy). Ponieważ pewna część grup aminowych nie jest uprotonizowana, to w wyniku nukleofilowego podstawienia lub (rzadziej) przyłączenia, tworzy wiązanie kowalencyjne barwnika z wełną.

Reakcja pomiędzy barwnikiem Lanasol a keratyną przebiega jak poniżej.



Wiązanie kowalencyjne utworzone pomiędzy barwnikiem a wełną oznacza, że barwnik przyłączony jest na stałe i nie jest możliwe jego usunięcie. Stwarza to jednak problem z nierównomiernością (brak migracji) ale z drugiej strony wybarwienia cechują się bardzo dobrymi trwałościami. Barwienie barwnikami reaktywnymi staje się opłacalne jeżeli stopień przereagowania barwnika z włóknem wynosi więcej niż 90%.



Lanasol Blue BR (C.I. Reactive Blue 50)

Barwniki:	Barwnik reaktywny	
Środki pomocnicze:	Niejonowy wyrównujący (Lyogen W)	1.0%
	Sól glauberska	<10.0 %

Octan sodowy
Kwas octowy

1.0g/l
pH 4.0 - 7.0

Dzisiaj praktycznie sprzedawanymi na rynku barwnikami reaktywnymi do wełny są tylko Lanasole (Huntsman) i Realany (Dystar).

Wykończenie tkanin wełnianych sprowadza się do nadania jej oczekiwanych właściwości użytkowych takich jak elastyczność, miękkość, giętkość i układalność. Uzyskuje się (albo odzyskuje) je w wyniku szeregu operacji chemicznej jak i mechanicznej obróbki. Dla przykładu podane zostaną tylko operacje zaliczane do mechanicznej obróbki spotykane przy wykończeniu zgrzebnych tkanin wełnianych.

Przeglądanie,
usuwanie wystających nitek,
cerowanie

Pranie
Karbonizacja
Folowanie
Zaparzanie (wykuczanie)
Bielenie/ barwienie
Wirowanie
Rozwijanie pasma

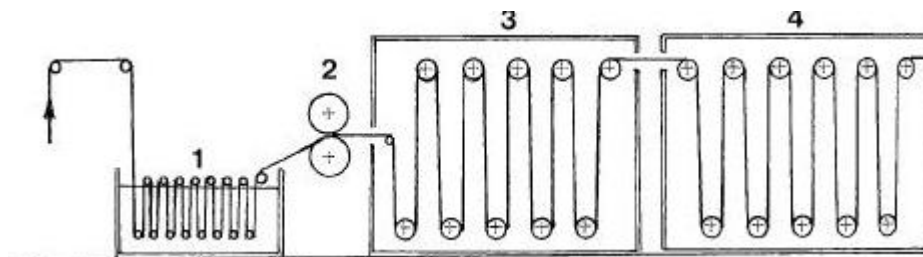
Trzepanie
Suszenie
Kondycjonowanie
Drapanie
Strzyżenie/opalanie
Szczotkowanie
Prasowanie
Dekatyzacja
Parowanie
Przegląd końcowy

Omówmy zatem istotniejsze z nich.

Pranie w przypadku tkanin wełnianych jest nazywane odłuszczeniem (angielski termin tej operacji *scouring*) jego głównym celem jest usunięcie natłustki przędzalniczej i klejonki. Dobór środków piorących, czas i temperatura uzależnione jest od rodzaju przerabianej tkaniny. Można je prowadzić w temp 80-85 °C przy użyciu niejonowego środka piorącego lub w temp. 55-60 °C z niewielkim dodatkiem węgla sodowego. Oprócz natłustek opartych na olejach mineralnych inne preparaty nie sprawiają kłopotu podczas prania. Pranie tkanin zgrzebnych jest prowadzone przed operacją folowania. Tkaniny czesankowe przeznaczone do barwienia są opierane przed barwieniem w barwiarce. Tkaniny czesankowe z przędzy barwionej podlegają praniu i dalszemu wykończeniu.

Karbonizacja. W procesie prania nie zawsze udaje się usunąć części roślinne, które pochodzą z terenu wypasu. Usunąć je można w procesie zwanym karbonizacją, na każdym etapie przerobu. Możemy karbonizować włókno luźne, taśmę czesankową, przędzę, tkaninę czy dzianinę. Najczęściej karbonizację prowadzi się za pomocą 2 - 6% roztworu kwasu siarkowego,

w obecności środków ułatwiających zwilżanie, odpornych na kwaśne środowisko. Napojona roztworem kwasu wełna następnie jest suszona i w temperaturze 105 – 110 °C następuje hydroliza zanieczyszczeń celulozowych, które łatwo już usunąć przez trzepanie.



W trakcie karbonizacji następuje obniżenie ilości dostępnych grup aminowych, ponieważ wchodzi one w reakcje z kwasem siarkowym tworząc kwasy sulfaminowe, przez co wełna karbonizowana posiada zmniejszoną zdolność sorpcji barwników.

Folowanie (spilśnianie). Jest prowadzone w celu uzyskania tkaniny o jednolitej zwartej powierzchni np. sukna. Tkanina wełniana przeznaczona do folowania jest niezbyt gęsta i dlatego w trakcie obróbki następuje jej wykurcz. Wykurcz wynosi 30 -40% i jest uzależniony od rodzaju obrabianego surowca (wełny merynosowe spilśniają się łatwiej). Spilśnianie prowadzi się w kąpeli około 45 °C bo w tej temperaturze następuje największy wykurcz. Środowisko w którym prowadzi się folowanie, musi być takie, aby nastąpiło pęcznienie włókien wełnianych. Można je prowadzić w roztworach lekko alkalicznych pH (9-10) zawierających anionowy środek powierzchniowo czynny i węglan sodowy. Folowanie prowadzi się w temperaturze 30 -40 °C. Stopień spilśnienia zależy od czasu trwania procesu- im dłuższy czas tym efekt spilśniania jest większy. Stosuje się ten rodzaj obróbki dla ciężkich tkanin ubraniowych i płaszczowych (sukno).

Folowanie prowadzone przy pH (6-8) w kąpeli zawierającej tylko anionowe środki powierzchniowo czynne w temperaturze 30 -40 °C. Uzyskuje się tylko lekkie spilśnienie właściwe dla tkanin ubraniowych.

Najbardziej intensywne spilśnienie uzyskuje się w środowisku kwaśnym od kwasu siarkowego lub mrówkowego pH (2-3). Dodatek środków zwilżających odpornych na takie środowisko poprawia efekt działania roztworu kwasu. Stosuje się je do otrzymania wołóków i filców technicznych.

Oprócz kąpeli o odpowiednim składzie i temperaturze potrzebne jest działanie mechaniczne zgniatanie (wałki zgniatające) i uderzenie elementu zagęszczającego.



W tym miejscu jeszcze jedna dygresja historyczna.



W średniowieczu sukno otrzymywano spilśniając tkaninę ręcznie a właściwie nożnie.

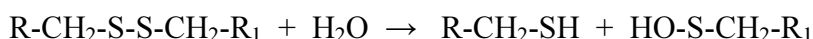
Jedną z pierwszych operacji wykończalniczych które udało się zmechanizować było folowanie. Folusz taką nazwę miało urządzenie do spilśniania jak i miejsce gdzie prowadziło

się te operacje. Był usytuowany nad rzeką bowiem wykorzystywał do napędu koło wodne, a woda była niezbędna do właściwego prowadzenia spilśniania.

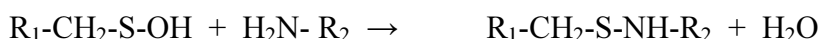
W Łodzi jeszcze przed rozwojem przemysłowym funkcjonowały folusze na rzekach Jasień i Łódce (wtedy jeszcze o nazwie Struga).

Zaparzanie (lub inaczej krabowanie) (crabing). Tkaniny wełniane zgrzebne poddane obróbce w pasmie (folowanie, pranie) jak i czesankowe nawet po praniu (w szerokości), należy poddać obróbce zaparzania w szerokości. Zlikwidowane zostaną miejsca zagnieceń i załamków, które by barwiły się inaczej niż równa powierzchnia. Tkaninę wprowadza się w szerokości do gorącej wody, a następnie oplata ogrzewany bęben do którego dociska ją zamknięta taśma. Nie dopuszcza ona do odparowania wody z tkaniny. Następnie skierowana zostaje do zimnej wody.

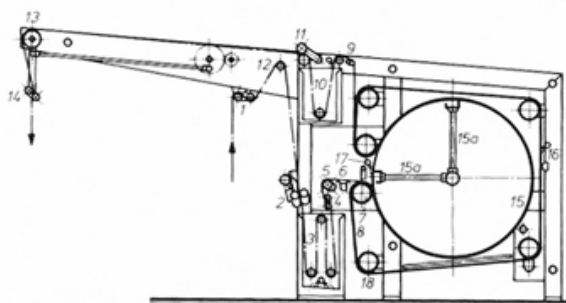
Gorąca woda powoduje hydrolizę mostków dwusiarczkowych w cystynie.



Sąsiednie łańcuchy keratyny w wyniku naprężenia mogą się przesunąć względem siebie i odtworzyć mostek dwusiarczkowy w innym miejscu.

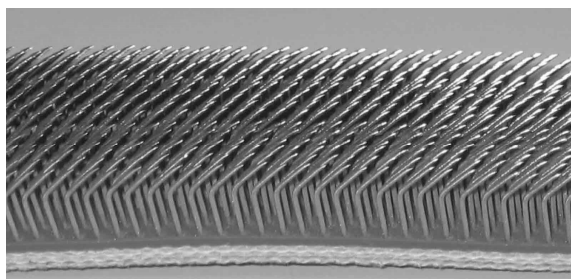


Operacja ta pozwala przechodzić tkaninie przez kolejne operacje wykończeniowe przy zachowaniu nabytego (rozprostowanego) kształtu.



Zaparzarka typu Contricrabb

Drapanie wykonuje się na draparkach igłowych. Element drapiący to taśma z zakrzywionymi igłami nawinięta na wałki o średnicy 6-8 cm. W maszynie instaluje się 24 lub 36 wałków umieszczonych na obwodzie dużego bębna.



Wálki drapiące

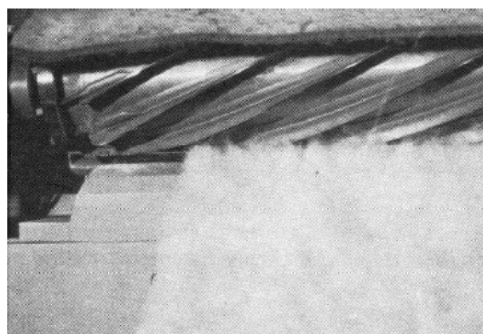


Taśma

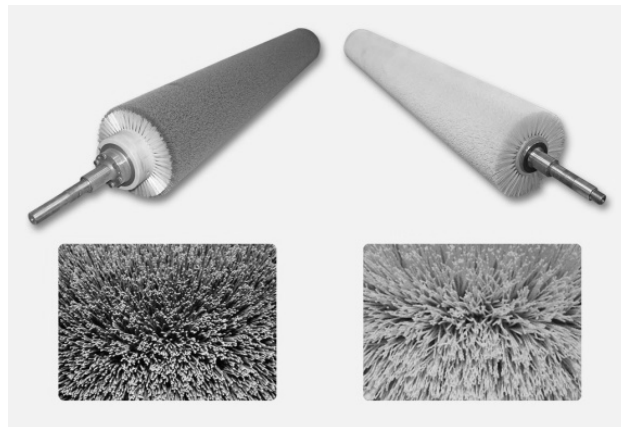
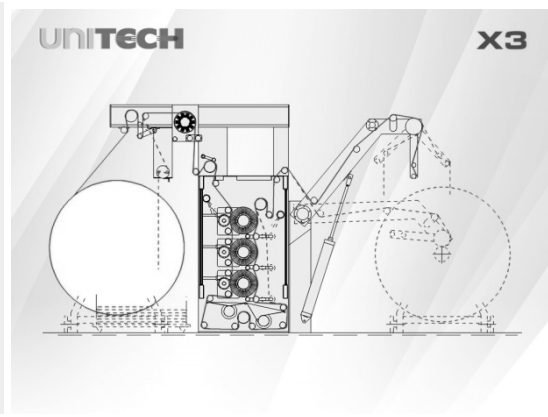


Szybkość przesuwu tkaniny 8 – 20 (m/min). Nominalna szerokość 2000 (2500) (mm). Obroty wálków drapiących (r/min) 80. Tkaniny drapane są na sucho lub na mokro. Niektóre po obu stronach (koce).

Strzyżenie. Wyciągnięte w trakcie drapania runo nie tworzy równej powierzchni. Strzyżenie wyrównuje wysokość runa i w ten sposób poprawia się wygląd powierzchni tkaniny. Cięcie wykonują noże spiralnie (14 – 20) zamocowane na szybko obracającym się wálku, w odpowiedniej odległości od powierzchni tkaniny.



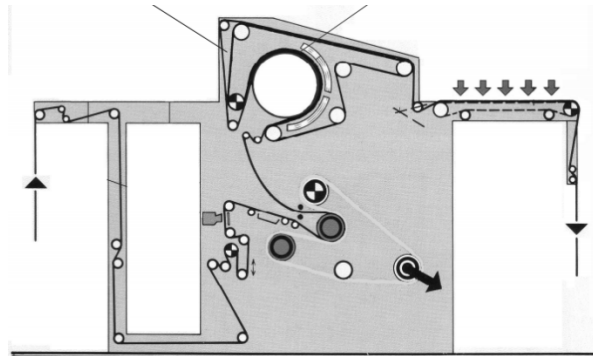
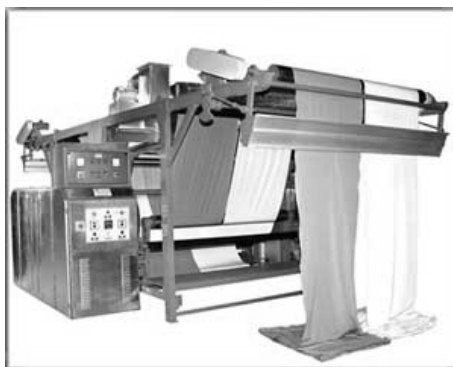
Szczotkowanie. Po strzyżeniu pozostałości ściętego runa usuwane są przez szczotkowanie



Prasowanie

Prasowanie jest jeszcze jednym sposobem na uzyskanie jednolitej i równej powierzchni tkaniny wełnianej. Najczęściej stosowana jest do tego celu prasa nieckowa, rzadziej taśmowa i płytowa.

Dekatyżacja czyli wykureczanie polega na traktowaniu rozprostowanej tkaniny parą wodną lub gorącą wodą a następnie szybkim schłodzeniu zimnym powietrzem lub zimną wodą. Szok termiczny jaki doznaje tkanina, przyczynia się do utrwalenia postaci uzyskanej w trakcie ogrzewania. Dekatyżacja parą wodną nosi nazwę suchej, a wodą - mokrą.



Parowanie. Na końcu długiej drogi wykończenia tkanin wełnianych prowadzi się parowanie podczas którego likwidowane są naprężenia powstałe w czasie przerobu. Cykl, w komorze parowej, gwarantuje odpowiednią objętość i chwyt tkanin z czystej wełny i mieszanek wełny z innymi włóknami. Uzyskują się stabilność wymiarową niezbędną w trakcie krojenia i szycia ubrań.



Przegląd operacji od wełny surowej - potnej do uzyskania ostatecznego produktu (tkanina, dzianina itp.) o założonych parametrach daje podstawę do twierdzenia, że przerób wełny jest skomplikowany i pracochłonny, a co za tym idzie dosyć kosztowny. Być może jest to jedna z przyczyn mniej chętnego stosowania jej do odzieży codziennego użytku. Na pewno nie jest do zastąpienia, patrząc na jej niezwykle cenne właściwości w zastosowaniu do odzieży eleganckiej i luksusowej. Zatem można powiedzieć, że zalety estetyczne i użytkowe równoważą cenę i pracochłonny przerób. To co w takim razie jest przyczyną, że ilość wełny dostępnej na rynku jest tak niewielka?

Zacznijmy od odpowiedzi na pytanie czy jest możliwe uzyskanie większej puli wełny na rynku?

W roku 2016 światowa produkcja włókien wyniosła około 90 000 000 ton, a liczba ludności 7,5 miliarda. W przeliczeniu na jednego człowieka daje to 12 kg/rok. (w latach 1980 – 7kg/rok, 1990 – 7,7 kg/rok, 2004 – 8,6 kg/rok). Liczba ludności na świecie w roku 1980 wynosiła 4,45 miliarda, w 1990 – 5,3 a w 2005 – 6,5. Tempo wzrostu ludności jest mniejsze niż tempo wzrostu produkcji włókien i dlatego obserwujemy szybki wzrost produkcji włókien w przeliczeniu na jednego mieszkańca ziemi które w tym roku przekroczy 12 kg/rok.

Aby zwiększyć produkcję wełny np. z 1% udziału w rynku do 2%, wymagało by to zwiększenia liczby owiec (szacunkowo zakładamy 2,5 kg wełny pranej na owcę rocznie) z 360 milionów sztuk do 720 milionów. Każda owca wymaga określonej wielkości pastwiska, a zwiększenie dwukrotne miejsca pod wypas nie jest możliwe, nawet na półkuli południowej. Południową półkulę zamieszkuje około 4% ludności całego świata wytwarzającej 70% światowej produkcji wełny, przede wszystkim w Australii, Nowej Zelandii, Argentynie i RPA.

Jest możliwe zwiększenie produkcji wełny o pewien ułamek procentu, ale to wszystko co będzie można osiągnąć. W Europie produkcja wełny spada. Spektakularny spadek nastąpił w Polsce. W połowie lat osiemdziesiątych stado owiec w Polsce wynosiło 5,5 miliona sztuk a w 2016 - 225 tysięcy.

Obecnie zwiększenie liczby owiec i to bardzo duże nastąpiło w Chinach. Jest ich więcej niż w Australii ale nie przekłada się to na ilość i jakość otrzymanej wełny. Pod tym względem Chiny jeszcze długo nie zdetronizują Australii.

Jedyną włókno którego produkcję można znacząco zwiększyć w krótkim czasie to włókna poliestrowe. Produkcja bawełny może wzrosnąć, ale w niewielkim stopniu. Zatem przygotujmy się na nadejście ery poliestru. To wyroby z niego będziemy przerabiać w naszych zakładach i używać w coraz większym stopniu.

Jeżeli spojrzymy o 50 lat wstecz to można dostrzec, że era poliestru zaczęła się już wtedy. Najpierw elana zaczęła wypierać wełnę w tkaninach ubraniowych, później elanoba-wełna wyrugowała cienkie tkaniny płaszczowe z wełny (lata sześćdziesiąte). Na początku lat

siedemdziesiątych popelinę koszulową zastąpiła elanobawełna koszulowa, a białe wełniane tkaniny sukienkowe. W połowie lat dziewięćdziesiątych mikrowłókno poliestrowe rozprawiło się ostatecznie z wełną. Dzisiaj polar króluje jako materiał ocieplający zimową odzież wykonaną z powlekanych tkanin poliestrowych.

Wełna powoli przechodzi do grupy włókien luksusowych, gdzie ma już miejsce jedwab, kaszmir, moher itp. Pozostaje jednak sentyment do marynarek tweedowych, do garniturów z flaneli wełnianej i płaszczy damskich z flauszu czy sukna wełnianego. Może jeszcze przez następnych kilkanaście lat takie tkaniny nie wyjdą z użycia i będą widoczne na ulicy a nie tylko w muzeum włókiennictwa w Sali ze strojami drugiej połowy XX wieku.



Literatura:

1. Żyliński Tadeusz - Nauka o włóknie. WPL, Warszawa 1958.
2. Urbańczyk Grzegorz – Nauka o włóknie. WNT, Warszawa 1985
3. Grycewicz H. Staniszkis O. – Wełna. PWRiL Warszawa 1959
4. Alfred Dankowski i inni – Użytkowanie owiec. WU ATR, Bydgoszcz 2005
5. Mielicki Józef – Zarys chemicznej obróbki wyrobów włókienniczych. WNT 1991
6. Brzeziński Stefan – Wybrane zagadnienia z chemicznej obróbki włókna WPL (F. w Bielsku-Białej) 1999
7. David M Lewis – Wool Dyeing, SDC 1992
8. N. A. G. Johnson, I. Russell - Advances in Wool Technology, Woodhead Publishing in Textiles 2009
9. W. S. Simpson and G. H. Crawshaw - Wool Science and Technology, Woodhead Publishing in Textiles 2002.
10. David M. Lewis and John A. Rippon - Coloration of Wool and other Keratin Fibres, SDC 2013
11. David John Cottle - The International Sheep and Wool Handbook, Nottingham University Press

OEKO-TEX®-25 lat dla ekologii tekstyliów

OEKO-TEX® -25 years for the ecology of textiles

Piotr Kantor

Monika Pośpieszyńska

Bartłomiej Kawiorski

OEKO-TEX® umożliwia konsumentom i firmom ochronę naszej planety poprzez podejmowanie odpowiedzialnych decyzji.

Rok 1992 był początkiem działalności Stowarzyszenia OEKO-TEX®. W roku tym Instytut Hohenstein (Niemcy) i ÖTI (Wiedeń / Austria) opracowały i wprowadziły system certyfikacji Oeko-Tex® Standard 100, który jest niezależnym systemem badań i certyfikacji wyrobów włókienniczych na wszystkich etapach produkcji (włókna, przędze, tkaniny, produkty końcowe gotowe do użycia, w tym akcesoria).

Celem było poddanie badaniom laboratoryjnym wyrobów tekstylnych pod kątem obecności substancji szkodliwych dla konsumentów i zapewnienie, że tekstylia oznaczone etykietą "Wyroby godne zaufania" nie zawierają substancji szkodliwych powyżej ustalonych wartości dopuszczalnych.

W ciągu 25 lat działalności następował systematyczny rozwój i znaczenie na międzynarodowym rynku certyfikacji Oeko-Tex® Standard 100. W chwili obecnej Międzynarodowe Stowarzyszenie na Rzecz Badań i Rozwoju Ekologii Wyrobów Włókienniczych i Skórzanych (OEKO-TEX®) jest stowarzyszeniem 18 niezależnych instytutów badawczych z Europy i Japonii oraz ich przedstawicielstw na całym świecie.

Od 01.01.2001r. członkiem dokooptowanym Stowarzyszenia OEKO-TEX® był Instytut Inżynierii Materiałów Włókienniczych w Łodzi, a od 01.05.2010r. pełnoprawnym członkiem Stowarzyszenia jest Instytut Włókiennictwa, który jako jedyny w Polsce prowadzi procesy certyfikacji, wykonuje badania, przeprowadza audyty i wydaje certyfikaty dla wyrobów włókienniczych na znak STANDARD 100 by OEKO-TEX®.

Instytuty członkowskie są odpowiedzialne za wspólny rozwój, w tym metod badawczych i kryteriów, które stanowią podstawę certyfikacji.

Na podstawie szeroko zakrojonych działań i wysokich kompetencji instytuty członkowskie OEKO-TEX® dają impuls do rozwoju działań innowacyjnych w przemyśle tekstylnym i odzieżowym. W ścisłej współpracy z producentami ich akredytowany system badań przyczynia się również do rozwoju wysokiej jakości wyrobów włókienniczych.

Wychodząc naprzeciw oczekiwaniom państw i organizacji społecznych, oprócz STANDARD 100 by OEKO-TEX®, wdrożono inne systemy certyfikacji wyrobów: MADE IN GREEN by OEKO-TEX® i LEATHER STANDARD by OEKO-TEX®, jak również system certyfikacji zakładów produkcyjnych według STeP by OEKO-TEX® (dot. zrównoważonej produkcji wyrobów włókienniczych) oraz narzędzie do zarządzania chemikaliami DETOX TO ZERO by OEKO-TEX®. Dodatkową usługą Stowarzyszenia OEKO-TEX® jest baza danych MySTeP do zarządzania łańcuchem dostaw i certyfikat ECO PASSPORT by OEKO-TEX® do weryfikacji substancji chemicznych i pomocniczych.

STANDARD 100 by OEKO-TEX®

Z ponad 160.000 wydanych certyfikatów dla milionów etykietowanych wyrobów tekstylnych oraz ponad 10.000 firm uczestniczących w łańcuchu włókienniczym STANDARD 100 by OEKO-TEX® jest najbardziej rozpowszechnioną i najbardziej znaną etykietą wyrobów włókienniczych badanych pod kątem substancji szkodliwych na poziomie globalnym. Certyfikat STANDARD 100 by OEKO-TEX® potwierdza spełnienie wymagań zawartych w załączniku XVII REACH (włączając stosowanie barwników azowych, niklu itp.), amerykańskich wymagań prawnych odnośnie całkowitej zawartości ołowiu w artykułach dla dzieci (CPSIA; z wyłączeniem akcesoriów wykonanych ze szkła)

STEP by OEKO-TEX®

Dzięki kompleksowej ocenie wszystkich obszarów operacyjnych (zarządzanie chemikaliami, efektywność środowiskowa, zarządzanie środowiskiem, odpowiedzialność społeczna, zarządzanie jakością, bezpieczeństwo i higiena pracy) STEP by OEKO-TEX® oferuje markom, sprzedawcom detalicznym i producentom możliwość analizy wyników i ciągłego doskonalenia zgodnie z koncepcją zrównoważonego rozwoju, obejmującą wykorzystanie technologii przyjaznych dla środowiska i zapewnienie pracownikom godnych i bezpiecznych warunków pracy.

MADE IN GREEN by OEKO-TEX®

MADE IN GREEN by OEKO-TEX® przyznaje się wyrobom włókienniczym, które są nie tylko bezpieczne pod względem ekologii człowieka, ale także produkowane przy użyciu ekologicznych procesów produkcyjnych oraz w społecznie odpowiedzialnych i bezpiecznych miejscach pracy. Identyfikator produktu lub kod QR umieszczony na etykiecie umożliwia konsumentom prześledzenie etapów produkcji etykietowanego wyrobu dzięki bazie danych MySTeP. Baza ta jest przydatnym narzędziem również dla posiadaczy certyfikatów, ponieważ umożliwia zarządzanie całym łańcuchem dostaw i pozwala na analizę porównawczą własnej firmy z innymi z tego samego sektora produkcji.

ECO PASSPORT by OEKO-TEX®

Certyfikat ECO PASSPORT by OEKO-TEX® jest niezależnym systemem certyfikacji barwników i środków chemicznych składającym się z dwuetapowej procedury weryfikacji czy produkty chemiczne spełniają kryteria zrównoważonego rozwoju, bezpieczeństwa jak i odpowiednie wymagania prawne.

DETOX TO ZERO by OEKO-TEX®

DETOX TO ZERO by OEKO-TEX® umożliwia producentom w łańcuchu włókienniczym ocenę stanu ich systemów zarządzania chemikaliami oraz jakości ścieków i odpadów z procesów produkcyjnych.

LEATHER by OEKO-TEX®

LEATHER by OEKO-TEX® jest systemem certyfikacji przeznaczonym dla wyrobów ze skóry (na wszystkich etapach produkcji), badanych pod kątem substancji szkodliwych.

Nanopowłokowe wykończenie tekstyliów metodą zol-żel

Nanocoating finish of textiles using the sol-gel method

Stefan Brzeziński, Dorota Kowalczyk

Zakład Naukowy Niekonwencjonalnych Technik i Wytrobów Włókienniczych

Instytut Włókiennictwa

Streszczenie

Z kilku obecnie intensywnie rozwijanych kierunków chemicznej technologii włókien, należy wymienić technologie wykończeń wielofunkcyjnych oraz nanopowłokowych, uzyskiwanych z zastosowaniem metody zol-żel. Pierwsze z nich umożliwiają nadawanie tak modyfikowanym tekstyliom jednocześnie szeregu oczekiwanych właściwości dodanych. Poszerza to istotnie obszar możliwych zastosowań takich wyrobów i zapewnia lepsze spełnianie wymagań ich użytkowników. Do funkcji takich należy zaliczyć zwiększenie trwałości użytkowej tekstyliów,

a także nadawanie im takich cech, jak zdolność samooczyszczania fotokatalitycznego, bioaktywność czy barierowość w stosunku do promieniowania UV. Wykończenia nanopowłokowe metodą zol-żel umożliwiają wytwarzanie na powierzchni włókien bardzo cienkich, o grubości 100-300 nm, a w rezultacie silnie związanych - adhezyjnie, ale i chemicznie - z powierzchnią włókien, powłok kserożelowych, zmieniających w oczekiwanych kierunkach charakterystyki tak modyfikowanych wyrobów włókienniczych. Istotna jest potencjalna możliwość wbudowywania do tak tworzonych sieci, najczęściej SiO_2 , ale także TiO_2 , nieorganicznych lub organicznych nanocząstek funkcjonalnych, odpowiednio wpływających na właściwości tekstyliów. Ta pozornie prosta technika stwarza jednak cały szereg problemów o charakterze przede wszystkim wdrożeniowym, co jest powodem dotychczasowego braku szerszych zastosowań przemysłowych tego rodzaju wykończeń.

W artykule przedstawiono - opracowane w Instytucie Włókiennictwa oraz Politechnice Wrocławskiej - technologie nanopowłokowych wykończeń wielofunkcyjnych z zastosowaniem zsyntezowanych zoli hybrydowych $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, również domieszkowanych nanocząstkowymi tlenkami metali – TiO_2 oraz/lub metali - AgCu, a także wyniki badań uzyskiwanych użytkowych właściwości dodanych tak modyfikowanych tkanin. Badania te przeprowadzono dla tkanin bawełnianych (CO) oraz - szczególnie - z mieszanek włókien poliestrowych i bawełnianych (PET/CO), stanowiących współcześnie jedną z najbardziej rozpowszechnionych grup asortymentowych masowo wytwarzanych tekstyliów o zastosowaniach odzieżowych, ale także wyposażenia wnętrz i technicznych.

Uzyskane rezultaty prowadzonych badań stwarzają realne szanse zastosowań opracowanych technologii w przemyśle włókienniczym.

Summary

From several strongly developed directions of chemical fibers technology, multifunctional and nanocoating finishes using the sol-gel method, should be mentioned. It allows to modified textiles to obtain expected added properties. It extended the area of possible applications of such products and ensures better fulfillment of the users requirements. The functions include increasing of textiles performance durability, photocatalytic self-cleaning capabilities, bioactivity and barrier against ultraviolet radiation. Nanocoating finishes using the sol-gel method allow to form thin (100-300 nm) and elastic xerogel coatings adhesively and chemically bonded with the fibers surface, which are able to provide expected, new properties of modified textiles.

It is significant that there is possibility to incorporate a great variety of inorganic or organic functional nanoparticles into xerogel coating, mostly based on SiO_2 or TiO_2 , which can affect the textiles properties. This seemingly simple technique, creates major problems connected with implementation which result in the lack of wider industrial application such finishes.

This paper presents – elaborated in Textile Research Institute and Wrocław University of Technology – nanocoating technology of multifunctional finish using original hybrid $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ sols, also modified with nanoparticles of metal oxides - TiO_2 and /or metal - AgCu, as well as the test results of performance properties such modified fabrics.

The tests were performed for cotton (CO) and especially polyester/cotton fibres blends (PET/CO) fabrics which are one of the most popular assortment groups of textiles for production of clothing, interior and technical use. The obtained test results open up a real opportunity for practical application of developed technology in the textile industry.

Równolegle do ogromnego znaczenia, jakie na przestrzeni ostatnich lat uzyskały nanotechnologie w zastosowaniach do wytwarzania nowoczesnych funkcjonalnych materiałów włókienniczych, przede wszystkim typu „high-tech” oraz „inteligentnych”, szybko rozwijane są wykończenia cienko powłokowe metodą „zol-żel”, głównie na bazie krzemionki oraz ditlenku tytanu [1-3]. Istota metody polega na stopniowym odwadnianiu, stanowiących produkt hydrolizy odpowiednich prekursorów, co prowadzi do przemiany zolu w żel. Metoda „zol-żel” stosowana jest do wytwarzania submikrocząstek ceramicznych, o wymiarach 100-500 nm, funkcjonalizowanych, wiązanych adhezyjnie na ich rozwiniętej powierzchni, nanocząstkami o różnej aktywności, głównie bioaktywnymi. Przykładowo, submikrocząstki krzemionkowe funkcjonalizowane bioaktywnie przez osadzone na ich rozwiniętej powierzchni i trwale z nią związane nanocząstki metalicznego Ag i/lub Cu [4], znalazły zastosowanie w technologiach wytwarzania włókienno-tworzywowych wodoszczelnych bioaktywnych materiałów powłokowych. W materiałach takich powłoki z polimerów organicznych, najczęściej akrylowych lub uretanowych, modyfikowane są cząstkami bioaktywnymi. Jednakże, grubość takich powłok, nawet w wersji tzw. „cienkopowłokowej”, w której polimerowa pasta powlekająca nanoszona jest za pomocą tzw. „noża powietrznego” na jedną stronę wyrobu, kształtuje się w zakresie 15-100 μm . Powoduje to istotną zmianę wyglądu zewnętrznego, chwytu oraz układalności tak wykończonych wyrobów [5-7].

Drugim obszarem zastosowań metody „zol-żel”, który obecnie uzyskuje coraz większe znaczenie nie tylko w sferze badawczej, ale również i w zastosowaniach przemysłowych we włókiennictwie, jest bezpośrednie wytwarzanie na powierzchni włókien, bardzo cienkich, o grubości 100-300 nm, usieciowanych nieorganicznych lub hybrydowych nieorganiczno-organicznych żelowych porowatych powłok tlenków semimetali lub metali, przede wszystkim na bazie SiO_2 lub TiO_2 , ale również ZnO czy ZrO_3 [8-11]. Przy zachowaniu odpowiednich warunków procesowych, powłoki te są silnie związane z powierzchnią włókien, elastyczne, przezroczyste, bezbarwne i odporne na wykruszanie, a ponadto nie powodują niekorzystnej zmiany pierwotnych charakterystyk nośników włókienniczych – wytrzymałościowych, estetycznych czy komfortu i higieny użytkowania. Powłoki takie umożliwiają znaczne zwiększanie odporności włókien/wyrobów na zewnętrzne oddziaływania mechaniczne, głównie ścieranie, a także niekorzystne oddziaływania środowiska zewnętrznego, a w rezultacie poprawę ich trwałości użytkowej. Bardzo istotną właściwością wytwarzanych powłok jest ich wysoka zdolność napełniania różnego rodzaju aktywnymi nanocząstkami funkcjonalnymi, nadającymi

tak modyfikowanym powłokom, a w rezultacie i wykończanym powłokowo wyrobom włókienniczym, oczekiwane właściwości dodane, w tym:

- fizykomechaniczne, jak odporność na ścieranie oraz odporność na tworzenie się pillingu, ogólnie określane jako trwałość użytkowa,
- powierzchniowe, jak zwilżalność, hydrofilowość lub hydrofobowość, oleofobowość, aktywność fotokatalityczna,
- barierowe, jak ochrona przed promieniowaniem UV czy zdolność ekranowania pól elektromagnetycznych,
- bioaktywne w stosunku do bakterii i grzybów,
- inne, jak trudno zapalność, właściwości optyczne.

Ze względu na bardzo małą grubość tak wytwarzanych powłok, przedstawiona metoda funkcjonalizacji tekstyliów metodą zol-żel, potocznie określana jest jako wykończenie „nanopowłokowe”. Nazwa ta jest powszechnie stosowana, chociaż niezgodna z umownie przyjętą terminologią, wg której pod określeniem „nano„ rozumie się cząstki czy powłoki o wymiarach lub grubości nie przekraczających 100 nm.

Proces wytwarzania na powierzchni włókien nanopowłok metodą zol-żel, można podzielić na trzy podstawowe etapy [12,13]:

- syntezy nanozoli z odpowiednio dobranych prekursorów, najczęściej silanów,
- ich aplikacji na włókna tworzące wyroby włókiennicze, zazwyczaj przeprowadzanej metodą napawania,
- procesów termicznych - suszenia i dogrzewania/sieciowania

1. Synteza nanozoli polega na hydrolizie kwasowej lub alkalicznej - w wodzie lub w mieszaninie wody z rozpuszczalnikami organicznymi (np. alkoholem etylowym) prekursorów w postaci tlenków metali lub semimetali, alkoholatów, a najczęściej krzemooorganicznych - modyfikowanych silanów i alkoksylanów.

Przykładowo, dla zolu krzemionkowego zsyntezowanego z prekursora tetraetoksylanu, w wyniku jego hydrolizy tworzone są silanole, a następnie kwasy krzemowe. Kwasy te wykazują stabilność tylko w bardzo niskich stężeniach ($<2 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³), natomiast w wyższych ulegają kondensacji z utworzeniem różnych kwasów polikrzemowych. Przebieg reakcji kondensacji, a w rezultacie charakterystyki tworzonych nanocząstek i stabilność powstających nanozoli zależne są od warunków prowadzonej reakcji, jak np. pH, stężenia prekursorów, rodzaju rozpuszczalnika, obecności soli i innych domieszek. Tak syntezowane zole są najczęściej o stężeniu 3-20% wag., przy czym wytwarzające się nanokryształiczne cząstki tlenków mają średnice ok. 10 nm, co uzasadnia ich powszechnie stosowaną nazwę - nanozoli. Nanozole te można modyfikować chemicznie lub fizycznie, co stwarza szerokie możliwości ich funkcjonalizacji [14].

Modyfikacja fizyczna nanozoli następuje w wyniku dodawania do zolu addytywów w formie oddzielnie przygotowanej wysoko rozproszonej - możliwie monocząstkowo - dyspersji wodnej lub alkoholowej odpowiednich nanocząstek funkcjonalnych, które nie reagują chemicznie z nanocząstkami zolu, ale są w nim homogenicznie rozmieszczone, a następnie immobilizowane w powłoce kserożelowej. Mogą to być przykładowo nanocząstki bioaktywnych stopów metali, jak AgCu czy czynnych fotokatalitycznie tlenków metali, jak TiO₂, ale również - nadających efekt wodo- i oleofobowości - organicznych związków np.

fluorowęglowych [14-16]. Bezpośrednie dyspergowanie nanocząstek w zolu z reguły nie zapewnia wymaganego stopnia rozproszenia. Tworzące się aglomeraty nanocząstek, nawet o rozmiarach mikrometrycznych, całkowicie dyskwalifikują otrzymywaną niejednorodną dyspersję jako kąpiel napawającą. Z tego względu konieczne jest stosowanie specjalnych wieloetapowych procesów wytwarzania takich dyspersji. Innym sposobem fizycznej funkcjonalizacji nanozoli krzemionkowych lub na bazie TiO_2 - np. syntezowanego z prekursora izopropopoksytytanu - jest ich mieszanie z osobno przygotowanym zolem, w którym, w trakcie jego syntezy, tworzone są oczekiwane nanocząstki funkcjonalne. Takim przykładem może być synteza nanozolu zawierającego nanocząstki Al_2O_3 , z prekursora izopropoksyglinu. Zol ten może być następnie łączony z zolem krzemionkowym, przykładowo na bazie prekursora alkoksylsilanowego typu tetraetoksylsilanu lub zawierającego aktywne grupy epoksydowe - 3-glicydoksypropylo-trimetoksylsilanu [17, 18].

Chemiczną modyfikację nanozoli uzyskuje się poprzez zastosowanie prekursorów zawierających grupy zdolne do tworzenia wiązań z grupami funkcyjnymi włókien, np. grupy epoksydowe lub przez dodatek addytywów, które mogą tworzyć wiązania chemiczne z cząstkami tlenków metali. Podobnie można wytwarzać mieszane tlenki semimetali lub metali, jak krzemu, glinu, tytanu, cynku lub cyrkonu w różnych stosunkach stechiometrycznych. Inną możliwość stwarza hydroliza i kondensacja z podstawionymi trialkoksylsilanami R-Si(OR)_3 . Poprzez wprowadzenie do matrycy tlenku metalu, a następnie modyfikowanie organicznej reszty R trialkoksylsilanu, stwarzana jest możliwość ukierunkowanej zmiany właściwości wytwarzanych nanopowłok. Takie reszty organiczne mogą stanowić proste grupy alkilowe lub fluoroalkilowe, ale również znacznie bardziej rozbudowane cząsteczki, w tym barwniki.

2. Drugim etapem procesu wytwarzania nanopowłok jest nanoszenie zsyntezowanych nanozoli, o odpowiednim stężeniu i właściwościach reologicznych na powierzchnię włókien, najczęściej techniką napawania pełnokąpielowego. Bardzo istotne jest, aby zol charakteryzował się niską i równomierną lepkością i stanowił opalizującą ciecz bez śladów zapoczątkowanego żelowania. Napawanie zolem o zbyt wysokiej lepkości i stężeniu prowadzi do nanoszenia zbyt grubej i nierównomiernej warstwy oraz do sklejanego poszczególnych włókien, co powoduje znaczne usztywnienie wykończonego powłokowo wyrobu oraz dużą podatność na wykruszanie wytworzonej, grubej, nieelastycznej, powłoki kserożelowej. W wyniku napawania, na powierzchnię włókien powinna być nanoszona cienka równomierna warstwa zolu. Dlatego też, zasadnicze znaczenie ma uzyskanie równomiernego i stabilnego rozproszenia cząstek zolu napawającego i wyeliminowania ich wszelkich skupisk i agregacji (odpowiednie właściwości reologiczne i niska lepkość zolu), ale również zapewnienie właściwego doboru warunków procesowych napawania (prędkości napawania, stopnia odżęcia) oraz zapewnienie wysokiej i równomiernej chłonności kąpeli przez napawany wyrób. Zwłaszcza ten ostatni czynnik ma ogromne znaczenie i zależy od hydrofilowo/hydrofobowej charakterystyki włókien. W przypadku hydrofobowych włókien np. poliestrowych, napawająca kąpiel nanozolowa osadzana jest na gładkiej powierzchni włókien. Jej naniesienie jest stosunkowo niewielkie, dlatego też należy stosować zole o relatywnie wyższym stężeniu i wyższej lepkości. W przypadku wyrobów z hydrofilowych włókien celulozowych, o rozbudowanej powierzchni i dużej chłonności, nanoszony nanozol pozostaje nie tylko na powierzchni włókien, ale w znacznej mierze wnika do ich

warstw przypowierzchniowych, a nawet wnętrza. Z tego względu naniesienie nanozolu jest znacznie większe i korzystniejsze jest stosowanie napawania zolami o niższych stężeniach i niższej lepkości. Napawany wyrób powinien być pozbawiony wszelkiego rodzaju zanieczyszczeń, zarówno technologicznych, jak i naturalnych (bawełna), a także przypadkowych zabrudzeń. Wymaga to szczególnie starannego przeprowadzenia procesów obróbki wstępnej - prania, bielenia i relaksacji, a w przypadku wyrobów zawierających termoplastyczne włókna syntetyczne - również stabilizacji termicznej.

3. Trzeci etap stanowią, przeprowadzane w środowisku gorącego powietrza, procesy termiczne - suszenia i sieciowania, w trakcie których zachodzi stopniowe odwadnianie i żelowanie naniesionego zolu. Bardzo wysoki stosunek wielkości powierzchni nanocząstek zolu do ich objętości powoduje, w czasie stosowanych procesów termicznych, ich kondensację, agregację i usieciowanie. W pierwszej fazie żelowania - bezpośrednio po napawaniu i na początku procesu suszenia - nanozol zostaje przekształcony w formę liożelu, w której pory tworzonej „siatki” są wypełnione rozpuszczalnikiem - wodą lub mieszaniną wody z alkoholem. W trakcie procesu suszenia, w wyniku odwadniania warstewki żelowej, zachodzi całkowite usunięcie rozpuszczalnika, a w toku następującego procesu sieciowania, przeprowadzanego w temperaturach rzędu 140-160 °C, a więc w warunkach cieplnych dopuszczalnych dla materiałów włókienniczych, następuje wykształcanie amorficznej „siatki” krzemionkowej i formowanie struktury określanej jako kserożelowa [8,9,14]. Powstałe struktury kserożelowe, mając mniejszą twardość i odporność mechaniczną od typowych materiałów ceramicznych, których wytwarzanie wymaga obróbki termicznej w temperaturach rzędu 600 °C [4], wykazują większą elastyczność oraz silną adhezję do powierzchni włókien, co ma podstawowe znaczenie w odniesieniu do zastosowań włókienniczych.

W rezultacie, tak utworzona, pozbawiona rozpuszczalnika, usieciowana, porowata powłoka kserożelowa może być wykorzystywana - bezpośrednio lub jako matryca zawierająca odpowiednie nanocząstkowe addytywy - do różnorodnej funkcjonalizacji materiałów włókienniczych.

Podsumowując, warunki stosowane przy syntezie nanozoli, jak dobór prekursora/prekursorów, rodzaj rozpuszczalnika, pH, temperatura, stężenie, mają decydujący wpływ na wykształcanie się cząstek zoli i ich rozmiary, natomiast struktura i charakterystyka wytwarzanych cienkich powłok kserożelowych zależne są zarówno od doboru prekursorów, stężenia i właściwości reologicznych (lepkości) zoli, jak i od zastosowanych warunków procesowych napawania oraz warunków następujących po napawaniu procesów cieplnych - temperatury i czasu ich trwania.

O ile zmniejszanie grubości, wytwarzanej powłoki kserożelowej korzystnie wpływa na jej elastyczność i odporność na wykruszanie, a także na adhezję do powierzchni włókna, to nie można zapominać, że im mniejsza grubość, tym mniejsza będzie odporność wytworzonej powłoki na ścieranie, a w rezultacie trwałość użytkowa chronionych przez tę powłokę materiałów włókienniczych [13,14]. Z drugiej strony, nadmierna grubość wytwarzanej powłoki wpływa na zwiększenie jej podatności na wykruszanie w czasie użytkowania oraz sztywność wykończanych nanopowłokowo wyrobów włókienniczych. Poza grubością powłok, na usztywnienie to istotnie wpływa również występowanie niepożądanych połączeń (tzw. mostkowań) między poszczególnymi włókienkami przez wytworzone struktury kserożelowe.

Ograniczają one istotnie możliwość względnego ruchu włókienek i ich wzajemnego przemieszczania się zwiększając w ten sposób sztywność struktury wyrobu, a ponadto wpływają na obniżenie wytrzymałości na rozdzieranie wykończonych nanopowłokowo wyrobów. Należy uznać, że ta zależność sztywności materiałów włókienniczych od grubości wytwarzanej powłoki kserożelowej i występujących „mostkowań” ma podstawowe znaczenie dla jakości i efektywności wykończeń „nanopowłokowych” typu „zol-żel” wyrobów włókienniczych. Grubość tę można regulować poprzez odpowiedni dobór stężenia i lepkości zoli oraz warunków procesowych ich nanoszenia, w zależności od rodzaju włókien, ich chłonności oraz struktury napawanych wyrobów. Należy przy tym pamiętać, że zwiększenie grubości powłoki nie zawsze stanowi o zwiększeniu odporności na ścieranie, gdyż grubsze powłoki są mniej elastyczne, wykazują mniejszą adhezję do powierzchni włókien i w rezultacie łatwiej ulegają wykruszaniu, a powstające „okruchy” - twarde cząstki o ostrych krawędziach - działają jak proszek ścierny. W takim przypadku grubsza powłoka może okazać się mniej efektywna w odniesieniu do podstawowego celu jej wytwarzania na powierzchni włókien - poprawy odporności na ścieranie, a więc trwałości użytkowej materiałów włókienniczych.

Z drugiej strony, zdolność napełniania zolu, a następnie powłoki/matrycy kserożelowej, określonymi nanocząstkami funkcjonalnymi jest ograniczona i dobre związanie dodawanych cząstek wymaga odpowiedniej objętości zolu, a w rezultacie i grubości wytwarzanej powłoki. Konieczne jest tu więc zastosowanie zoptymalizowanych warunków pośrednich, co wymaga odpowiedniego doświadczenia.

Należy dodać, że adhezję wytwarzanych powłok do powierzchni włókna można istotnie zwiększać poprzez zastosowanie do syntezy zoli odpowiednio dobranych prekursorów krzemooorganicznych, zawierających aktywne grupy funkcyjne, zdolne do tworzenia wiązań chemicznych z aktywnymi grupami występującymi na powierzchni włókien, w przypadku włókien celulozowych i poliestrowych - głównie grupami hydroksylowymi. Dobre rezultaty daje również modyfikowanie zoli krzemionkowych dodatkiem epoksysilanów, typu 3-glicydoksypropyl-trimetoksysilanu. Dodatek ten, w wyniku wykształcania się chemicznych wiązań między wytwarzaną na powierzchni włókien nanopowłoką kserożelową, a grupami funkcyjnymi włókien, powoduje wzrost siły adhezji powłoki nanozolowej do powierzchni włókna.

Wg danych literaturowych [8,9,13,14], tego rodzaju wiązania tworzą się między nie ulegającą hydrolizie funkcjonalną grupą glicydoksy, a aktywnymi grupami hydroksylowymi, obecnymi na powierzchni włókien bawełnianych, czy uprzednio zaktywowanego włókna poliestrowego. Aktywację taką można uzyskać w wyniku wstępnej modyfikacji nośnika włókienniczego w środowisku plazmy atmosferycznej, w tym wyładowaniami koronowymi [20-22].

Dodatek 3-glicydoksypropyltrimetoksysilanu powoduje również zwiększenie twardości, a jednocześnie elastyczności i ograniczenie skłonności do wykruszania, wytwarzanej na powierzchni włókien powłoki kserożelowej. W rezultacie można uznać, że udział tego prekursora w syntezie zolu pozwala oczekiwać zwiększonej odporności tak wytwarzanych powłok na wykruszanie, a w ostatecznym wyniku uzyskiwaną poprawę trwałości użytkowej - odporności na ścieranie/zużycie - wykończanych nanopowłokowo materiałów włókienniczych.

Istotna, w aspekcie potencjalnych możliwości funkcjonalizacji materiałów włókienniczych metodą zol-żel, jest zdolność syntezowanych nanozoli, przede wszystkim krzemionkowych, ale również na bazie TiO_2 [19] i innych tlenków metali, do napełniania różnego rodzaju - nieorganicznymi lub organicznymi, nanocząstkami funkcjonalnymi. Nanocząstki te mogą być

wprowadzane do nanozoli przez domieszkowanie ich wcześniej przygotowanych dyspersji, albo też wytwarzane na etapie syntezy nanozoli. Ze względu na podstawowy wymóg wysokiego, możliwie monocząstkowego, równomiernego rozproszenia dodawanych nanocząstek funkcjonalnych w zolu, oraz ich dużą skłonność do tworzenia skupisk i agregacji, uzyskiwanie takich dyspersji wymaga stosowania specjalnych procesów [15,23]. Innym sposobem, ale możliwym do zastosowania tylko w określonych przypadkach, jest wytwarzanie nanozolu hybrydowego, uzyskiwanego w wyniku zmieszania dwóch oddzielnie przygotowywanych zoli: tworzącego matrycę zolu krzemionkowego oraz zolu w którym syntezowane są określone nanocząstki funkcjonalne. Przykładem może tu być synteza zolu glinowego, z prekursora izopropoksyglinu, zawierającego bardzo twarde nanocząstki tritlenku glinu - Al_2O_3 . Przez połączenie obu tych zoli w odpowiednich warunkach, uzyskuje się hybrydowy zol krzemionkowy sfunkcjonalizowany nanocząstkami Al_2O_3 , tworzący cienkie powłoki o istotnie zwiększonej funkcji ochronnej materiałów włókienniczych na ścieranie.

W wyniku wytwarzania na powierzchniach włókien, tworzących wykończony wyrób, cienkich powłok, najczęściej krzemionkowych lub na bazie TiO_2 czy - rzadziej - ZnO , sfunkcjonalizowanych poprzez ich domieszkowanie określonymi nanocząstkami, tak wykończone „nanopowłokowo” wyroby mogą uzyskiwać wiele różnych właściwości dodanych, co przedstawiono w Tabeli 1 [8,9,14]. Dobór tych funkcji dodatkowych zależy jest od rodzaju i przeznaczenia użytkowego wykończanych wyrobów włókienniczych oraz oczekiwań ich użytkowników, przy czym wspólną szczególną cechą wykończeń nanopowłokowych jest wielofunkcyjność. Jest ona rezultatem wykorzystywania jednocześnie właściwości ochronnych powłoki kserożelowej, jak i domieszkowanych do tej powłoki, lub syntezowanych w tworzącym ją zolu, różnego rodzaju nanocząstek funkcjonalnych.

Tabela 1. Wybrane przykłady funkcjonalizacji materiałów włókienniczych w wyniku ich wykończenia nanopowłokowego metodą zol-żel [8,9,14]

Lp	Nadawana funkcjonalność	Przykładowe prekursory/addytywy stosowane w syntezie zoli	
		prekursory	addytywy
1.	Zwiększona trwałość użytkowa – odporność na ścieranie oraz tworzenie się pillingu	epoksyalkilotrialkoksylany, np. 3-glicydoksypropyltrimetoksylan, tetraetoksylan, izopropoksyglin,	nanocząstkowy Al_2O_3 ,
2.	Bioaktywność	epoksyalkilotrietoksylany, tetraetoksylan	nanocząstkowy Ag, Cu, AgCu, AgCl, ZnO , organiczne biocydy
3.	Aktywność fotokatalityczna	izopropoksytytan, epoksyalkilotrietoksylany	nanocząstkowy TiO_2 , ZnO
4.	Barierowość w stosunku do promieniowania UV	epoksyalkilotrietoksylany, tetraetoksylan	nanocząstkowy TiO_2 , ZnO , organiczne absorbery UV
5.	Hydrofobowość	alkilotrialkoksylany, hydrofobowe polisiloksany, winyloetoksylan, fenyletoksylan	organiczne.zw.fluorowęglowe

Przykładowo, w przypadku stanowiących ogromną część rynku odzieżowego wyrobów z mieszanek włókien typu PET/CO, wytworzona na powierzchniach obu rodzajów włókien krzemionkowo-glinowa cienka powłoka kserożelowa, jednocześnie chroni włókna bawełnia-

ne przed ścieraniem w trakcie użytkowania, jak i włókna syntetyczne przed tworzeniem pillingu, a dodatkowe wprowadzenie do syntezowanego zolu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ funkcjonalnego addytywu, np. w formie bioaktywnych nanocząstek stopu AgCu, nadaje materiałom włókienniczym właściwości antybakteryjne i antygrzybicze. W wyniku takiego wykończenia uzyskuje się więc trzy nowe właściwości dodane.

Poprzez odpowiednie zwiększanie rodzajów oraz liczby dodawanych do zoli napawających nanocząstek funkcjonalnych istnieje możliwość dalszego zwiększania tej wielofunkcyjności do 4, a nawet 5 funkcji. Możliwe jest jednocześnie uzyskiwanie, poza zwiększoną trwałością użytkową, i bioaktywnością takich właściwości dodanych, jak zdolność do fotokatalitycznego samooczyszczania - degradacji i usuwania organicznych zanieczyszczeń nanoszonych w trakcie użytkowania materiałów włókienniczych oraz barierowość wobec promieniowania UV, a także nadawanie właściwości wodoodporności czy oleofobowości. Oczywiście należy tu zawsze pamiętać o ograniczonej zdolności zoli, a następnie wytwarzanych powłok, do napełniania nanoaddtywami, a także o występujących wzajemnych oddziaływaniach dodawanych nanocząstek, które mogą negatywnie wpływać na poziom jednocześnie uzyskiwanych właściwości dodanych.

W wyniku badań prowadzonych w Instytucie Włókiennictwa oraz w Instytucie Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej Politechniki Wrocławskiej, w ramach realizacji projektu kluczowego POIG 01.03.01-00-004/08 NANOMITEX, „Funkcjonalne nano- i mikromateriały włókiennicze”, opracowano szereg efektywnych technologii wykończeń nanopowłokowych metodą zol-żel materiałów włókienniczych o różnych przeznaczeniach użytkowych, umożliwiających optymalizację ich już posiadanych właściwości użytkowych lub nadawanie im oczekiwanych cech nowych. Powoduje to istotne poszerzenie możliwości ich zastosowań użytkowych i stanowi pozytywną odpowiedź na rosnące wymagania użytkowników.

Ze względu na występujące dla wszystkich rodzajów wyrobów wymaganie uzyskiwania zwiększonej trwałości użytkowej, ustalono, że swojego rodzaju uniwersalnym rozwiązaniem może być zol hybrydowy $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Opracowano sposób wytwarzania efektywnej i charakteryzującej się dobrą adhezją do powierzchni włókien kserożelowej powłoki krzemionkowo-glinowej wytwarzanej z zolu hybrydowego, którego część krzemionkowa jest syntezowana z prekursorów: tetraetoksylsilanu oraz - 3-glicydoksypropyltrimetoksylsilanu, zawierającego aktywne grupy epoksydowe, umożliwiające tworzenie wiązań chemicznych z grupami (-OH) występującymi na powierzchni włókien celulozowych. Część glinowa zolu jest uzyskiwana w wyniku syntezy z prekursora izopropoksyglinu. Sposób otrzymywania takiego zolu jest objęty ochroną patentową [24, 25]. W odniesieniu do stosowanych dodatków funkcjonalnych - nanocząstkowych tlenków metali TiO_2 i ZnO lub metali - Ag, Cu wzgl. ich stopów jak AgCu, podstawowymi wymaganiami są: stopień ich czystości, wielkość i rozrzut wielkości nanocząstek, oraz możliwie monocząstkowe i równomierne ich rozproszenie w zolu hybrydowym. Sposób wytwarzania takich dyspersji jest również objęty ochroną patentową [15, 26, 27].

Należy zwrócić uwagę, że wykończenia cienkopowłokowe metodą zol-żel mają z natury rzeczy charakter wielofunkcyjny, wynikający ze zróżnicowanego oddziaływania wytwarzanej powłoki na właściwości tak wykończanych tekstyliów. Przykładowo, w odniesieniu do tekstyliów z mieszanek włókien typu PET/CEL - uzyskiwane zwiększanie trwałości użytkowej wynika z nadawanej funkcji zwiększonej odporności na ścieranie (1) oraz funkcji ograniczenia lub eliminacji tworzenia się pillingu (2). Funkcje te są z reguły uzupełniane przez właści-

wości dodane, uzyskiwane w wyniku wprowadzania do wytwarzanych powłok odpowiednich nanocząstek aktywnych, przykładowo bioaktywnych, czynnych fotokatalitycznie lub nadających cechy barierowe - nieprzenikalność dla szkodliwego promieniowania UV. Oczywiście konieczny tu jest właściwy dobór rodzajów i ilości nanocząstek funkcjonalnych dodawanych do zoli czy w nich syntezowanych, ponieważ mogą one wzajemnie na siebie niekorzystnie oddziaływać, powodując pogorszenie uzyskiwanych efektów wykończeń. Podobnie, ilości domieszek takich addytywów są ograniczane zdolnością napełniania zolu, a jej przekroczenie powoduje pogorszenie związania dodawanych cząstek w tworzywie matrycy - wytwarzanej powłoce kserożelowej, a w rezultacie trwałości efektu wykończenia.

Wysoką efektywność opracowanych w ramach realizacji projektu kluczowego POIG 01.03.01-00-004/08 NANOMITEX technologii wykończeń cienkopowłokowych metodą zol-żel, najlepiej ilustrują uzyskiwane zmiany właściwości użytkowych tak modyfikowanych materiałów włókienniczych.

1. Wykończenia cienkopowłokowe metodą zol-żel zwiększające trwałość użytkową materiałów włókienniczych

Problematyka zwiększania trwałości użytkowej wyrobów włókienniczych stanowi odwieczny problem włókiennictwa, który próbuje się rozwiązywać na różnej drodze, w tym specjalnych wykończeń. Należy dodać, że w przypadku tekstyliów, ze względu na różnorodność asortymentową oraz różnorodne przeznaczenie, pojęcie trwałości użytkowej wyrobów jest bardzo zróżnicowane i zależne zarówno od warunków i intensywności użytkowania, jak i właściwości samych wyrobów.

Jednym z najbardziej efektywnych sposobów zwiększenia trwałości użytkowej materiałów włókienniczych jest nanoszenie na powierzchnię włókien, trwałych powłok ochronnych, charakteryzujących się wysoką twardością i odpornością na ścieranie, zabezpieczających przed zewnętrznymi oddziaływaniami mechanicznymi wrażliwe na siły ścierające tworzywo włókien. Jest to szczególnie istotne w przypadku „miękkich” włókien celulozowych, zarówno chemicznych, jak i naturalnych, głównie bawełny, a znacznie mniej w przypadku odpornych na ścieranie „twardych” włókien chemicznych z polimerów syntetycznych, najczęściej włókien poliestrowych czy poliamidowych. Należy zaznaczyć, że wyroby włókiennicze z włókien celulozowych, przede wszystkim bawełny oraz mieszanek chemicznych włókien chemicznych syntetycznych z włóknami celulozowymi, w tym przede wszystkim włókien poliestrowych z bawełnianymi (PET/CO), stanowią bardzo znaczący udział wytwarzanych w skali globalnej tekstyliów, zwłaszcza o przeznaczeniach odzieżowych. Wynika to z dobrych właściwości użytkowych tych rodzajów wyrobów, w tym higienicznych oraz wysokiego komfortu ich użytkowania. Jednakże obie te podstawowe grupy wyrobów, ulegają stosunkowo szybkiemu zużyciu. W przypadku materiałów z włókien celulozowych zużycie to powodowane jest przetarciem pojedynczych włókien, a w przypadku materiałów z włókien mieszanych - skłonnością do tworzenia zmechaceń i pillingu [17,18].

Poprawę właściwości użytkowych uzyskano poprzez wytworzenie na powierzchni włókien cienkiej powłoki kserożelowej metodą zol-żel. Powłokę tę uzyskano w wyniku naniesienia na powierzchnię włókien, opracowanego w ramach projektu kluczowego NANOMITEX, hybrydowego zolu Al_2O_3/SiO_2 zsyntezowanego na bazie dwóch prekursorów: izopropoksyglinu i 3-glicydoksypropyltrimetoksylsilanu. Hybrydowy zol Al_2O_3/SiO_2 w wyniku następczych procesów suszenia i sieciowania tworzy na powierzchni włókien twardą, nie wykruszającą

się, przezroczystą i bezbarwną cienką powłokę kserożelową. Przeprowadzone zgodnie z normą PN-EN ISO 12947-2:2000/AC:2006, badania odporności na ścieranie wykazały, że zarówno tkanina z włókien bawełnianych (CO) jak i tkanina z mieszanki włókien poliestrowych i bawełnianych (PET/CO 67/33) z wytworzoną na ich powierzchni powłoką kserożelową charakteryzowały się zwiększoną odpornością na ścieranie [17, 24, 28]. W przypadku tkaniny PET/CO wzrost odporności na ścieranie wynikał przede wszystkim ze zwiększenia odporności na ścieranie wrażliwych włókien bawełnianych, których zawartość w badanej tkaninie wynosiła 33%, natomiast w stosunkowo niewielkim stopniu odnosi się do wytrzymałych i bardziej odpornych na ścieranie włókien poliestrowych występujących w badanej tkaninie w przeważającym udziale wynoszącym 67%. Wytworzona powłoka kserożelowa wykazuje bardzo dobrą adhezję do powierzchni włókien, co potwierdziło zachowanie przez tak wykończone tkaniny zwiększonej odporności na ścieranie po procesie konserwacji przeprowadzonym zgodnie z normą PN-EN ISO 6330:2002, procedura 5A (40°C) (Tabela 2) [29].

Tabela 2. Wyniki badań odporności na ścieranie wg testu Martindale'a dla tkaniny CO i tkaniny PET/CO 67/33

Rodzaj tkaniny	Liczba cykli ścierania			
	Bez powłoki kserożelowej	Z powłoką kserożelową	Z powłoką kserożelową, po 1x praniu użytkowym	Z powłoką kserożelową, po 5 x praniu użytkowym
CO	20.000	100.000	100.000	100.000
PET/CO 67/33	40.000	47.000	50.000	51.000

Wykończenie cienkopowłokowe tkaniny PET/CO 67/33 metodą zol-żel pozwoliło na zwiększenie jej trwałości użytkowej nie tylko poprzez wzrost jej odporności na ścieranie, ale również odporności na tworzenie się pillingu. Tkanina PET/CO 67/33 z wytworzoną na powierzchni włókien powłoką kserożelową, po badaniu wykonanym zgodnie z normą PN-EN ISO 12945-2:2002, pozostała bez śladów zmechacenia czy „kulek pillingu”, wykazując w ten sposób najwyższy, 5 stopień odporności na tworzenie się pillingu [30].

2. Bioaktywne i zwiększające trwałość użytkową cienkopowłokowe wykończenia tkaniny PET/CO metodą zol-żel

Możliwość modyfikowania (domieszkowania) hybrydowego zolu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ nanocząstkami pozwoliła na opracowanie technologii wielofunkcyjnego nanopowłokowego wykończenia tkaniny PET/CO 67/33. Tkanina ta w wyniku przeprowadzonego procesu funkcjonalizacji wykazywała oprócz zwiększonej trwałości użytkowej, właściwości bioaktywne.

Warunkiem koniecznym uzyskania oczekiwanych właściwości bioaktywnych tkaniny PET/CO 67/33 było uzyskanie równomiernego, możliwie monocząstkowego rozproszenia cząstek AgCu w hybrydowym zolu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, co wymagało opracowania metody ich dyspergowania i przygotowania zolowej kąpieli napawającej [15, 23, 26].

W wyniku wykończenia, na powierzchni obu rodzajów włókien: bawełny i poliestru, wytwarzana jest bardzo cienka, o grubości ok. 150 nm, bioaktywna powłoka kserożelowa, nadająca wyrobom jednocześnie trzy właściwości dodane: zwiększoną odporność na ścieranie, eliminację tworzenia się pillingu oraz właściwości bioaktywne w stosunku do bakterii i grzybów. Uzyskany poziom bioaktywności, określano metodą ilościową wg zmodyfikowanej normy AATCC 100 [31]. Dla tkaniny PET/CO 67/33 z wytworzoną na powierzchni włókien powłoką

ką kserożelową zawierającą AgCu w ilości 1135 ppm Ag i 15 ppm Cu uzyskano redukcję bakterii w zakresie 81-98%, a grzybów w zakresie 87-99% (Tabela 3) [17].

Tabela 3. Bioaktywność tkanin PET/CO 67/33 wykończonych nanopowłokowo [17]

Tkanina	Redukcja bakterii [%]			Redukcja grzybów [%]		
	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Klebsiella pneumoniae</i>	<i>Candida albicans</i>	<i>Aspergillus niger</i>	<i>Trichophyton mentagrophytes</i>
PET/CO + Al ₂ O ₃ /SiO ₂ + Ag/Cu	90	81	98	92	87	99

Tkaniny PET/CO 67/33 z bioaktywną powłoką kserożelową charakteryzują się również zwiększoną odpornością na ścieranie. Przeprowadzone badania znormalizowaną metodą wg testu Martindale’a [28] wykazały 30% wzrost tej odporności w stosunku do analogicznej tkaniny bez wykończenia nanopowłokowego.

Dodatek nanocząstek AgCu w ilości zapewniającej uzyskanie oczekiwanych właściwości bioaktywnych nie powoduje pogorszenia właściwości użytkowych tak modyfikowanej tkaniny PET/CO.

3. Cienkopowłokowe wielofunkcyjne wykończenie tkanin PET/CO 80/20 zwiększające ich trwałość użytkową oraz nadające właściwości samooczyszczania fotokatalitycznego i barierowości wobec promieniowania UV.

Opracowana technologia umożliwia nadawanie tkaninom z mieszanki włókien PET/CO 80/20 4-ech właściwości dodanych: zwiększonej trwałości użytkowej - zwiększonej odporności na ścieranie oraz wyeliminowanie skłonności do tworzenia się pillingu, a jednocześnie właściwości samooczyszczania fotokatalitycznego i barierowości wobec promieniowania UV. Właściwości te uzyskano w wyniku wytworzenia na powierzchni włókien cienkiej powłoki kserożelowej zawierającej nanocząstkowy ditlenek tytanu TiO₂ (mieszanina anatazu i rutylu). W rezultacie uzyskano tkaniny o niezmienionym w stosunku do stanu wyjściowego „włókienniczym” wyglądzie i chwycie, charakteryzujące się odpornością na ścieranie zwiększoną o 20% w stosunku do analogicznej tkaniny bez wykończenia powłokowego oraz całkowitą eliminacją pillingu, a jednocześnie dobrą zdolnością samooczyszczania fotokatalitycznego i bardzo wysoką barierowością wobec promieniowania UV. Zdolność oczyszczania fotokatalitycznego tkanin PET/CO 80/20 z wykończeniem cienkopowłokowym metodą zol-żel oceniono metodą kolorymetryczną polegającą na pomiarze zmiany barwy prób tkanin zabarwionych błękitem metylenowym pod wpływem promieniowania UV [23]. Maksymalny czas naświetlania ustalono na 112 godzin, wykonując pomiary prób w odstępach co 10 godzin. W przypadku tkaniny PET/CO 80/20 bez wykończenia cienkopowłokowego, po 112 godzinach naświetlania promieniowaniem UV nastąpiło tylko nieznaczne odbarwienie badanej próbki. Stopień rozkładu barwnika wyznaczony jako różnica barwy $\Delta E \approx 4$, natomiast tkanina z wytworzoną cienką powłoką kserożelową, zawierającą 1% TiO₂ wykazała dużą różnicę barwy ($\Delta E \approx 8,7$). Przedstawione wartości ΔE w porównaniu z szarą skalą odpowiadają zmianie odcienia barwy na poziomie 4 oraz 2 [33]. Występujące nieznaczne odbarwienie po naświetlaniu próbki tkaniny bez modyfikującego wykończenia powłokowego należy przypisać fotokatalitycznemu działaniu, zawartych we włóknie poliestrowym, niewielkich ilości TiO₂, stosowanego jako środek matujący.

TiO₂ zastosowany jako modyfikator w procesie funkcjonalizacji cienkopowłokowych tkanin PET/CO 80/20 oprócz właściwości samooczyszczania fotokatalitycznego, nadawał im również właściwości ochronne przed działaniem promieniowania UV. Wyznaczony dla nich, zgodnie z normą PN-EN 13758-1:2007 [34], współczynnik barierowości UPF wielokrotnie przekraczał wartość 50 (UPF>>50+), stanowiącą o ich bardzo dobrych właściwościach barierowych wobec promieniowania UV [23, 27]. Podczas, gdy dla tkaniny PET/CO 80/20 bez wykończenia cienkopowłokowego, współczynnik barierowości UPF ≈ 40.

4. Cienkopowłokowe wielofunkcyjne wykończenie tkanin PET/CO 67/33 zwiększające ich trwałość użytkową oraz nadające właściwości bioaktywności, samooczyszczania fotokatalitycznego i barierowości wobec promieniowania UV.

Jak wykazały wyniki naszych badań, możliwe jest dalsze zwiększenie wielofunkcyjności przedstawionego w p. 3. wykończenia cienkopowłokowego przez dodanie funkcji bioaktywności [23]. Wymaga to wprowadzenia do hybrydowego zolu Al₂O₃/SiO₂ odpowiedniego dodatku bioaktywnych nanocząstek funkcjonalnych np. stopu AgCu. Konieczne było jednak ustalenie wielkości tego dodatku, ze względu na możliwe obniżenie trwałości użytkowej wykończenia, powodowanej ewentualnym przekroczeniem zdolności napęnlania wytwarzanej na powierzchniach włókien cienkopowłokowej powłoki kserożelowej.

Wytworzona na powierzchniach włókien cienka powłoka kserożelowa powoduje wzrost odporności na ścieranie tak wykończonych tkanin. Jednakże, ze względu na bardzo małą grubość wytwarzanych powłok, dodatek funkcjonalnych nanocząstek może przyczynić się do pogorszenia ich właściwości ochronnych. Nanocząstki, zawarte w wytworzonej powłoce kserożelowej znacznie zwiększają jej szorstkość, a jednocześnie stanowią dodatkowy element ścierający, który w czasie procesu ścierania może uszkadzać powierzchnie włókien. Z tych względów istotne znaczenie ma ograniczenie wielkości domieszek nanocząstek funkcjonalnych do zolu do poziomu nie powodującego pogorszenia właściwości wytrzymałościowych wytwarzanych powłok kserożelowych, a jednocześnie zapewniającego uzyskiwanie przez wykończone tekstylia oczekiwanej wielofunkcyjności [23,27].

Przeprowadzone badania wykazały, że domieszkowanie hybrydowego zolu Al₂O₃/SiO₂ nanocząstkami funkcjonalnymi AgCu i TiO₂ odpowiednio w ilości 0,2% i 1% wag. nie powoduje pogorszenia właściwości wytrzymałościowych wytworzonej powłoki kserożelowej. Jednocześnie stwierdzono, że wielkość tych domieszek zapewnia oczekiwany wysoki poziom pozostałych właściwości dodanych wykończonych nanopowłokowo tkanin PET/CO 67/33: bioaktywności w stosunku do bakterii i grzybów (Tabela 4), samooczyszczania fotokatalitycznego ($\Delta E \approx 11,6$) i barierowości wobec promieniowania UV (UPF>>50+).

Tabela 4. Właściwości bioaktywne tkaniny PET/CO 67/33 po wykończeniu nanopowłokowym zolem hybrydowym Al₂O₃/SiO₂ modyfikowanym dodatkiem nanocząstek AgCu oraz TiO₂ [23]

Tkanina	Redukcja bakterii (%)		Redukcja grzybów (%)	
	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Candida albicans</i>	<i>Aspergillus niger</i>
PET/CO + Al ₂ O ₃ /SiO ₂ + AgCu	90	81	92	87
PET/CO + Al ₂ O ₃ /SiO ₂ + AgCu + TiO ₂	92	83	93	87

Podsumowując, przedstawione przykłady wykończenia cienkopowłokowego materiałów włókienniczych metodą zol-żel, w oparciu o opracowane technologie umożliwiają nadawanie tekstyliom zoptymalizowanych lub nowych właściwości użytkowych i stanowią potencjalną ofertę dla przemysłu włókienniczego i sektorów z nim powiązanych.

Badania wykonano w ramach projektu kluczowego - POIG.01.03.01-00-004/08 „Funkcjonalne nano- i mikromateriały włókiennicze” - NANOMITEX, współfinansowanego przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego oraz Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka 2007-2013, Priorytet 1 Badania i rozwój nowoczesnych technologii, Działanie 1.3 Wsparcie projektów B+R na rzecz przedsiębiorców, realizowanych przez jednostki naukowe, Poddziałanie 1.3.1 Projekty rozwojowe.

Artykuł recenzowany

Literatura

1. Brinker C. J., Scherer G.: *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, Boston, 1990.
2. Böttcher H.: *Bioactive Sol-Gel Coatings*. J. Prakt. Chem., 2000, 342, No.5, 427-436.
3. Dastjerdi R., Montazer M., Shahsavan S.: *A novel technique for producing durable multifunctional textiles using nanocomposite coating*. Colloids Surf., B., 2010, 81, 32-41.
4. Jasiorski M., Bakardijeva S., Doroszkiewicz W., Brzeziński S., Malinowska G., Marcinkowska D., Ornat M., Stręk W., Maruszewski K.: *Properties and applications of silica submicron powders with surface Ag nanoclusters*. Materials Science-Poland., 2004, Vol.22., No.2, 137-144.
5. Brzeziński S., Jasiorski M., Maruszewski K., Ornat M., Malinowska G., Karbownik I., Borak B.: *Bacteriostatic textile-polymeric coat materials modified with nanoparticles*. POLIMERY 2007, Vol.LII, nr 5, 362-366.
6. Jasiorski M., Leszkiewicz A., Brzeziński S., Bugla-Płoskońska G., Malinowska G., Borak B., Karbownik I., Baszczuk A., Stręk W., Doroszkiewicz W.: *Textiles with silver silica spheres: its antimicrobial activity against Escherichia coli and Staphylococcus aureus*. J.Sol-Gel Sci.Technol., 2009, 51, 330-334.
7. Brzeziński S., Malinowska G., Kowalczyk D., Kaleta A., Borak B., Jasiorski M., Dąbek K., Baszczuk A., Tracz A.: *Antibacterial and fungicidal coating of textile-polymeric materials filled with bioactive nano- and submikro-particles*. Fibres & Textiles in Eastern Europe, 2012, 1(90), 70-77.
8. Multi-author work, Edit. Wei, Q.: *Surface Modification of Textiles. Chapter 9.: Textor, T. Modification of textile surfaces using the sol-gel technique*. Woodhead Publishing Ltd. Oxford-Cambridge-New Delhi, 2009, 185-213.
9. Mahltig B., Haufe H., Böttcher H.: *Functionalisation of textiles by inorganic sol-gel coatings*. J. Mater. Chem., 2005, 15, 4385-4398.
10. Textor T., Bahners T., Schollmeyer E.: *Surface Modification of Textile Fabrics by Coatings Based on the Sol-Gel Process*. Melliand Textilberichte International, 1999, 80: E229.
11. Veronovski N., Hribernik S., Smole M.S.: *Functional coatings of textiles based on TiO₂ and SiO₂ nanoparticles*. Tekstilec, 2008, 51(10-12), 300-318.

12. Liu J., Berg J.C.: *An aqueous sol-gel route to prepare organic-inorganic hybrid materials*. J. Mater. Chem., 2007, 17, 4430-4435.
13. Textor T., Bahners T., Schollmeyer E.: *Modern Approaches for Intelligent Surface Modification*. J. of Industrial Textiles, 2003, 32, 279-289.
14. Textor T., Mahltig B.: *Nanosols and Textiles. Chapter 1-3.*, World Scientific Publishing Ltd. - New Jersey-London-Singapore-Beijing-Shanghai- Hong Kong-Taipei-Chennai, 2008, 1-65.
15. Kowalczyk D., Brzeziński S., Kamińska I.: *Multifunctional bioactive and improving the performance durability nanocoatings for finishing PET/CO woven fabrics by the sol-gel method*. J. Alloys Compd., 2015, 649, 387-393.
16. Radetić M.: *Functionalization of textile materials with TiO₂ nanoparticles*. J. Photochem. Photobiol. C, 2013, 16, 62-76.
17. Brzeziński S., Kowalczyk D., Borak B., Jasierski M., Tracz A.: *Applying the sol-gel method to the deposition of nanocoats on textiles to improve their abrasion resistance*. J. Appl. Polym. Sci., 2012, 125, 3058-3067.
18. Brzeziński S., Kowalczyk D., Borak B., Jasierski M., Tracz A.: *Nanocoat Finishing of Polyester/ Cotton Fabrics by the Sol-Gel Method to Improve their Wear Resistnce*. Fibres&Textiles in Eastern Europe, 2011, Vol. 19, No. 6(89), 83-88.
19. Costa A.L., Ortelli S., Blosi M., Albonetti S., Vaccari A. Dondi M.: *TiO₂ based photocatalytic coatings: From nanostructure to functional properties*. Chem. Eng. J., 2013, 225, 880-886.
20. Brzeziński S., Żenkiewicz M., Połowiński S., Kowalczyk D., Karbownik I., Lutomirski S., Malinowska G.: *Zastosowanie wyładowań koronowych do modyfikowania warstwy wierzchniej włókienniczych materiałów poliestrowych*. POLIMERY, 2009, tom LIV, nr 7-8, 552-558.
21. Brzeziński S., Połowiński S., Żenkiewicz M., Kowalczyk D., Malinowska G., Lutomirski S.: *Optimalizacja właściwości użytkowych wyrobów z włókien syntetycznych w wyniku ich modyfikacji wyładowaniami koronowymi*. Przegląd Włókienniczy. Włókno-Odzież-Skóra. Vol.LVIII. 2009. – cz.I nr 9, str. 36-40, cz.II nr 10 str.29-31, cz.III. nr 11 str. 31-33.
22. Kowalczyk D., Kamińska I.: *Effect of corona discharge on the stability of the adhesion of thin silicone-organic coating to polyamide fiber surface made by the sol-gel method*. J. Coat. Technol. Res., DOI 10.1007/s11998-016-9899-9.
23. Kowalczyk D., Brzeziński S., Kamińska I.: *Multifunctional nanocoating finishing of polyester/cotton woven fabric by the sol-gel method*. Textile Research Journal, 2017, DOI:10.1177/0040517517693979.
24. Brzeziński S., Kowalczyk D., Malinowska G., Kaleta A., Jasierski M., Borak B., Baszczuk A.: Patent U.P. R.P. nr 222260 *Sposób produkcji materiału włókienniczego o zwiększonej trwałości użytkowej*.
25. Brzeziński S., Kowalczyk D., Malinowska G., Kaleta A., Jasierski M., Borak B., Baszczuk A.: Patent U.P. R.P. nr 226136 *Sposób produkcji materiałów włókienniczych o właściwościach hydrofobowych i zwiększonej trwałości użytkowej*.
26. Brzeziński S., Kowalczyk D., Malinowska G., Kaleta A., Jasierski M., Borak B., Baszczuk A.: Patent U.P. R.P. nr 226137 *Sposób produkcji materiałów włókienniczych o właściwościach bioaktywnych i zwiększonej trwałości użytkowej*.

27. Brzeziński S., Kowalczyk., Malinowska G., Kaleta A., Jasiorski M., Borak B., Baszczuk A.: Patent U.P. R.P. nr 226123 *Sposób produkcji wielofunkcyjnych wyrobów włókienniczych*.
28. Norma PN-EN-ISO 12947-2:2000/AC:2006. Tekstylnia. Wyznaczanie odporności płaskich wyrobów na ścieranie metodą Martindale'a. Wyznaczanie zniszczenia próbki.
29. Norma PN-EN ISO 6330:2002. Tekstylnia. Metody prania domowego i suszenia stosowane do badania płaskiego wyrobu włókienniczego
30. Norma PN-EN ISO 12945-2:2002. Tekstylnia. Wyznaczenie skłonności powierzchni płaskiego wyrobu do mechacenia i pillingu. Część 2. Zmodyfikowana metoda Martindale'a.
31. Test Method AATCC 100. Antibacterial Finishes on Textile Materials: Assessment of.
32. Norma PN-EN 20105-A02:1996. Tekstylnia. Badania odporności wybarwień. Szara skala do oceny zmiany barwy.
33. Norma PN-EN 13758-1:2007. Tekstylnia. Właściwości ochronne przed działaniem promieniowania UV. Część 1. Metoda badania płaskich wyrobów włókienniczych.

REACH. Nowe wyzwania po 31 maja 2018 roku

REACH. New Challenges Beyond 31st of May 2018

Michał Andrijewski

Beata Pęczkowska

Biuro ds. Substancji Chemicznych



www.chemikalia.gov.pl

REACH

Nowe wyzwania po 31 maja 2018

dr Michał Andrijewski
dr inż. Beata Pęczkowska

© BIURO DS. SUBSTANCJI CHEMICZNYCH



www.chemikalia.gov.pl

Substancje w wyrobach (włókienniczych)

Obowiązki wynikające z rozporządzenia REACH (art.7(1))

- **Rejestracja substancji zawartych w wyrobach**
 - Każdy wytwórca lub importer wyrobów przedkłada Agencji dokumenty rejestracyjne każdej substancji zawartej w tych wyrobach, jeżeli
 - Zamierzone jest uwolnienie substancji podczas normalnych lub racjonalnie przewidywalnych warunków stosowania
 - i
 - substancja jest obecna w tych wyrobach w ilości stanowiącej łącznie >1 tonę rocznie na wytwórcę lub importera
 - rocznie: odnosi się do roku kalendarzowego. W przypadku substancji wprowadzonych, które zostały przywiezione lub wytworzone w ciągu co najmniej trzech kolejnych lat, ilości roczne obliczane są na podstawie średniej wielkości produkcji lub importu z poprzedzających trzech lat kalendarzowych
 - Należy zsumować ilość substancji uwalnianej w przypadku importu/produkcji kilku różnych wyrobów zawierających tę samą substancję.
- Substancja nie musi być rejestrowana jeśli została już zarejestrowana przez innego uczestnika w łańcuchu dostaw

© BIURO DS. SUBSTANCJI CHEMICZNYCH

Substancje w wyrobach (włókienniczych) Obowiązki wynikające z rozporządzenia REACH (art.7(2))

- **zgłaszanie substancji** zawartych w wyrobach
 - Każdy wytwórca/importer wyrobów zawierających substancje z listy kandydackiej przekazuje Agencji informacje zgodne z ust. 4 artykułu 7 REACH, jeżeli:
 - substancja jest obecna w tych wyrobach w ilości stanowiącej łącznie ponad 1 tonę rocznie na wytwórcę lub importera
 - i
 - substancja ta obecna jest w tych wyrobach w stężeniu wyższym niż 0,1 % wag.
 - zgłoszenie musi być przekazane nie później niż w ciągu 6 miesięcy po włączeniu substancji do listy kandydackiej
 - Zgłoszenie nie jest wymagane w sytuacji, gdy
 - Wytwórca/importer może wykluczyć narażenie ludzi lub środowiska podczas normalnych lub racjonalnie przewidywalnych warunków stosowania, w tym usuwania. W takich przypadkach wytwórca lub importer dostarcza odbiorcy wyrobu stosowne instrukcje (art. 7(3)).
 - substancja została już zarejestrowana dla danego zastosowania (art. 7(6))

Substancje w wyrobach (włókienniczych) Obowiązki wynikające z rozporządzenia REACH (art.7)

- Wartość graniczna 0,1% ma zastosowanie do całego wyrobu, nie do jego poszczególnych części
- Substancje będące składnikami wyrobu importowanego nie podlegają procesowi zezwoleń

Substancje w wyrobach (włókienniczych) Obowiązki wynikające z rozporządzenia REACH (art.33)

- **Obowiązek przekazywania informacji o substancjach SVHC zawartych w wyrobach**
 - Każdy dostawca (z terytorium UE lub EOG) wyrobów zawierających substancje z listy kandydackiej (SVHC) w stężeniu $>0,1\%$ wag.
 - musi przekazać odbiorcom (profesjonalnym) wyrobu wystarczające informacje (którymi dysponuje) lub udostępnić je bezpłatnie przy pierwszej dostawie wyrobu. Informacje te powinny zawierać instrukcje pozwalające na bezpieczne stosowanie wyrobu, a przynajmniej nazwę tej substancji.
 - W przypadku żądania konsumenta odpowiednie informacje przekazywane są bezpłatnie w terminie 45 dni od otrzymania żądania.

Substancje w wyrobach (włókienniczych) Obowiązki wynikające z rozporządzenia REACH (art.33)

- Wytwórca/importer nie może być wyłączony z obowiązku przekazywania informacji o substancjach zawartych w wyrobach:
 - na mocy art. 7(3) tj. nawet jeśli może on wykluczyć narażenie ludzi lub środowiska podczas normalnych lub racjonalnie przewidywalnych warunków stosowania, w tym usuwania.
 - na mocy art. 7(6) tj. gdy substancja została już zarejestrowana dla danego zastosowania
- Nie ma ograniczenia wynikającego z tonażu substancji dla tego obowiązku
- Obowiązek ten ma zastosowanie od daty zamieszczenia substancji na liście kandydackiej
- Obowiązek ten ma zastosowanie również do wyrobów, które były importowane przed włączeniem substancji (zawartej w tym wyrobie) do listy kandydackiej, ale dostarczone po włączeniu substancji do listy

Wymagania odnoszące się do kart charakterystyki (art.31 REACH)

www.chemikalia.gov.pl

- Nie ma wymogu sporządzania karty charakterystyki dla wyrobu
- Część informacji potrzebnych do wypełnienia obowiązku zgłoszenia do Agencji substancji uwalnianych z wyrobów (art. 7(2)) oraz przekazywania informacji o substancjach SVHC zawartych w wyrobach (art.33) mogą pochodzić z karty charakterystyki sporządzonej dla substancji lub mieszaniny stosowanej do produkcji wyrobu
- Importerzy wyrobów nie mogą liczyć na otrzymanie kart charakterystyki (zgodnych z wymaganiami art.31 REACH) w związku z czym muszą aktywnie uczestniczyć w uzyskiwaniu/żądaniu od dostawcy informacji dotyczących ilości substancji SVHC zawartych w wyrobie lub deklaracji o nieobecności SVHC w wyrobie.

Substancje SVHC stosowane w przemyśle włókienniczym

www.chemikalia.gov.pl

Substancja	Zastosowanie w produktach włókienniczych
chromian sodu, potasu, amonu,	procesy barwienia włókien
Lead chromate (Chromian ołowiu), Czerwony chromian molibdenian siarczan ołowiu (barwnik czerwony C.I. 104), Żółty sulfochromian ołowiu (barwnik żółty C.I. 34)	do produkcji pigmentów barwników
Aluminosilicate Refractory Ceramic Fibres (RCF) - glinokrzemianowe ogniotrwałe włókna ceramiczne	tekstylia do zastosowań technicznych wykorzystywane jako materiały izolacyjne stosowane w wysokich temperaturach
Zirconia Aluminosilicate, Refractory Ceramic Fibres (RCF) - Cyrkoniowe glinokrzemianowe ogniotrwałe włókna ceramiczne	
akrylamid	procesy wykończeniowe
Trichloroethylene	rozpuszczalnik stosowany do czyszczenia tekstyliów, odklejania włókien

Substancje SVHC stosowane w przemyśle włókienniczym cd

www.chemikalia.gov.pl

Substancja	Zastosowanie w produktach włókienniczych
Bis (2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) (Ftalan bis(2-etyloheksylu))	składnik past do druku
Dibutyl phthalate (DBP) (Ftalan dibutyli)	powlekanie
Benzyli butyl phthalate (BBP) (Ftalan benzylu-butyli)	powlekanie PVC
Kwas bomy, tetraboran sodu	dodatek do włókien szklanych, środek zmniejszający palność, środek ochronny (dezynfekujący)
Hexabromocyclododecane (HBCDD) (Heksabromocyklododekan)	substancja niepalniająca
Alkanes, C ₁₀₋₁₃ , chloro (Alkany, C ₁₀₋₁₃ , chloro; Chlorowane parafiny, C ₁₀₋₁₃) - SCCP	substancja niepalniająca, składnik dyspersji polimerowych stosowanych do powlekania spodniej strony tekstyliów w celu nadania jej wodoodporności,
tris(2-chloroethyl)phosphate (Fosforan(V) tris(2-chloroetyli);	substancja niepalniająca

BIURO DO SPRAW SUBSTANCJI CHEMICZNYCH

Ograniczenia - tytuł VIII REACH

www.chemikalia.gov.pl

- Substancje zawarte w wyrobach importowanych mogą podlegać ograniczeniom wprowadzania do obrotu.
- Importerzy wyrobów muszą stosować warunki zawarte w załączniku XVII REACH (tj. liście *ograniczeń dotyczących produkcji, wprowadzania do obrotu i stosowania niektórych niebezpiecznych substancji, mieszanin i wyrobów*)

BIURO DO SPRAW SUBSTANCJI CHEMICZNYCH

Załącznik XVII – substancje ograniczone w wyrobach włókienniczych

www.chemikalia.gov.pl

substancja	Warunki ograniczenia
Fosforan tris(2,3-dibromopropylu)	Nie jest stosowany w wyrobach włókienniczych, takich jak odzież, bielizna oraz pościel, które są przeznaczone do kontaktu ze skórą
Fosfinotlenek tris(azirynidylu)	
Polibromobifenyle; Polibromowane bifenyle (PBB)	
Związki rtęci	Nie są wprowadzone do obrotu lub stosowane jako substancje lub w mieszaninach, jeżeli przeznaczone do impregnowania wysoko odpornych przemysłowych wyrobów włókienniczych i przędzy przeznaczonej do ich wytwarzania
kadm	Nie jest stosowany do utrwalania impregnatów, powłok PVC materiałów tekstylnych
barwniki azowe	Nie są wprowadzone do obrotu lub stosowane jako substancje lub w mieszaninach $>0,1\%$ w przypadku gdy są one stosowane do barwienia wyrobów włókienniczych i skórzanych.

Załącznik XVII – substancje ograniczone w wyrobach włókienniczych cd

www.chemikalia.gov.pl

substancja	Warunki ograniczenia
Pentachlorofenol oraz jego sole i estry	Nie mogą być stosowane w stężeniach $\geq 0,1\%$ masowego, w substancjach lub preparatach wprowadzanych do obrotu stosowanych w impregnowaniu włókien i wysoko odpornych wyrobów włókienniczych
Polichlorowane trifenyle (PCT)	Nie mogą być stosowane
Sulfoniary perfluorooktanu (PFOS)	Nie są wprowadzane do obrotu w wyrobach włókienniczych bądź innych materiałach powlekanych, jeżeli zawartość PFOS jest równa lub większa niż $1 \mu\text{g}/\text{m}^2$ powlekanego materiału
Nonylofenol, Oksyetylenowany nonylofenol	Nie jest wprowadzany do obrotu ani stosowany jako substancja lub w mieszaninach w stężeniach równych lub większych niż $0,1\%$ masowo w procesach przetwarzania wyrobów włókienniczych (z wyjątkiem przetwarzania bez odprowadzania do ścieków)

Rejestracja REACH w 2018 r.

www.chemikalia.gov.pl

- ostateczny termin rejestracji (wszystkich!) substancji produkowanych lub importowanych w ilościach co najmniej jednej tony i mniej niż 100 ton rocznie upływa w dniu **31 maja 2018 r.**
 - rejestracja nie dotyczy wyrobów i mieszanin, jednak substancje stosowane do produkcji surowców (mieszanin) stosowanych w przemyśle włókienniczym oraz wyrobów włókienniczych muszą być zarejestrowane jeśli zostały wyprodukowane/ importowane po 31 maja 2018 w ilości $\geq 1t$ /rocznie (na producenta/importera)

Informacje przedkładane dla celów ogólnej rejestracji (art.10 REACH)

www.chemikalia.gov.pl

1. Informacje dotyczące substancji (identyfikacja substancji)
2. Właściwości fizyczne i chemiczne
3. Wpływ na środowisko
4. Wpływ na zdrowie ludzkie
5. Zastosowania i warunki stosowania substancji

Informacje powyższe przedkładane są formie

- dokumentacji technicznej
- raportu bezpieczeństwa chemicznego dla substancji wytwarzanych/importowanych w ilości $\geq 10 t$ /rocznie

Informacje przedkładane dla celów ogólnej rejestracji (art.10 REACH)

www.chemikalia.gov.pl

Informacje wymagane - zawsze

- Identyfikacja substancji
 - dane spektralne i inne informacje analityczne
- Nazwa substancji
 - Numer CAS, numer WE
- Informacje dotyczące produkcji, zastosowania i narażenia
 - Wszystkie zastosowania w cyklu życiowym substancji od produkcji do utylizacji
- Informacje o właściwościach fizycznych i chemicznych
- Klasyfikacja i oznakowanie



© BIURO DO SPRAW SUBSTANCJI CHEMICZNYCH

Informacje przedkładane dla celów ogólnej rejestracji (art.10 REACH)

www.chemikalia.gov.pl

Informacje wymagane - 1-100t/r

- Informacje o właściwościach **fizycznych i chemicznych**

1-100 t/r

- temperatura topnienia/krzepnięcia
- temperatura wrzenia
- gęstość względna
- prężność par
- napięcie powierzchniowe,
- rozpuszczalność w wodzie,
- współczynnik podziału n-oktanol/woda,
- temperatura zapłonu,
- palność,
- właściwości wybuchowe,
- temperatura samozapłonu,
- właściwości utleniające,
- granulometria

© BIURO DO SPRAW SUBSTANCJI CHEMICZNYCH

Informacje przedkładane dla celów ogólnej rejestracji (art.10 REACH)

www.chemikalia.gov.pl

Informacje wymagane - 1-100t/r

- Wymagania dotyczące losów w środowisku i właściwości ekotoksykologicznych

1-10 t/r

- łatwe uleganie biodegradacji
- badanie toksyczności krótkookresowej na bezkręgowcach wodnych
- badanie toksyczności na roślinach wodnych

10-100 t/r

- hydroliza jako funkcja pH
- test przesiewowy adsorpcji/desorpcji
- badanie toksyczności krótkookresowej na rybach
- toksyczność drobnoustrojów osadu czynnego (toksyczność dla oczyszczalni ścieków)

Informacje przedkładane dla celów ogólnej rejestracji (art.10 REACH)

www.chemikalia.gov.pl

Informacje wymagane - 1-100t/r

- Wymagania dotyczące właściwości związanych z oddziaływaniem na zdrowie ludzi

1-10 t/r

- toksyczność ostra: narażenie przez drogi pokarmowe
- działanie żrące/drażniące na skórę
- poważne uszkodzenie oczu/działanie drażniące na oczy
- działanie uczulające na skórę

10-100 t/r

- mutagenność *in vitro*
- mutagenność *in vivo*
- Toksyczność ostra: narażenie przez drogi oddechowe
- Toksyczność ostra: narażenie przez skórę
- toksyczność dla dawki powtarzanej
- przesiewowe badanie szkodliwego działania na rozrodczość/rozwój

Wpływ REACH na przemysł

www.chemikalia.gov.pl

- **Brak rejestracji = brak obrotu**
 - po 31 maja 2018 nie wolno będzie wprowadzać do obrotu w UE i EOG niezarejestrowanych substancji produkowanych/importowanych w ilości co najmniej 1t/r, co może skutkować wyeliminowaniem z rynku surowców lub wyrobów wytwarzanych z udziałem tych substancji

Wpływ REACH na przemysł

www.chemikalia.gov.pl

- Kary
 - Projektowana jest zmiana ustawy o substancjach chemicznych i ich mieszaninach w której zaproponowano:
 - kare grzywny w wysokości 200 000 zł, dla producentów i wprowadzających do obrotu substancję w jej postaci własnej, jako składnik mieszaniny lub w wyrobie bez dokonania wymaganej rejestracji (zgodnej z art. 5 rozp. REACH)
 - kare grzywny dla rejestrujących, którzy nie dopełniają obowiązku (zgodnie art. 22 ust. 1, 2 i 4 rozp. REACH) wprowadzenia do dokumentów rejestracyjnych wymaganych nowych informacji i nie przedkłada ich Agencji lub nie dokonuje wymaganej aktualizacji dokumentów rejestracyjnych

Wpływ REACH na przemysł

Zezwolenia

- Substancje zarejestrowane mogą podlegać procedurze zezwoleń REACH
- Uzyskanie zezwolenia na produkcje/import/stosowanie wymagane jest dla substancji wymienionych w załączniku XIV REACH
 - Do załącznika XIV REACH włączane są (systematycznie - co najmniej co 2 lata) substancje wymienione na liście kandydackiej
 - Pierwszeństw włączenia do zał. XIV mają substancje, które:
 - a) mają właściwości PBT lub vPvB; lub
 - b) mają rozpowszechnione zastosowanie; lub
 - c) są stosowane w dużych ilościach

Wpływ REACH na przemysł

Zezwolenia

- W załączniku XIV dla każdej umieszczonej w nim substancji określana jest „**data ostateczna**” (ang.: sunset date), od której zabronione jest wprowadzanie do obrotu i stosowanie substancji, chyba że zostało udzielone zezwolenie dla danego przedsiębiorstwa do ich konkretnego zastosowania lub o ile zastosowanie nie jest wyłączone z konieczności uzyskania zezwolenia;
- Wnioski o udzielenie zezwolenia muszą zostać dostarczone do Agencji w terminie co najmniej 18 miesięcy wcześniejszym niż „daty ostateczne”

Wpływ REACH na przemysł

www.chemikalia.gov.pl

Zezwolenia

- substancje wzbudzające szczególnie duże obawy (SVHC)
 - włączane są do listy kandydackiej a podstawie kryteriów wymienionych w art.57 REACH:
 - rakotwórcze, mutagenne, działające szkodliwie na rozrodczość – (CMR) kategorii 1A i 1B
 - substancje trwałe, wykazujące zdolność do bioakumulacji i toksyczne (PBT) zgodnie z kryteriami zawartymi w załączniku XIII do REACH
 - substancje bardzo trwałe i wykazujące bardzo dużą zdolność do bioakumulacji (vPvB) zgodnie z kryteriami zawartymi w załączniku XIII do REACH
 - inne substancje, dające powody do obaw równoważnych obawom stwarzanym przez substancje wymienione powyżej jednak niespełniające kryteriów, takie jak substancje zaburzające gospodarkę hormonalną lub substancje trwałe, toksyczne, wykazujące zdolność do bioakumulacji lub też substancje bardzo trwałe, wykazujące bardzo dużą zdolność do bioakumulacji

© BIURO DO SPRAW SUBSTANCJI CHEMICZNYCH

Wpływ REACH na przemysł

www.chemikalia.gov.pl

Zezwolenia

- Wniosek o udzielenie zezwolenia łączy się z wniesieniem **opłaty** zgodnie z przepisami tytułu IX (Art. 62(7))
- Agencja pobiera opłatę z tytułu każdego wniosku o udzielenie zezwolenia dla substancji, złożonego na mocy art. 62 rozporządzenia REACH, zgodnie z rozporządzeniem Komisji (WE) nr 340/2008 z dnia 16 kwietnia 2008 r. w sprawie opłat i należności wnoszonych na rzecz Europejskiej Agencji Chemikaliów...
- Posiadacze zezwoleń oraz dalsi użytkownicy substancji z zał. XIV, w tym substancji jako składników preparatu, **umieszczają numer zezwolenia na etykiecie** przed wprowadzeniem substancji lub zawierającego ją preparatu do obrotu dla zastosowania objętego zezwoleniem, powinni to zrobić niezwłocznie po publicznym udostępnieniu numeru zezwolenia

© BIURO DO SPRAW SUBSTANCJI CHEMICZNYCH

Wpływ REACH na przemysł

Zezwolenia

Dalsi użytkownicy

- dalszy użytkownik może stosować substancję, pod warunkiem że zastosowanie to jest zgodne z warunkami zezwolenia, którego udzielono dla tego zastosowania uczestnikowi stanowiącemu poprzednie ogniwo łańcucha dostaw
- dalszy użytkownik stosujący substancję do wyłącznie własnego zastosowania musi sam ubiegać się o zezwolenie
- jeżeli dalszy użytkownik stosujący substancję z zał. XIV, korzysta z zezwolenia uzyskanego przez uczestnika stanowiącego poprzednie ogniwo łańcucha dostaw ma obowiązek zgłosić to Agencji w ciągu 3 miesięcy od momentu pierwszej dostawy substancji
- Agencja ustanawia i prowadzi na bieżąco rejestr dalszych użytkowników, którzy dokonali zgłoszenia
- Agencja umożliwia dostęp do tego rejestru właściwym organom państw członkowskich

Wpływ REACH na przemysł

Ocena substancji

- Proces oceny substancji jest uruchamiany w wyniku obaw wiążących się z oceną ryzyka
- Wykazy substancji, podlegających procedurze oceny substancji zamieszczany jest we wspólnotowym kroczącym planie działań (CoRAP)
- Ocenę substancji przeprowadzają państwa członkowskie, ECHA koordynuje proces
- Ocena substancji obejmuje ocenę wszystkich dokumentacji rejestracyjnych dotyczących tej samej substancji, przekazanych przez wszystkich rejestrujących, jak również ocenę wszystkich innych dostępnych źródeł informacji

Wpływ REACH na przemysł

Ocena substancji

www.chemikalia.gov.pl

Działania podejmowane po zakończeniu oceny substancji

- Wydanie przez Agencję decyzji dotyczących wniosków o przekazanie dalszych informacji, które publikowane są na stronie internetowej ECHA
- W ramach dalszych działań procesu oceny państwo członkowskie może podjąć następujące decyzje:
 - zaproponować środki zarządzania ryzykiem obowiązujące na obszarze UE:
 - procedura ograniczeń – zał. XVII REACH
 - procedura zezwoleń – lista kandydacka - zał. XIV REACH
 - wniosek do Agencji o nadanie zharmonizowanej klasyfikacji i oznakowania
 - wyznaczenie dopuszczalnego stężenia w środowisku pracy,
 - środki ochrony środowiska w ramach ramowej dyrektywy wodnej
 - lub
 - nałożyć obowiązek wykonania działań krajowych.

Wpływ REACH na przemysł

www.chemikalia.gov.pl

- Na mocy rozporządzenia REACH substancje, dające powody do obaw równoważnych obawom stwarzanym przez substancje CMR, PBT, vPvB jednak niespełniające ich kryteriów, mogą być również identyfikowane jako SVHC (lista kandydacka), należą do nich:
 - Substancje zaburzające funkcjonowanie układu hormonalnego (ED - Endocrine disruptors)
 - Substancje o wysokim potencjale uczulającym
 - » Cyclohexane-1,2-dicarboxylic anhydride; Hexahydromethylphthalic anhydride – uczulające na drogi oddechowe
 - Substancje klasyfikowane jako działające toksycznie na narządy docelowe w następstwie powtarzanego narażenia (STOT RE)
 - » Cadmium fluoride; Cadmium sulphate; Cadmium chloride; Cadmium sulphide; Cadmium; Cadmium oxide
 - Substancje toksyczne, wykazujące zdolność do bioakumulacji lub też substancje bardzo trwałe, wykazujące bardzo dużą zdolność do bioakumulacji

Wpływ REACH na przemysł

www.chemikalia.gov.pl

W dniu 15 czerwca 2016 r. Komisja Europejska przedstawiła kryteria naukowe dot. substancji zaburzających gospodarkę hormonalną (endocrine disruptors, ED)

Definicja: ED to substancja lub mieszanina egzogenna, która wywołuje zmianę (zmiany) w funkcjonowaniu układu hormonalnego i w konsekwencji - niekorzystne skutki zdrowotne w nienaruszonym organizmie, u jego potomstwa lub w całej populacji (WHO, 2002).

Aby substancję uznać za ED należy udowodnić:

- Wystąpienie niekorzystnego skutku zdrowotnego w nienaruszonym organizmie
- Udział mechanizmu hormonalnego w obserwowanym skutku

„niekorzystne skutki”:

- zmiany w morfologii, fizjologii, rozwoju, funkcjach rozrodczych czy długości życia organizmu (populacji), których wynikiem może być upośledzenie wydolności czynnościowej, osłabienie zdolności do kompensowania stresu, zwiększona podatność na działanie innych czynników.

Komisja potwierdziła, że „w praktyce bardzo trudne będzie wykazanie ‘niezbitych dowodów’ przyczynowości”. W związku z tym Komisja zaproponowała używanie pojęcia „wiarygodności biologicznej” lub racjonalnych dowodów do wykazania związku przyczynowego.

Trwają obecnie prace nad wdrożeniem stosowania kryteriów identyfikacji substancji ED dla substancji czynnych produktów biobójczych oraz środków ochrony roślin

Wpływ REACH na przemysł

www.chemikalia.gov.pl

substancje zaburzające gospodarkę hormonalną

Substancje włączone do listy kandydackiej z powodu właściwości ED:

- Bisphenol A - ED dla zdrowia ludzkiego (zgłoszony również do identyfikacji jako SVHCz powodu wł. ED dla środowiska)
- 4-heptylphenol, branched and linear - ED dla środowiska
- p-(1,1-dimethylpropyl)phenol - ED dla środowiska
- 4-Nonylphenol, branched and linear, ethoxylated - ED dla środowiska
- 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol - ED dla środowiska
- Diisobutyl phthalate - ED dla zdrowia ludzkiego
- Benzyl butyl phthalate (BBP) - ED dla zdrowia ludzkiego
- Bis (2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) - ED dla zdrowia ludzkiego i dla środowiska
- Dibutyl phthalate (DBP) - ED dla zdrowia ludzkiego

Wpływ REACH na przemysł

www.chemikalia.gov.pl

Działania w ramach wdrażania SVHC Roadmap do 2020r

- Prace nad projektami ograniczeń (zał. XVII REACH)
 - substancji CMR w wyrobach włókienniczych (podejście grupowe)
 - substancji o działaniu uczulającym w wyrobach włókienniczych

Wpływ REACH na przemysł

www.chemikalia.gov.pl

Konwencja Sztokholmska w sprawie trwałych zanieczyszczeń organicznych (Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants)

Jest traktatem globalnym

Strony Konwencji zobowiązują się m.in. do:

- zakazania lub wyeliminowania produkcji, stosowania, importu i eksportu substancji określonych w załącznikach A i B do Konwencji
- ograniczania emisji zanieczyszczeń pochodzących z substancji z załącznika C

Narzędzia ułatwiające zastępowanie substancji w przemyśle włókienniczym

www.chemikalia.gov.pl

 chemsec

TEXTILE GUIDE <http://textileguide.chemsec.org/>

- prowadzi przez proces zarządzania chemikaliami z perspektywy przemysłu włókienniczego. Pomaga zidentyfikować potencjalnie niebezpieczne substancje w procesie produkcji i upewnić się, czy rzeczywiście wprowadzana jest bezpieczniejsza alternatywa.

 chemsec

SIN LIST <http://sinimilarity.chemsec.org/>

- pozwala na zweryfikowanie nieznanych substancji zastępczych

<https://echa.europa.eu/pl/-/replacing-harmful-chemicals-in-the-textiles-sector>

Datacolor – A history and development of spectrophotometer based color control and recipe prediction since 1970's

Fred Olschewski, Datacolor

Aleksandra Markowska, Clarchem

Datacolor – Historia od 1970 roku

**Rozwój spektrofotometrów
oraz oprogramowania
kontroli jakości i doboru
barwy**

datacolor

DATACOLOR HISTORIA I ROZWÓJ

Lata 1970

- Trzy firmy działające w kluczowych obszarach opracowują rozwiązania spełniające wymagania nowego środowiska. To
 - Applied Color Systems - Princeton, NJ - USA
 - Datacolor AG - Zurich, Switzerland
 - Instruments Colour Systems - United Kingdom
- Eichhof Holding decyduje się na dywersyfikację i dodanie firmy AHIBA do swojej branży browarniczej i restauracyjnej. Ta decyzja ostatecznie doprowadziła w latach 80-tych do zakupu Datacolor ze względu na wspólną z AHIBA bazę klientów wyrobów włókienniczych.
- Datacolor AG została założona w 1970 roku a przejęta przez Eichhof w 1980.
- Carl Zeiss Spectrophotometer został kupiony w 1981 i utworzono Datacolor GmbH Niemcy.



DATACOLOR HISTORIA I ROZWÓJ

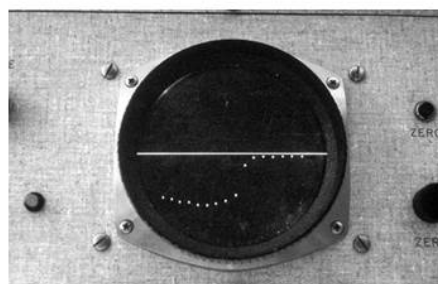
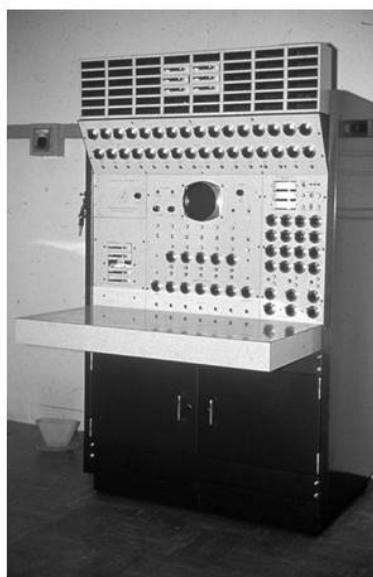
Lata 1970

- Rozwój koncentruje się na spektrofotometrach (wielkość, elektronika, powtarzalność, koszt)
- Są to Datacolor (Datacolor 7100), Kollmorgen Macbeth, HunterLab, Hardy.
- Prosty program koncentrował się na podstawach. Brak dostępnych komputerów osobistych, zmusza programistów do skoncentrowania się na najważniejszych kwestiach.
- Założyciel Datacolor Dr. Bruno Schneider, Dr. Ernst Rohner i Edwin Keller wprowadzili w 1971 spektrofotometr D7100, o wadze 300 kg, rozmiarach 2,3 x 2 x 1,5 m z taśmami dziurkowanymi do przechowywania danych.
- Z uwagi na brak zdjęcia pokazujemy pierwszy spektrofotometr Texflash sprzedany w większej ilości.



datacolor

Historia doboru barwy

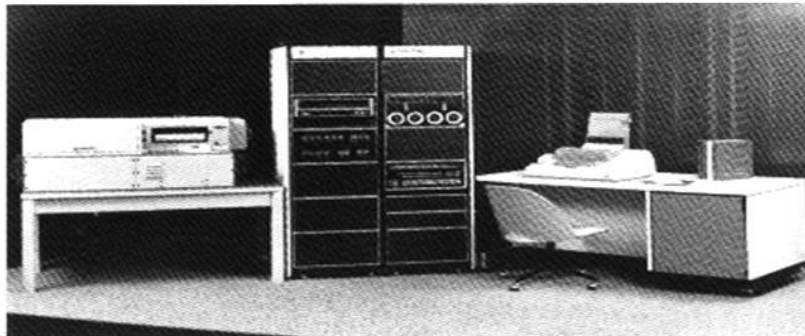


Choć w latach 1931-1958 wykonano znaczne prace teoretyczne nad rozwojem technologii komputerowego doboru barwy, to brak praktycznych systemów komputerowych uniemożliwiał większy postęp. W 1958, Hugh Davidson i Henry Hemmendinger przedstawili analogowy komputer o nazwie COMIC (**C**olorant **M**ixture **C**omputer), który był pierwszym komercyjnym komputerowym systemem doboru barwy.

Pomimo, że w latach 1958-1968 COMIC sprzedał około 200 sztuk na całym świecie, to przyszłość komputerowego doboru barwy był w cyfrowym komputerze.

datacolor

Historia doboru barwy



Model ACS 300, reklamowano w 1972 jako "dobór barwy jest wytwórcą zysku", był jednym z pierwszych komercyjnych cyfrowych komputerów kolorowych. Przedstawiony powyżej model ACS 350 zawierał spektrofotometr Hardy i wczesny mini-komputer DEC PDP-11/15. Zwróćcie uwagę na wielkość spektrofotometru umieszczonego na stole po lewej.

datacolor

DATACOLOR HISTORIA I ROZWÓJ

Lata 1980

- Applied Color Systems jest kupiony przez Armstrong World Industries.
- Powstaje Lawrenceville, NJ Facility
- Eichhof Holding kupuje Datacolor.
- Datacolor i AHIBA połączyły się w ramach Eichhof Color Group.

Lata 1990

- Eichhof Holding kupuje *Applied Color Systems (ACS)* oraz *Instrument Color Systems (ICS)*, i tworzy nadrzędną formację *Datacolor International*.
- Datacolor Int. kupuje Colorite (UK)



DATACOLOR HISTORIA I ROZWÓJ

Lata 1980

- Datacolor: Spektrofotometr stożkowy Texflash, program IRIS i OSIRIS (oparty na DOS)
- ACS: Spectro Sensor I+II sferyczny z wolframową lampą halogenową, program Chroma Pac/Calc DOS
- ICS-Texicon: sferyczny instrument Macbeth Color Eye z programem MM8000 (TCM4) w oparciu o systemy operacyjne CPM (Unix/Xenix) (dopuszczający wielu użytkowników)
- Sprzęt komputerowy głównie PDP11 z napędami RL01 / 02 (pojemność RL02 10,4 MB, 3 dyski o łącznej pojemności 30 MB, wysokość 78 cm i około 100 kg wagi, czas spinowania minimum 30 sekund)
- Pierwszy komputer osobisty o ulepszonej technologii: IBM XT/AT in 1986/87



Zdjęcie pokazuje Spectraflash 500 z TCM4

Historia doboru barwy



ACS 600 był najnowocześniejszym instrumentem w 1982. Komputer to system wielu-użytkowników DEC PDP 11-23 z pamięcią 256 KB i dwoma napędami danych RL02, połączony z programem tekstowym (Chroma Pac). System ten był ogromnym sukcesem komercyjnym każdy po \$ 80.000

datacolor

DATACOLOR HISTORIA I ROZWÓJ

Lata 1990

- Konsolidacja spektrofotometru oparta na połączeniu ACS-ICS-Datacolor
- Chroma Sensor CS-5 (ACS), Spectraflash 500 (ICS) oraz Texflash/ Uniflash (Datacolor) były sprzedawane równolegle przez kilka lat.
- Wszystkie zostały zastąpione przez rodzinę Spectraflash 600 w 1996/97. Podstawą technologii był SF500, który służył jako wzorzec (Sfera, lampa błyskowa Xenonowa, monochromator o wysokiej rozdzielczości).
- Seria instrumentów SF 600 (Spectraflash) stała się wzorcowymi w globalnym przemyśle włókienniczym razem z Color Eye 7000A.
- Konsolidacja oprogramowania na podstawie pierwszego systemu operacyjnego Windows. Datamatch Textile i ITMProcess zastępują poprzednie rozwiązania programowe



datacolor

DATACOLOR HISTORIA I ROZWÓJ

Lata 2000

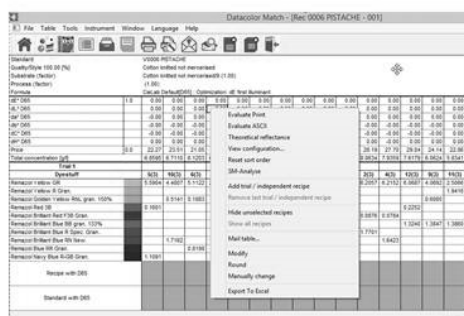
- Datacolor Int. kupuje ColorVision (USA)
 - Dzięki temu przejęto podstawową technologię, która rozwija urządzenie do kalibracji monitorów Spyder.
- Datacolor International kupuje Milori (USA)
- Działalność konsumencka (monitory, TV, beamer, aparat fotograficzny i kalibracja drukarek) zajmuje obecnie ponad 15% działalności firmy Datacolor.

Lata 2010

- Eichhof sprzedaje działalność browarniczą firmie Heineken
- Datacolor jako samodzielna firma, staje się Spółką Akcyjną notowaną na giełdzie szwajcarskiej
- Dekada precyzyjnego dopracowania rozwiązań do zarządzania kolorami w przemyśle tekstylnym

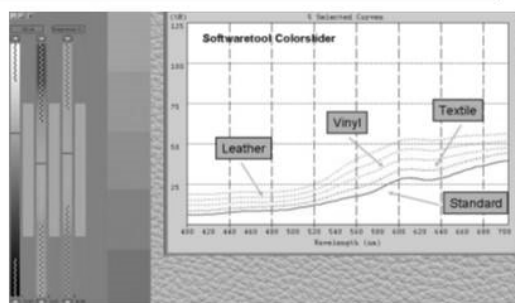


- Rodzina Datacolor 600 z ulepszoną elektroniką i monochromatorem SP2000 (256 diod zamiast 128 jak w MC90 z SF600) zastępuje rodzinę SF w 1996/97
- DCIMatch zastępuje Datamatch (nowy interfejs użytkownika i platforma bazy danych Sybase 7). Dostosowano oprogramowanie do zarządzania produkcją ITMProcess.
- Dalsze adaptacje prowadzą do Datacolor Match Textile i Process w 2005.
- Datacolor Envision (oprogramowanie do opracowania kolorów na ekranie oraz cyfrowej komunikacji) jako część systemów zarządzania łańcuchem dostaw.



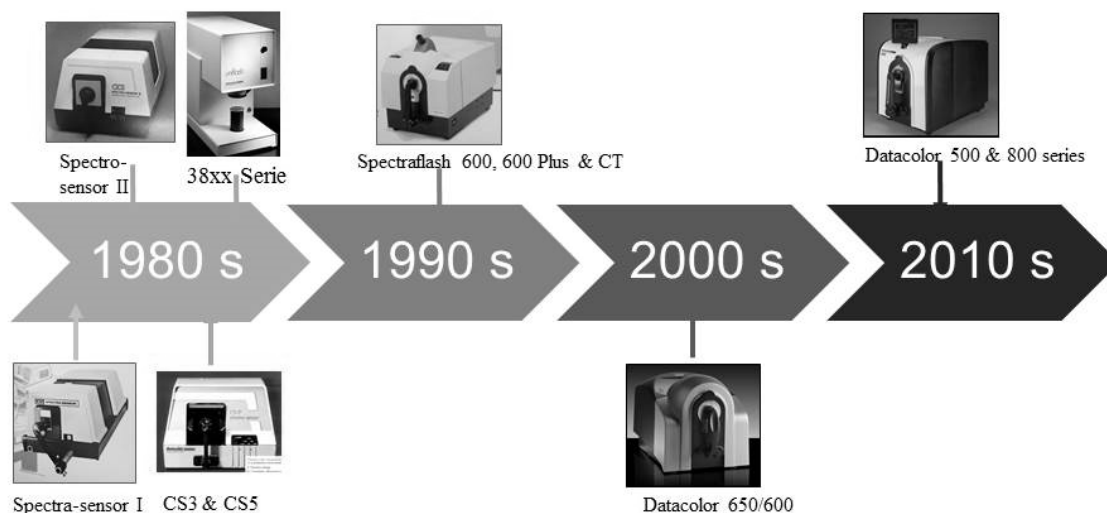
datacolor

- Datacolor koncentruje się na zarządzaniu łańcuchem dostaw włókienniczych. Większość sprzedawców / marek określających kolory za pomocą liczb współpracuje z firmą Datacolor. Koncepcja obejmuje spektrofotometr o doskonałej zgodności między-instrumentalnej, program dla Lab i Produkcji (automatyzacja farbiarni), rozwój kolorów na ekranie i komunikację cyfrową, laboratoryjne barwiarki Ahiba, urządzenia dozujące oraz wykonujące roztwory, szafy klimatyczne o stałej temperaturze i wilgotności a także komory porównawcze.
- Dołączono do nich monitorowanie instrumentów, doradztwo, globalne wsparcie dla urządzeń i programów oraz standardowe procedury.
- Wprowadzono najnowsze pokolenie instrumentów, rodzinę Datacolor 800



datacolor

Datacolor - wysokiej klasy spektrofotometry



datacolor

Sześć nowych modeli



DC 850
DC 800



DC 550
DC 500 UV
DC 500



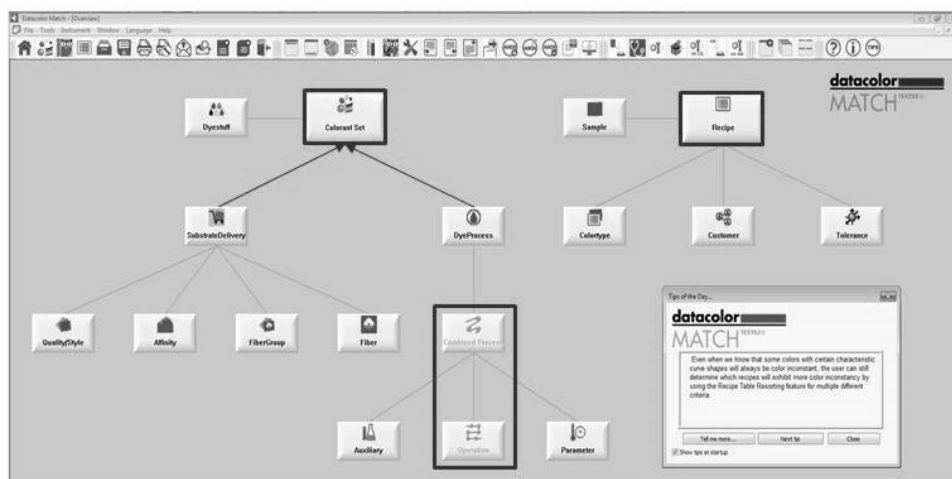
DC 800V

datacolor

Intuicyjny Interfejs użytkownika

Zmieniony ekran główny

- Ulepszenia pozwalające wykorzystać nowoczesne rozmiary i rozdzielczość ekranu
- Typy danych i nowe połączenia pomogą użytkownikom zrozumieć zależność danych atakże łatwiej budować zestawy danych
- Przyciski Zestaw Barwników i Recepta są wyraźnie widoczne
- W zależności od kupionych poziomów funkcjonalności instalacji niektóre przyciski mogą być wyszarzone



datacolor

Datacolor MATCH TEXTILE Wersja 2.0:

- jest jedynym dostępnym rozwiązaniem oprogramowania, wykorzystującym zastrzeżony, opatentowany algorytm optymalizacji receptur i ich korekty
 - korzysta z wielu punktów danych sprawdzonych wyników w celu wyeliminowania słabości teoretycznych obliczeń
 - zwiększa szybkość pierwszego strzału, podczas gdy inni oferują tylko wyszukiwanie i korektę najbliższej recepty
- ma największą różnorodność indywidualnych ustawień optymalizacji recept i umożliwia indywidualne określenie ich wykorzystania
 - Elastyczniejsze dostosowanie konkretnych parametrów recepty niż koncepcja statycznej pracy
- oferuje sprawdzoną metodę wychwytywania zmiany odcienia w procesie wykańczania umożliwiając stosowanie indywidualnych przesunięć kolorów dla jakiegokolwiek wzorca
- jest systemem z bardzo elastycznym dzieleniem się informacjami w łańcuchach dostaw detalicznych / odzieżowych, bez potrzeby przysyłania danych do innego systemu
- zapewnia unikatowego menedżera zgodności składników w celu uniknięcia niepożądanych kombinacji barwników, a jednocześnie rozważa najlepsze odpowiednie „trójki” chromatyczne
- jest jedynym rozwiązaniem, które pozwala na optymalizację recepty na uzyskanie trwałych wybarwień i dH dla wielu źródeł światła w tym samym czasie
- jest jednym z nielicznych systemów doboru koloru, który płynnie integruje się z wiodącym procesem produkcyjnym i zarządzaniem receptami oraz rozwiązaniami optymalizacyjnymi

datacolor

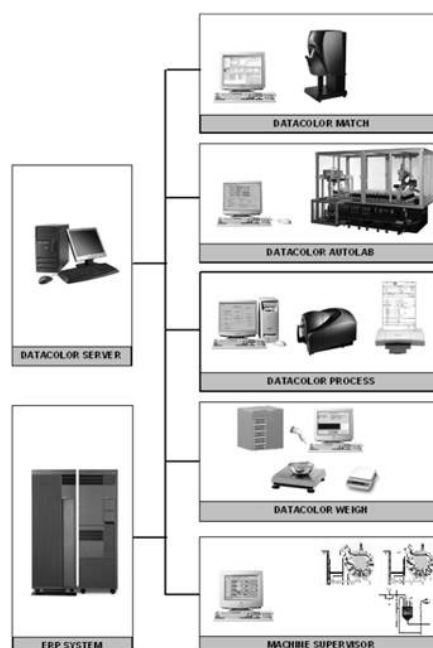
Datacolor MATCH TEXTILE Wersja 2.0:

- tylko niewiele systemów doboru barwy, które przychodzą razem z programem kontroli jakości QC zostały przyjęte przez ponad 80% wiodących marek i sprzedawców detalicznych na świecie,
- współpracuje z szeroką gamą spektrofotometrów, natomiast dostawcy podobnych programów nie mają łączności z instrumentami, które są wymagane przez wielu sprzedawców i marek,
- jest dodatkowo bezpośrednio wspierany przez zespoły aplikacyjne z doświadczeniem w przemyśle włókienniczym,
- wykorzystuje sprawdzoną, solidną i regularnie aktualizowaną bazę danych jako infrastrukturę aby zabezpieczyć istotne dane,
- wykorzystuje mechanizm doboru MATCHCom opracowany przez Datacolor, który jest używany przez największą liczbę systemów doboru barwy we wszystkich branżach,
- jedna aplikacja zabezpiecza potrzeby barwiarń, drukarni włókienniczych oraz mieszanek włókien.

datacolor

Integracja barwiarni

- Integracja barwiarni w oparciu o **Datacolor Process**
- **Datacolor Process** zapewnia większą elastyczność i realne połączenie między różnymi plikami, takimi jak kolor, recepta, barwnik, środek pomocniczy, proces, jakość, klient itd. Informacje procesowe mogą być automatycznie przekazywane centralnemu nadzorowi maszyny, natomiast prawidłowy i zoptymalizowany proces jest obliczany w Datacolor Process. Dzięki temu można osiągnąć znaczne oszczędności na czasie procesu, energii, wody i stałych kosztach.


datacolor

Barwiarki laboratoryjne Ahiba przeszłość i teraźniejszość

- **Lata 70-te i 80-te:**
 - Texomat, Polymat, Colormat
- **Lata 90- te:**
 - Easydye, Nuance, Multiprecise
- **Od początku 2000:**
 - Ahiba IR oraz IR Pro



datacolor

19

Urządzenie dozujące AutoLab oraz Solution Maker

- **W przeszłości: dozowniki przewodowe Casad i Gain.**
- **Obecnie: AutoLab TF i SPS**
 - bezprzewodowe
 - szybkie i dokładne
 - niskie koszty konserwacji i czyszczenia



datacolor

20

Szafy klimatyczne i porównawcze

- Komora TruVue i DCMB oraz oświetlenie sufitowe (LED oraz żarówkowe)



- Szafa klimatyczna Datacolor MB2



datacolor

Problemy z cienkimi i delikatnymi dzianinami ? Pomaga prawidłowe wykończenie! *Problems with extra-fine knitwear? The (right) finishing helps!*

*Rudi Breier, dyrektor Działu Badawczo- Rozwojowego
Firmy Dr. Petry, Niemcy*

Streszczenie

Uszkodzenia oczek, podczas konfekcjonowania, czyli szycia wyrobów dziewiarskich, stanowi poważny problem. Uszkodzenia spowodowane działaniem maszyny szwalniczej następują wtedy, gdy przędza w dzianinie zostaje w całości lub częściowo rozdarta podczas procesu szycia. Jeśli rozciągniemy dzianinę w tym miejscu uszkodzenia, wyraźnie widoczna jest siateczka z otworami po przejściu igły maszyny szyjącej. Im dzianina jest bardziej zwarta i cieńsze przędze użyte w dzianiu, tym większe jest ryzyko uszkodzenia oczek dzianiny.

W przedstawionym projekcie badawczym analizowano bardzo delikatne i cienkie dzianiny w celu określenia, który parametr procesu szycia ma wpływ na powstawanie uszkodzeń oczek dzianiny.

Okazało się, że szczególnie kształt i wielkości igły do szycia, liczba warstw podczas szycia, jak też wykończenie nici szwalniczych oraz samej dzianiny znacząco wpływają na rezultat szycia.

W dalszej fazie projektu, za pomocą pomiaru siły wklucia igły szwalniczej, identyfikowano włókiennicze środki zmiękczające, które szczególnie dobrze wspomagają proces szycia, by nie następowało uszkodzenie oczek dzianiny.

Ponadto stwierdzono, że przez zastosowanie na wyrobie starannie dobranego wykończenia dzianiny, można osiągnąć znaczącą poprawę jakości produktu końcowego, czyli wyrobu gotowego.



DR. PETRY
TEXTILE AUXILIARIES

**Problemy z bardzo cienkimi i delikatnymi wyrobami dzianymi ?
Pomaga prawidłowe wykończenie !**

SYMPOZJUM KOLORYSTÓW 2017 - Rudi Breier, Director R&D



- Krótkie przedstawienie firmy Textilchemie Dr. Petry GmbH
- Określenia/wyjaśnienia cienkich i delikatnych wyrobów dziewiarskich
- Czynniki mające wpływ na proces szycia
 - Wpływ awiważu nici szwalniczych
 - Wpływ wykończenia wyrobów do szycia
- Próby konfekcjonowania i użytkowania

Textilchemie Dr. Petry GmbH



- Utworzenie firmy 1974
- Firma specjalizuje się we włókienniczych środkach pomocniczych



- Duży asortyment produktów do obróbki wstępnej, barwienia, wykończenia, drukowania i powlekania tekstyliów
- Nowoczesne laboratorium badawczo-rozwojowe, prób technicznego zastosowania jak również analityka



- Jesteśmy aktywni na arenie międzynarodowej i eksportujemy nasze produkty do 55 krajów na całym Świecie.
 - Myślimy globalnie i działamy lokalnie
-
- Jesteśmy rodzinnym przedsiębiorstwem w drugiej generacji z tradycyjnie silnym skoncentrowaniem na zrównoważone zarządzanie

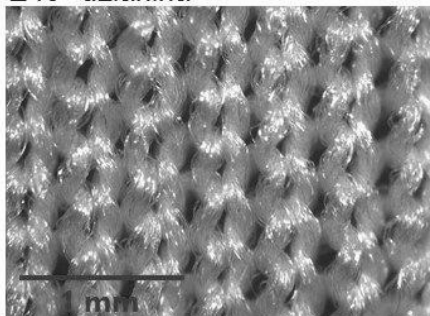
Problemy z bardzo cienkimi i delikatnymi wyrobami dzianymi ?

Jakie to są cienkie, delikatne dzianiny ?

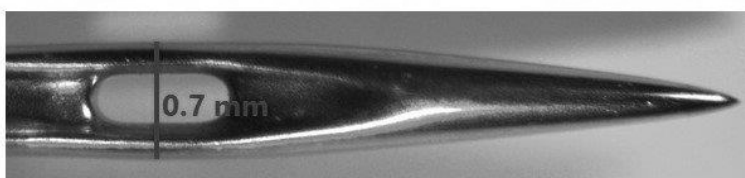
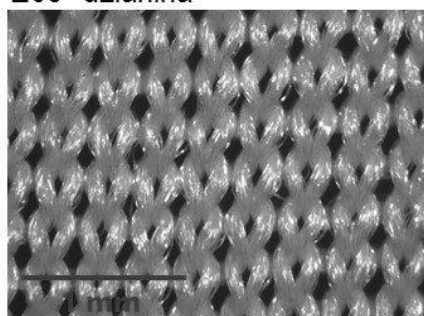
- Światowa nowość prezentowana na targach ITMA 2011: Pierwsza maszyna dziewiarska z podziałem od E80
- Aktualny stan techniki: maszyny dziewiarskie z podziałem od E40 – E68
- E68 → 68 igieł / cal (~ 27 igieł / cm)
- Liczba oczek w cienkiej, delikatnej dzianinie, produkowanej na maszynie E40- lub E68:
E40: ~ 700 oczek/cm²
E68: ~ 1000 oczek/cm² (Źródło: DITF Denkendorf)

Jakie to są cienkie, delikatne dzianiny ?

E40- dzianina



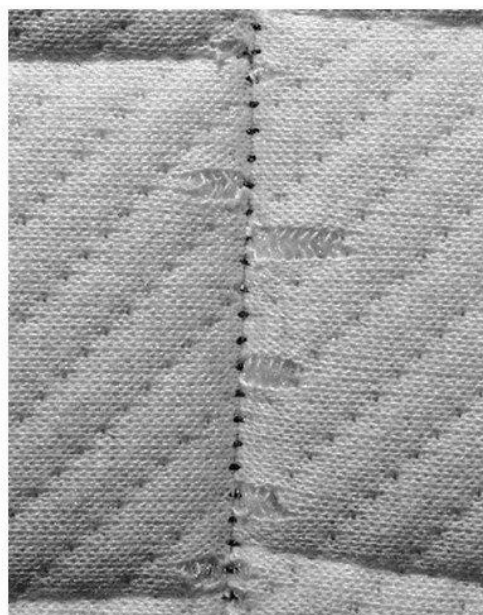
E68- dzianina



Igła szyjąca
70 R

Regularnie występujący problem
w konfekcjonowaniu cienkich,
delikatnych dzianin:

- Uszkodzenie oczek



Te czynniki mają bezpośredni wpływ na proces szycia:

- Maszyna do szycia
- Igła
- Nić szwalnicza
- Wyrób do szycia
- Obsługa



Optymalne wykończenie nici szwalniczej zapewnia:

- Niskie i bardzo równomierne tarcie włókno-metal (→ równomierne naprężenie nici)
- Niskie i równomierne drgania
- Niskie i równomierne tarcie włókno-włókno
- Ochronę cieplną
- Antystatyczność
- Brak negatywnego wpływu na odporności
- itd.

Awiważ nici szwalniczych dla zminimalizowania uszkodzeń oczek: modyfikacja własności poślizgowych

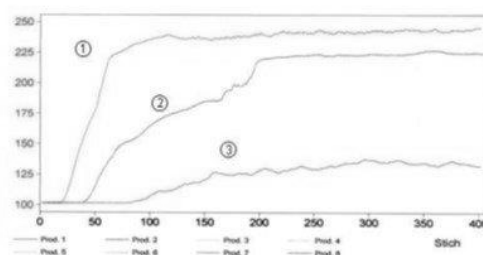
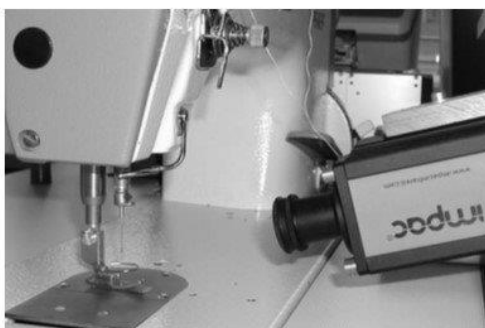
Współczynnik tarcia 5 m/min)

Gütermann
Mara 220 mct

Drgania (0,7 m/min)

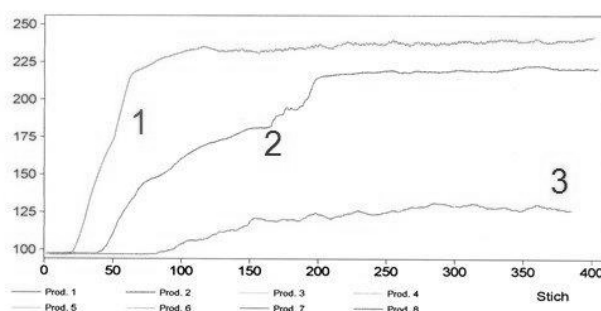


Pomiar temperatury igły: internetową kamerą w podczerwieni podczas procesu szycia



Pomiar temperatury igły:

Przykład: Wykres temperatury przędzy z włókien PES



1. Szycie bez przędzy

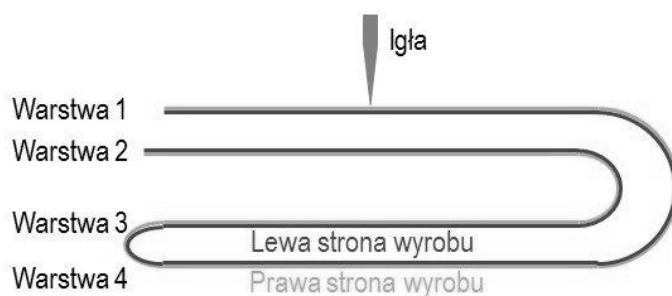
2. Szycie z przędzą bez wykończenia

3. Szycie z dobrze wykończoną przędzą tutaj : 4 % PERIXEN SLH

Badanie wpływu awiważu nici szwalniczych na ilość uszkodzeń oczek w procesie szycia:

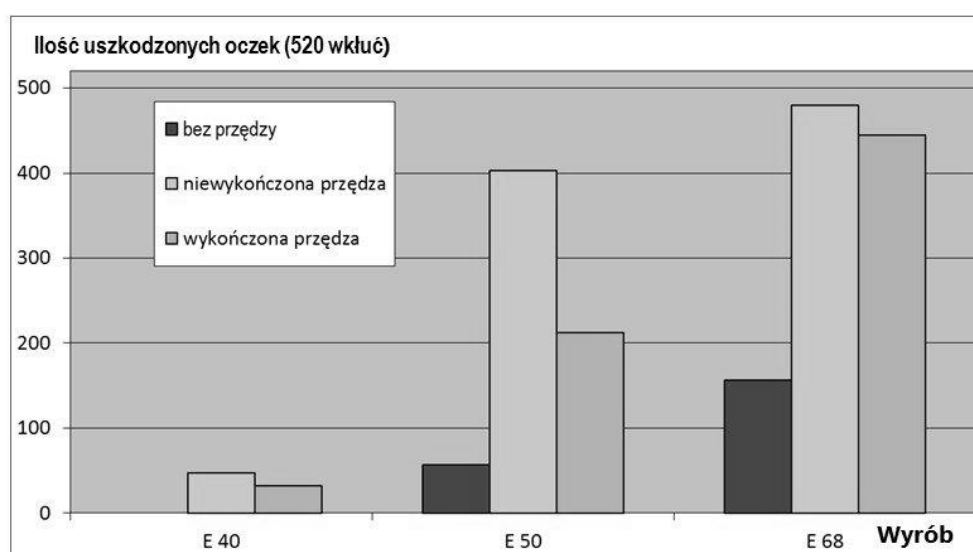
➤ Dzianina	Budowa:	Prawo/lewa dziana
	Numeracja:	E 40, E 50, E 68
	Przędza:	100 % PES-Filamentowa
➤ Ustawienia	Maszyna:	Pfaff, stebnówka, Typ 483
	Prędkość:	2000 U/min
	Długość ściegu:	1.5 mm
	Długość szwu:	20 cm
	Kierunek szycia:	Oczka dzianiny
	Ilość warstw:	4
	Igła:	80 SES

Badanie wpływu awiważu nici szwalniczych na ilość uszkodzeń oczek w procesie szycia:



Ilość wkluć igły na pomiar:

Długość ściegu 1.5 mm, długość szwu 20 cm, 4 warstwy wyrobu →
łącznie około 520 wkluć na szew



Parametr w procesie szycia i jego wpływ na uszkodzenia oczek podczas szycia:

Parametr z ograniczonym wpływem:

- Prędkość szycia
- Nić szwalnicza
- Kierunek szycia
- Wilgotność wyrobu

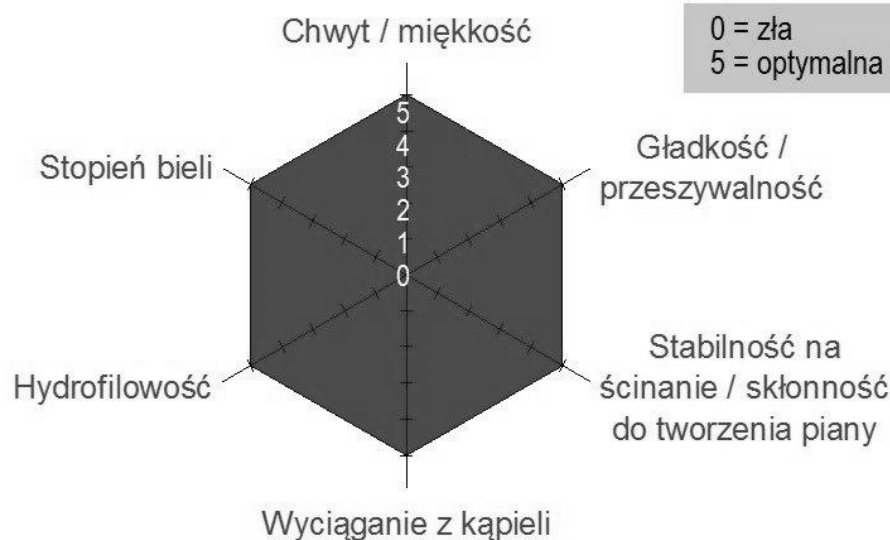
Parametr silnie wpływający:

- Wielkość igły
- Kształt ostrza igły
- Liczba warstw podczas szycia
- Awiważ przędzy dziewiarskiej
- Wykończenie wyrobu

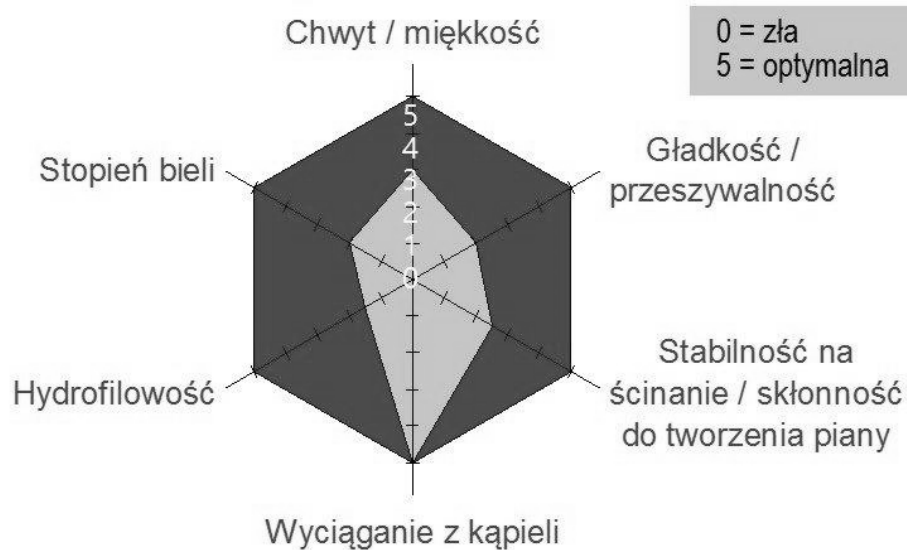
• Optymalne wykończenie wyrobu zapewnia:

- Wymagany wygląd wyrobu (zgodnie z modą)
- Wymagany chwyt (miętkość)
- Przeszywalność
- Stabilność wymiaru / elastyczność
- Własności hydrofilowe / transport wilgoci
- Własności antystatyczne
- Anty-pilling / mechacenie
- Wodoodporność / efekt Soil-release
- Pielęgnacja skóry / Wellness
- Efekt antybakteryjny
- Odporność na pranie
- itd.

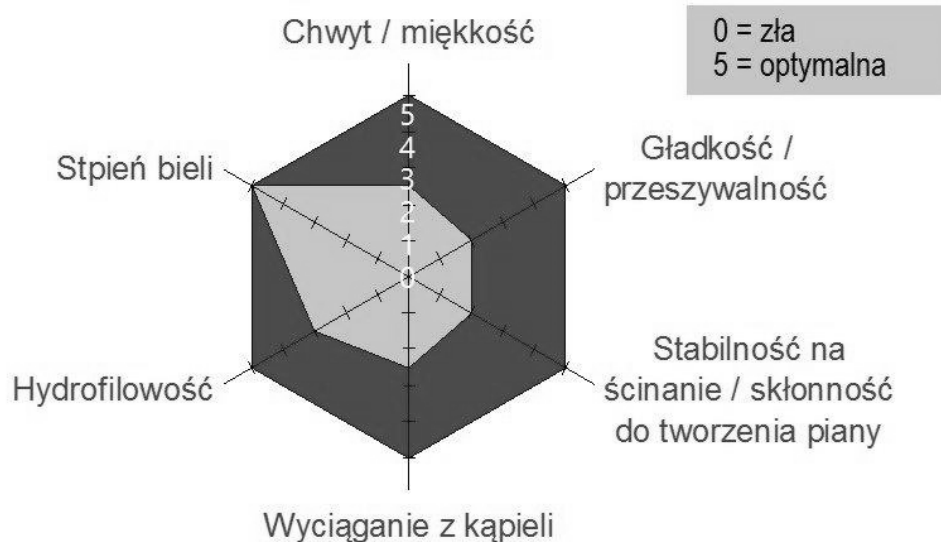
Charakterystyka zmiękczaczy włókienniczych:



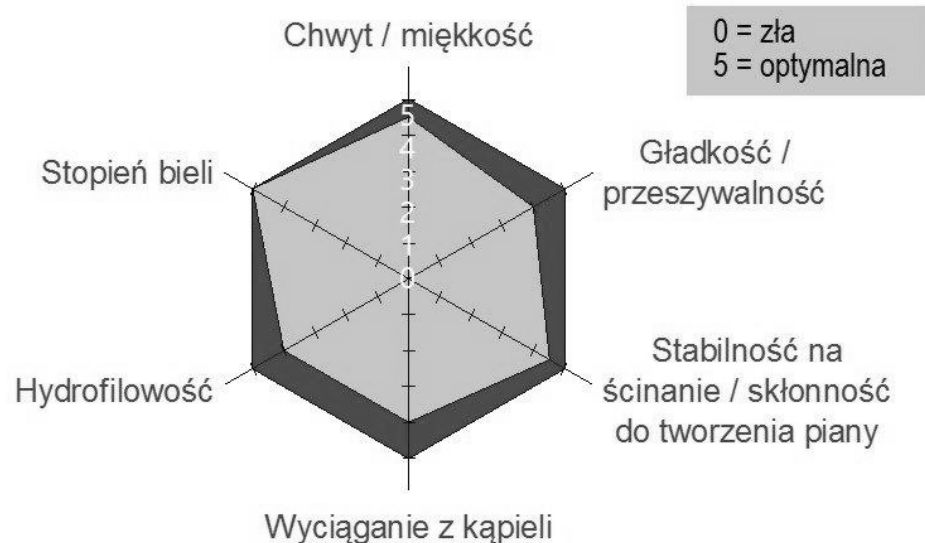
Charakterystyka kationowych zmiękczaczy:



Charakterystyka niejonowych zmiękczaczy:



Charakterystyka wielofunkcyjnych zmiękczaczy do wyrobów dzianych



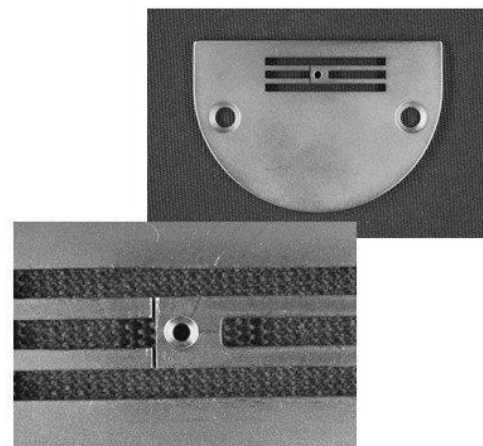
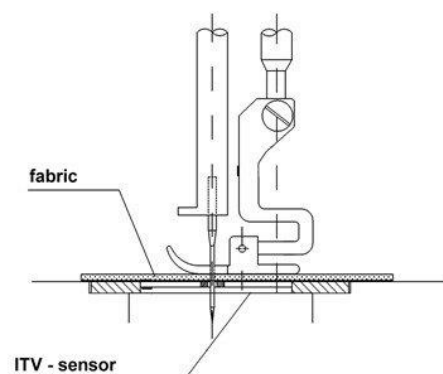
Badanie przeszywalności wyrobów: pomiar siły wklucia igły

- Zalety metody pomiaru:
 - obiektywne wyniki
 - szybki pomiar
 - statystyczne dane
- Wada:
W praktyce brak bezpośrednich informacji o przeszywalności



Badanie przeszywalności wyrobów: pomiar siły wklucia igły

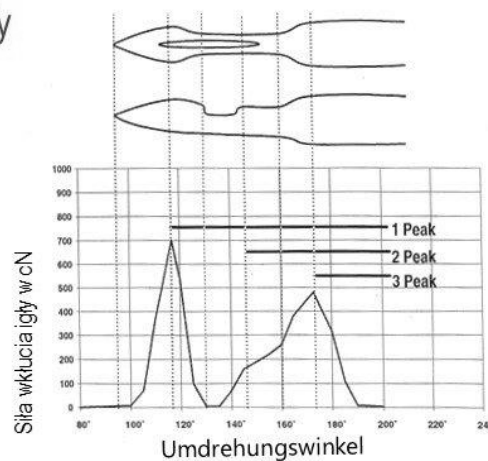
- Zasada pomiaru:



Źródło: DITF Denkendorf

Badanie przeszywalności wyrobów: pomiar siły wklucia igły

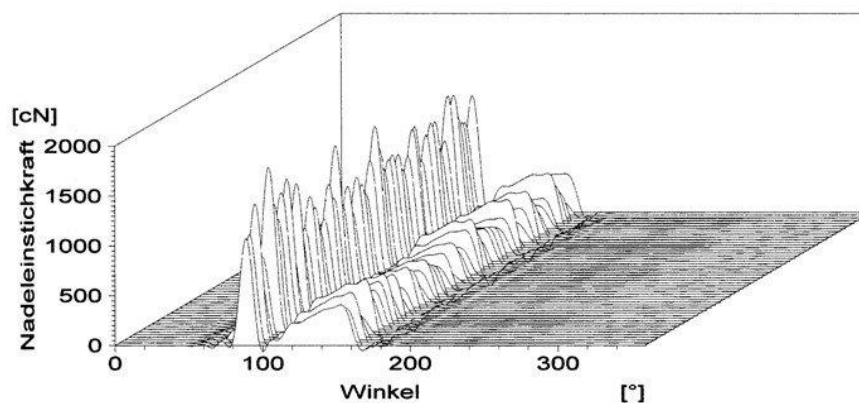
- Współzależność geometrii igły szyjącej i siły wklucia igły:



Źródło: DITF Denkendorf

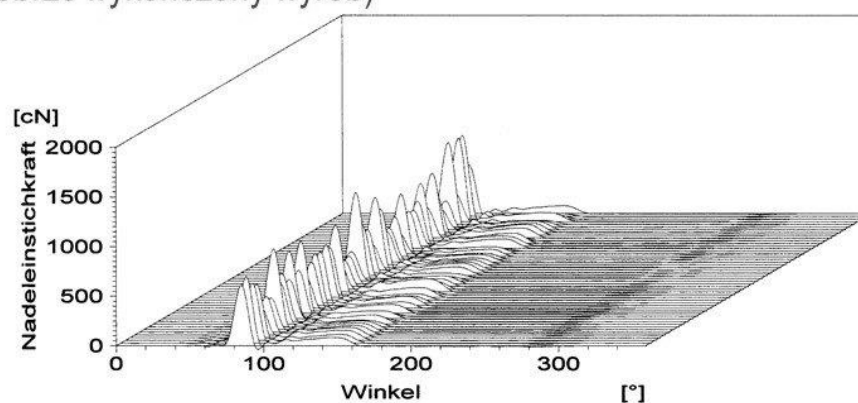
Badanie przeszywalności wyrobów: pomiar siły wklucia igły

- Przykład: wyrób z dużą siłą wklucia igły szyjącej (wyrób bez żadnego wykończenia)



Badanie przeszywalności wyrobów: pomiar siły wklucia igły

- Przykład: wyrób z niewielką siłą wklucia igły szyjącej (dobrze wykończony wyrób)



Badanie wpływu wykończenia wyrobu na ilość uszkodzonych oczek w procesie szycia:

- | | | |
|--------------|------------------|--------------------------|
| ➤ Działania | Budowa: | Prawo/lewa działania |
| | Numeracja: | E 40, E 68 |
| | Przędza: | 100 % PES-Filamentowa |
| ➤ Ustawienia | Maszyna: | Pfaff Stebnówka, Typ 483 |
| | Prędkość: | 2000 U/min |
| | Długość ściegu: | 3 mm |
| | Ilość wkluć: | 50 |
| | Kierunek szycia: | Oczka działania |
| | Ilość warstw: | 2 |
| | Igła: | 70 SES |

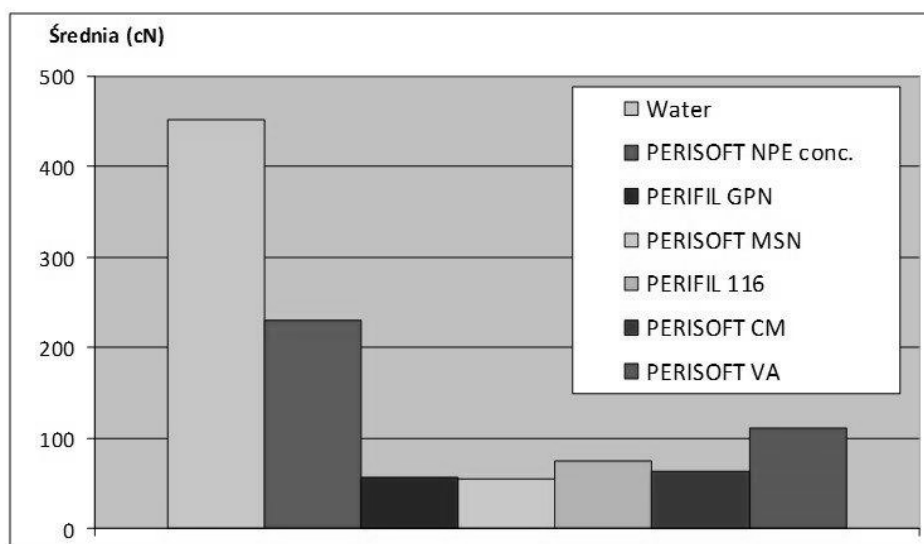
➤ Zastosowany zmiękcacz:

Produkt	Skład chemiczny
PERISOFT NPE conc.	Niejonowa emulsja polietylenowa
PERIFIL GPN	Niejonowa emulsja parafinowa
PERISOFT MSN	Makroemulsja silikonowa
PERIFIL 116	Parafina + Polietylen (mieszanina)
PERISOFT CM	Amid kwasu tłuszczowego + silikon (mieszanina)
PERISOFT VA	Amid kwasu tłuszczowego + parafina + polietylen (mieszanina)

➤ Wyniki pomiaru siły wkłucia igły, dzianina E40:

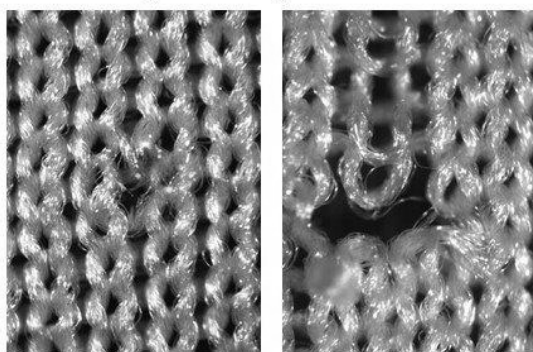
Wykończenie		Wartość średnia (cN)	Wartość minimalna (cN)	Wartość maksymalna (cN)
Woda	--	452	235	1068
PERISOFT NPE conc	20 g/l	231	68	874
PERIFIL GPN	20 g/l	57	38	90
PERISOFT MSN	20 g/l	56	31	128
PERIFIL 116	20 g/l	75	41	153
PERISOFT CM	30 g/l	63	43	95
PERISOFT VA	30 g/l	111	52	305

➤ Wyniki pomiaru siły wkłucia igły, dzianina E40:



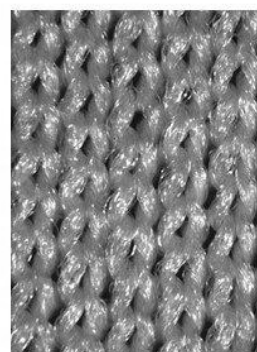
➤ Wyniki pomiaru siły wkłucia igły, dzianina E40:

Wyrób bez wykończenia



↓
Uszkodzone oczka i wskutek tego utworzyła się siateczka zerwanych oczek

Dobrze wykończony wyrób

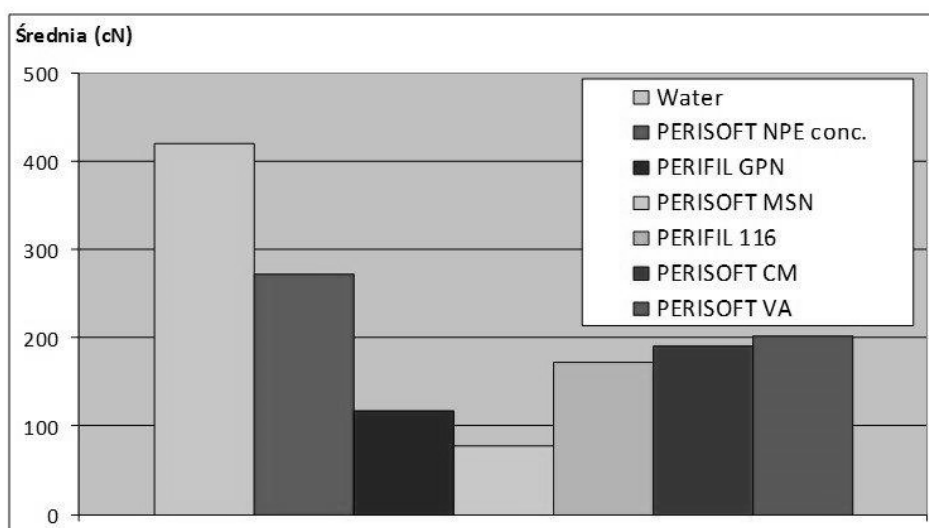


↓
Żadnych uszkodzonych oczek

➤ Wyniki pomiaru siły wklucia igły, dzianina E68

Wykończenie		Wartość średnia (cN)	Wartość minimalna (cN)	Wartość maksymalna (cN)
Woda	--	420	340	592
PERISOFT NPE conc.	20 g/l	272	205	456
PERIFIL GPN	20 g/l	117	80	179
PERISOFT MSN	20 g/l	78	59	120
PERIFIL 116	20 g/l	173	127	316
PERISOFT CM	30 g/l	191	135	308
PERISOFT VA	30 g/l	202	127	430

➤ Wyniki pomiaru siły wklucia igły, dzianina E68



Próby przetestowania wyników w praktyce

Proces produkcji, konfekcjonowania damskich slipów:

1. Wszywanie klinów
2. Zamykanie bocznych szwów
3. Doszywanie ściągaczy, gumek
4. Zamykanie dolnych szwów
5. Wszywanie tasiemki
6. Fastrygowanie tasiemki
7. Wszywanie etykiety
8. Fastrygowanie dolnych szwów



Podsumowanie (I)

• Problemy z szyciem cienkich, delikatnych wyrobów dzianych nie pojawiają się przypadkowo, lecz w wielu przypadkach są spowodowane niedostateczną komunikacją w całym łańcuchu produkcji wyrobów:

- Konstrukcja wyrobu (dobór przędzy, parametry w dzianiu)
- Cały przerób wyrobu i szczególnie wykończenie dzianiny
- Projekt wyrobu
- Parametry podczas konfekcjonowania (igła, ustawienie maszyny do szycia, itd.)

Chemia prowadzi do wyników !

Najwyższej jakości awiważe i szczególnie starannie dobrane dla klienta wykończenia bardzo delikatnych wyrobów (zmiękczacze), umożliwia uzyskanie bardzo delikatnej konfekcji. Prowadzi to, do znaczącej poprawy jakości produktu końcowego.

Suplement

Część prezentowanych wyników pochodzi z następującego projektu badawczego:

Rozwój nowych, skutecznych awiważy nici szwalniczych do efektywnego i bezbłędnego przeszywania delikatnych wyrobów dzianych
Numer projektu: KF2555103CK0

Chceliśmy podziękować firmie AiF Projekt GmbH za badania i promocję projektu na podstawie Centralnego Programu Innowacji (ZIM)

Chcielibyśmy również podziękować naszym partnerom projektu Gütermann GmbH, Gutach und DITF, Denkendorf jak też firmie Mey GmbH & Co. KG, Albstadt, za ich inspirujące dyskusje i dobrą wspólną pracę.

Wykorzystanie związków czwartorzędowych w funkcjonalizacji właściwości użytkowych barwników

Utilization of quaternized compounds in functionalization of dye application properties

Agnieszka Szymczak¹,

Małgorzata Piotrowska²,

Jolanta Sokołowska¹

¹ Politechnika Łódzka, Instytut Technologii Polimerów i Barwników

² Politechnika Łódzka, Instytut Technologii Fermentacji i Mikrobiologii

Streszczenie

W obecnych czasach obserwuje się zwiększoną liczbę prowadzonych badań dotyczących wytwarzania produktów o podwyższonych właściwościach antydrobnoustrojowych. W dogodnych warunkach środowiska drobnoustroje zdolne są do adhezji na różnego rodzaju powierzchniach, co w konsekwencji prowadzi do utworzenia się na nich trudnego do usunięcia biofilmu. Zastosowanie związków z czwartorzędowym atomem azotu jest jedną z metod unieszkodliwiania mikroorganizmów stosowaną w wielu gałęziach przemysłu.

Summary

Nowadays, there are observed numerous researches towards obtaining of products with enhanced antimicrobial properties. In favourable conditions microbes are able to adhesion on various surfaces, which in consequence lead to creation of biofilm layer difficult to removing. Application of compounds with quaternized nitrogen atom is one of the method neutralizing of microbes used in many branches of industry.

1. BIOFILM

Na kuli ziemskiej żyje około pięciu kwintylionów bakterii, które odgrywają istotną rolę w procesie obiegu pierwiastków. Biorą udział między innymi w procesie gnicia, fermentacji, a także podczas oczyszczania ścieków i w produkcji żywności. Ponadto, bakterie potrafią produkować różne substancje ważne dla funkcjonowania ekosystemu, jak na przykład niektóre witaminy. Dzięki łatwej manipulacji genetycznej mogą być wykorzystywane w farmacji jako producenci insuliny [1]. Jednakże, niektóre bakterie są czynnikami patogennymi zdolne do adhezji na powierzchniach biotycznych, jak również abiotycznych prowadząc do zakażeń i chorób zakaźnych.

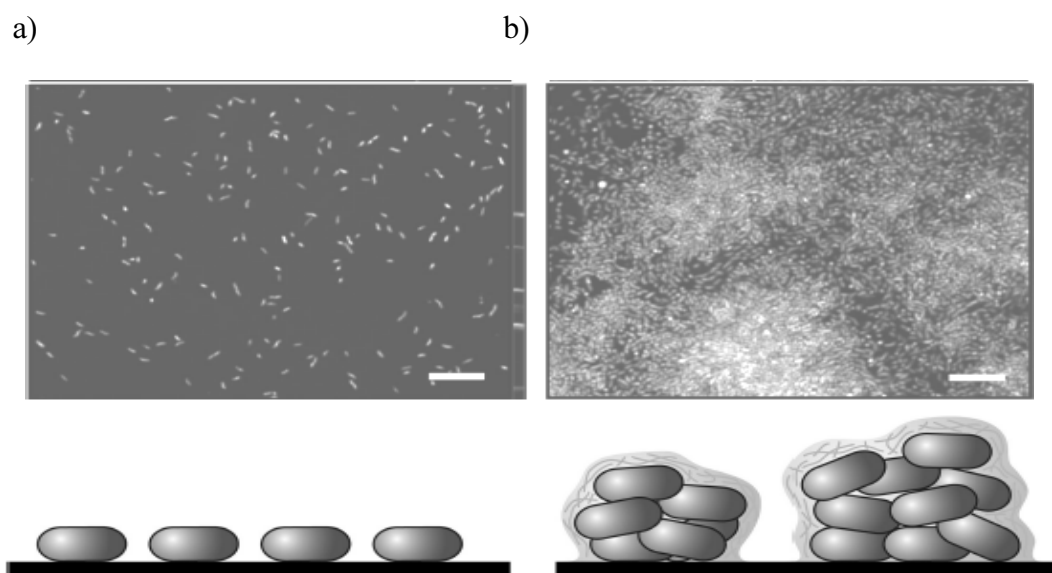
Zgłębienie mechanizmów kontrolujących rozwój skupionych na powierzchni mikroorganizmów, spowodował początek badań dotyczący biofilmu. Odporność błon biologicznych na środki antymikrobiologiczne, chemioterapeutyki oraz działanie biocydów stanowi duży problem dla przemysłu między innymi spożywczego, farmaceutycznego oraz medycznego. Na działanie drobnoustrojów są narażone również wyroby włókiennicze. Materiały tekstylne, zwłaszcza naturalnego pochodzenia, ze względu na zdolność pochłaniania wilgoci oraz dużą powierzchnię, zapewniają doskonałe środowisko, które umożliwia wzrost liczby drobnoustrojów. Stwarza to nieustanne poszukiwanie nowocześniejszych metod zapobiegania, a także zwalczania biofilmu.

Pierwsze badania nad drobnoustrojami zostały przeprowadzone dość późno, bo w XIX wieku, jednak już od dawna ludzie nieświadomie wykorzystywali te organizmy przy produkcji wina, piwa, zakwasu czy w mleczarstwie. Prekursorami w badaniach byli Ludwik Pasteur, francuski chemik i mikrobiolog, który jako pierwszy określił znaczenie mikroorganizmów w procesie fermentacji i gnicia oraz Robert Koch, niemiecki mikrobiolog – odkrywca m.in. bakterii wywołujących węglikę, cholerę i gruźlicę. Od tego czasu rozwój mikrobiologii pozwolił na szczegółowe określenie roli drobnoustrojów w niezliczonej liczbie procesów przebiegających zarówno w środowisku jak i w organizmach żywych [2].

Bakterie istnieją na globie ziemskim od ok. 4 miliardów lat, natomiast zjawisko biofilmu zostało po raz pierwszy zaobserwowane dopiero w XVII wieku przez Antoniego van Leeuwenhoeka, który przy użyciu prostego mikroskopu obserwował płytkę. Już w 1973 roku Characklis badał biofilm w wodnych systemach przemysłowych i wykazał, że jest on nie tylko bardzo trwały, ale także odporny na wszelkiego rodzaju detergenty. W późniejszym czasie zjawisko powstawania biofilmu zostało dokładnie zbadane przy użyciu mikroskopu elektronowego. Od tego czasu prowadzone są intensywne badania dotyczące biofilmów w warunkach przemysłowych i ekologicznych oraz w środowiskach bardziej istotnych dla zdrowia publicznego [3].

Biofilm to zbiór komórek bakteryjnych zamkniętych w matrycy złożonej głównie z polisacharydów, który jest nieodwracalnie związany z powierzchnią, co oznacza że nie zostanie on usunięty przez płukanie. W zależności od tego w jakim środowisku tworzy się biofilm mogą się w nim znaleźć również takie elementy jak kryształy, elementy skorodowane czy składniki krwi [4]. Umożliwia on łatwiejszy dostęp bakterii do składników odżywczych, dodatkowo jest doskonałą barierą chroniącą przed czynnikami zewnętrznymi, działaniem środków dezynfekujących, a przede wszystkim mechanizmami obronnymi gospodarza. W ten sposób tworzy idealne środowisko do dalszego dynamicznego rozwoju [5].

W zależności od warunków środowiska i rodzaju podłoża biofilmy mogą tworzyć struktury jednowarstwowe lub wielowarstwowe [5].



Rysunek 1. Struktura jednowarstwowa (a) i wielowarstwowa biofilmu (b) [5]

Biowarstwy powszechnie można spotkać na podłożach stałych w obecności środowiska wodnego, na granicy fazowej cieczy i gazu czy powierzchni tkanek organizmów żywych, czyli wszędzie tam gdzie jest dostęp do wody [5].

W strukturze biofilmu biorąc pod uwagę ich morfologię wyróżnia się następujące modele [6]:

1. dwuwymiarowa płaska struktura, homogenna, tworząca się na płytce nazębnej,
2. struktura piętrowej mikrokoloni otoczona zewnątrzkomórkowymi związkami polimerów, wytwarzana najczęściej przez organizmy patogenne,
3. model, który kształtem przypomina grzyba. Stanowi on najbardziej złożony typ. Po między strukturami występują kanaliki wodne łączące wnętrze biofilmu ze środowiskiem i rozprowadzające składniki odżywcze.

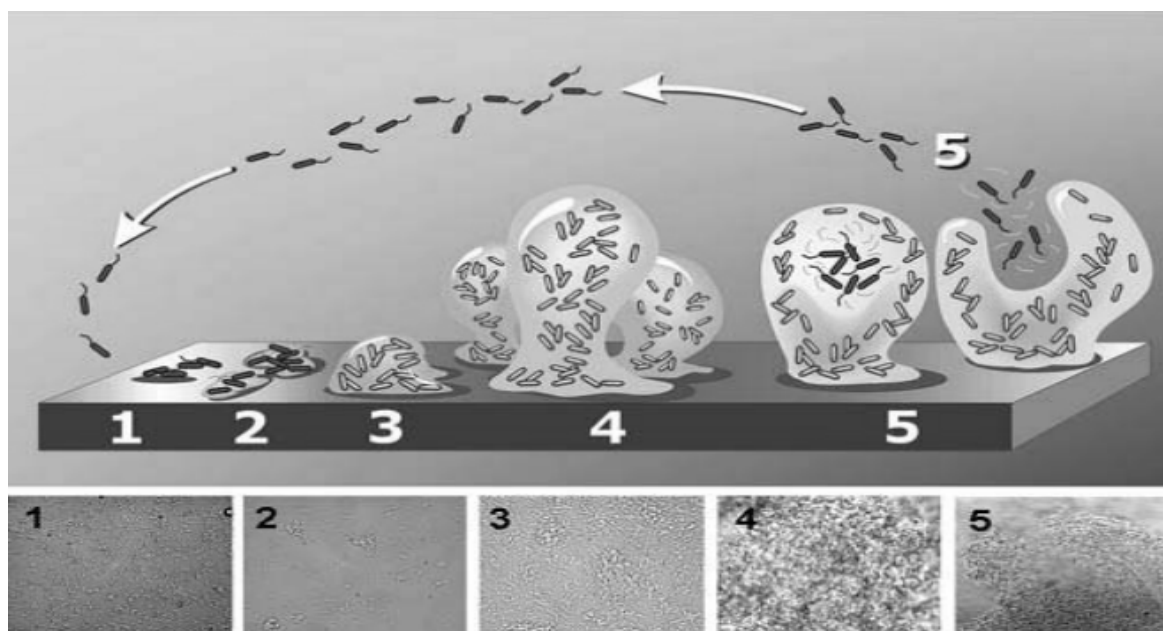
Błona biologiczna składa się z wielu mikroorganizmów, bakterii, glonów, grzybów, a także pierwotniaków skondensowanych na stałym podłożu i będącym w stałym kontakcie z wilgotnym podłożem. Badania wykazały, że w większości biofilmów tylko 15% suchej masy to komórki drobnoustrojów, natomiast reszta to substancje przez nie wydzielane nazwane macierzą (ang. *matrix*) pozakomórkową (*Extracellur Polymeric Substances - EPS*), która otacza mikrokolonie biofilmu [7].

W skład EPS wchodzi: polisacharydy, białka, kwasy nukleinowe, cząsteczki sygnalizacyjne, związki organiczne i nieorganiczne, które pochodzą ze środowiska powstawania biofilmu [6].

Każdy ze składników posiada określoną funkcję. Białka, polisacharydy i DNA są odpowiedzialne za adhezję do powierzchni, agregację komórek i wzrost ich gęstości. Istnieją w matrycy także polisacharydy hydrofilowe, które zapewniają utrzymanie środowiska uwodnionego chroniącego kolonie przed wysuszeniem. Naładowane polisacharydy i białka odpowiadają za sorpcję związków organicznych służących do kumulacji związków odżywczych oraz nieorganicznych, dzięki którym możliwe jest powstawanie żelu polisacharydowego ułatwiającego wymianę jonową [8].

Powstawanie biofilmu

Biofilm tworzy się w momencie osadzania pojedynczych komórek na stałej powierzchni. Proces jego powstawania jest wielostopniowy, ale możemy wyróżnić główne etapy: adsorpcję, adhezję, adherencję. Zjawisko **adsorpcji**, czyli przyłączania substancji do powierzchni stałej jest konsekwencją występowania wiązań jonowych, wodorowych, kowalencyjnych lub sił van der Waalsa. Dzięki tym zjawiskom tworzy się warstwa kontaktowa przez absorpcję substancji organicznej z wodnego podłoża. Nagromadzenie tej organicznej substancji jest pierwszym etapem umożliwiającym rozwój mikroorganizmów i adhezję komórek. Kolejny etap czyli **adhezja** to już trwałe połączenie komórki z powierzchnią podłoża. Ważną rolę są tu oddziaływania międzykomórkowe, które powodują zbliżenie komórki do powierzchni, tak aby możliwe było powstanie stałego połączenia chemicznego. Ostatni z wyróżnionych etapów to **adherencja**. Jest ona ściśle związana z oddziaływaniami międzykomórkowymi, powodującymi unieruchomienie komórek [9].

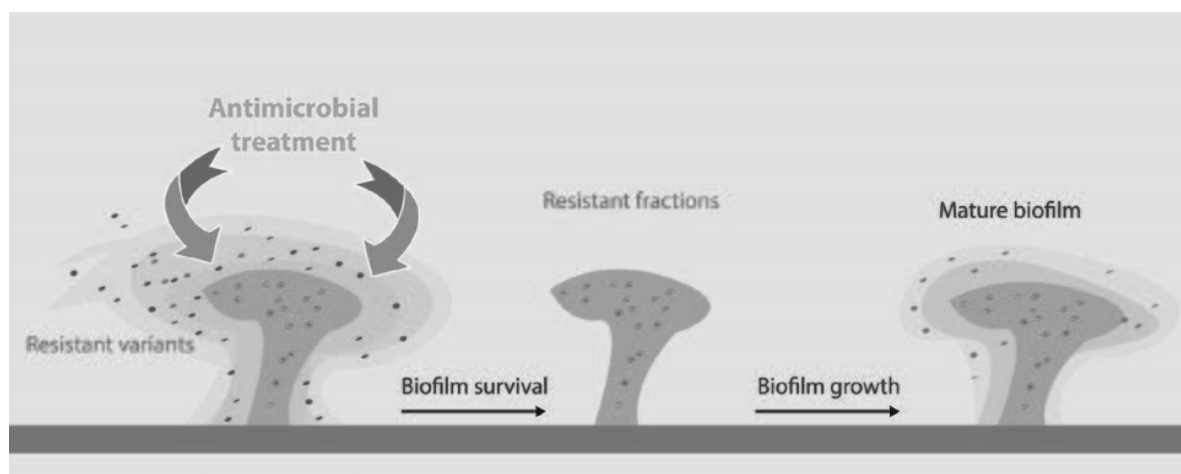


Rysunek 2. Stadia rozwoju biofilmu [10]

1 – tworzenie warstwy kontaktowej, 2 – początek adhezji komórek, 3 – tworzenie mikrokolonii, 4 – dojrzały biofilm, 5 – odrywanie się komórek od biofilmu

W literaturze dokonuje się również podziału na pięć stadiów, zgodnie z przedstawionym schematem na rysunku 2. Należy zwrócić uwagę na stadium tzw. odwracalnej adhezji (etap 1), gdy w trakcie tworzenia się warstwy kontaktowej możliwe jest skuteczne usunięcie biofilmu z powierzchni. W momencie, gdy proces formowania biofilmu przejdzie w kolejne stadia, jego usunięcie staje się niekiedy niemożliwe [9,11].

Struktura biofilmu utrudnia dotarcie czynników toksycznych do wnętrza błony i opóźnia ich dyfuzję. Zewnątrzkomórkowe warstwy biofilmu są barierą chroniącą komórki przed wysychaniem i fagocytozą, mającą zdolność wiązania substancji niezbędnych komórce do metabolizmu. Komórki bakterii żyjące w dużych skupiskach wykształciły dodatkową odporność na biocydy, antybiotyki i substancje o działaniu przeciwdrobnoustrojowym.



Rysunek 3. Mechanizm obronny komórek biofilmu przed działaniem antybiotyków [12]

Dzięki zwartej budowie biofilmu i uśpionym czynnościom życiowym, a także ochronie wynikającej z obecności medium, naturalne i syntetyczne substancje chemiczne mają utrudniony dostęp do drobnoustrojów tworzących biofilm, co uniemożliwia ich zniszczenie. Dlatego też największym problemem związanym z błonami biologicznymi jest ciągle rosnąca odporność mikroorganizmów na antybiotyki i inne chemoterapeutyki. Zniszczenie zewnętrznej warstwy dojrzałej postaci biofilmu jest nieefektywne, gdyż zostanie ona szybko odbudowana. Zagregowane komórki posiadają nawet tysiąckrotnie mniejszą podatność na działanie środków antydrobnoustrojowych niż komórki rozproszone. Medium biofilmu zawierające zewnątrzkomórkowe substancje polimeryczne (EPS) może działać jak absorbent lub reagent, redukując liczbę środków biobójczych mogących zadziałać na komórki biofilmu wydzielając specyficzne substancje ochronne [13].

Ważnym czynnikiem w powstawaniu biofilmu jest charakter i rodzaj powierzchni. Materiały o szorstkiej chropowatej powierzchni są chętniej i częściej zasiedlane przez mikroorganizmy niż powierzchnie całkowicie gładkie. Badania wykazały zależność pomiędzy wzrostem kolonii mikroorganizmów a chropowatością zasiedlanej powierzchni, jednak ma to odzwierciedlenie głównie w przypadku bakterii. W przypadku grzybów nie obserwuje się takiej zależności i może to być związane z ich wielkością [9].

1.2. Biofilm w środowisku naturalnym i warunkach przemysłowych

Aktualnie występowanie wielogatunkowych biofilmów jest zjawiskiem powszechnym i nie zawsze jest on tworem niechcianym np. w naturalnym środowisku może tworzyć układ symbiotyczny z innymi organizmami. Przykładem może być bakteria *Rhizobium*, zasiedlająca korzenie roślin motylkowych w formie biofilmu. Dzięki jej obecności roślina otrzymuje łatwą do przyswojenia formę zredukowanego azotu z powietrza co powoduje, że jest niezależna od obecności nawozów azotowych w glebie. Bakterie otrzymują w zamian substancje organiczne powstałe w procesie fotosyntezy. Natomiast w przemyśle zjawisko biofilmu ma zastosowanie w biologicznych oczyszczalniach ścieków [14].

Pomimo licznych dziedzin, w których rola powstającego biofilmu jest pozytywna istnieje także wiele negatywnych skutków jego oddziaływania. Jego powstawanie znacznie utrudnia utrzymanie higieny tam, gdzie jest to niezbędne m.in. w szpitalach, hospicjach, basenach, szkołach, przedszkolach i zakładach produkcji artykułów spożywczych. Utworzenie się biofilmu o składzie patogennym jest groźne nie tylko dla zdrowia człowieka, ale także dla środowiska. Dodatkowo niektóre mikroorganizmy mogą osiedlać się na narzędziach medycznych takich jak implanty, zastawki, cewniki czego skutkiem może być rozwój zakażenia zaraz po implantacji. Unieszkodliwienie bakterii w biofilmie jest niezwykle trudne, ponieważ dzięki wytwarzanej matrycy są one odporne na antybiotyki i detergenty. Podczas badań nad nowymi związkami antibakteryjnymi, są przeważnie prowadzone także testy na biofilmach, gdyż znana jest ich znacząca rola w nawracających i trudnych do wyleczenia infekcjach oraz tendencji do lekooporności [15].

Biofilm może także tworzyć się na różnych urządzeniach niszcząc je i w konsekwencji powodując znaczne straty materialne. Jednym z większych problemów powstałych przez osadzanie się mikroorganizmów jest obecność biofilmów w sieciach wodociągowych. Bakterie obecne wewnątrz rur wykazują aktywność metaboliczną w efekcie czego produkują kwas uszkadzający przewody kanalizacyjne i rury wodociągowe. W przemyśle farmaceutycznym czy spożywczym zjawisko tworzenia biofilmu jest trudnym zagadnieniem generującym duże straty finansowe, dodatkowo jest zagrożeniem dla pracowników uczestniczących w procesie obróbki lub produkcji, ze względu na fakt, iż nawet podczas dokładnego mycia używanych sprzę-

tów mogą na nich przetrwać populacje bakterii, namnażanie drobnoustrojów w płynach chłodzących używanych w procesach obróbki metalu i ostatecznie wnikanie mikroorganizmów lub produktów ich rozkładu przez drogi oddechowe do organizmu człowieka [15].

Zjawisko biodegradacji na powierzchniach budynków również jest związane z działalnością mikroorganizmów, zarówno bakterii, jak i grzybów co powoduje niszczenie budowli znajdujących się nad ziemią, pod ziemią, a także w środowisku wodnym. Rozwój tych grzybów jest bardzo szkodliwy dla zdrowia człowieka, mogą się osiedlać na wielu materiałach takich jak farby, elementy drewniane czy metalowe, a ich metabolity mogą posiadać działanie rakotwórcze, bądź stanowić przyczynę alergii [15].

1.3. Metody zapobiegania i usuwania biofilmu

Warstwa biofilmu tworzy się i przywiera do powierzchni bez względu na panującą temperaturę, pH czy zanieczyszczenia, jednocześnie tworząc powłokę utrudniającą usunięcie w procesie mycia czy dezynfekcji. Powszechnie stosowane metody usuwania drobnoustrojów za pomocą chloru czy antybiotyków nie dają aktualnie zadowalających wyników, co jest związane z rozwijaniem przez drobnoustroje nowych systemów adaptacyjnych i uodparnianie się. Przyczyną tego zjawiska jest stosowanie na bardzo szeroką skalę i w wysokich dawkach środków antyseptycznych co dodatkowo niekorzystnie wpływa na środowisko. Aby środki dezynfekujące były skuteczne należy często zmieniać stosowane preparaty co zapobiegnie przystosowaniu się mikrobów do nowych warunków [16].

Metody zapobiegania powstawania biofilmu [16]:

- niedopuszczenie do powstania osadu mineralnego,
- kontrola parametrów wody,
- minimalna obecność powierzchni porowatych i nasiąkliwych,
- mycie i dezynfekcja bezpośrednio po zakończeniu procesu,
- dobór odpowiednich parametrów mycia i dezynfekcji (tj. czas, stężenie, detergent),
- zwalczanie ognisk korozji.

Metody usuwania biofilmu z nieożywionych powierzchni dzielimy na trzy grupy [16]:

- fizyczne,
- biologiczne,
- chemiczne.

Do metod **fizycznych** zalicza się mycie powierzchni, czyli usuwanie ognisk bakteryjnych w sposób mechaniczny poprzez skrobanie czy szczotkowanie. Kolejnym działaniem może być stosowanie wysokiej temperatury, co pozwala na zabicie tylko drobnoustrojów wolnożyjących, a nie jest gwarancją unieszkodliwienia komórek biofilmu, ponieważ mogą one wytwarzać formy przetrwalnikowe. Degradację bakterii można przeprowadzić również przy użyciu fal dźwiękowych o wysokich częstotliwościach [16].

W metodzie **biologicznej** stosowane są bakteriofagi wirusowe, które są zdolne do zaatakowania bakterii, powodując jej infekcję i w konsekwencji lizę komórki. Również są przydatne, gdy trzeba usunąć biofilm w trudno dostępnym miejscu, ale ich działanie jest selektywne, co oznacza, że nie można przy ich użyciu usunąć wielogatunkowych kolonii [16].

Stosowanie środków **chemicznych** jest najbardziej rozwiniętą grupą wśród metod usuwania biofilmów, jednak może nie być całkowicie efektywne ze względu na ograniczone wnikanie w głąb struktury i nabywanie przez mikroorganizmy cech oporności. W ostatnim

czasie dużym zainteresowaniem cieszą się „opakowania aktywne”, które posiadają właściwości chroniące produkty spożywcze dodatkowo mogą również przedłużać ich trwałość do spożycia [17].

2. TKANINY BIOAKTYWNE

Kluczową rolę odzieży stosowanej w XXI wieku jest ochrona konsumenta przed wpływem czynników zewnętrznych. Właściwości ochronne oraz użytkowe odzieży są zdefiniowane głównie przez właściwości materiałów włókienniczych, z jakich ją wykonano. Ostatnimi czasy rośnie zainteresowanie materiałami włókienniczymi, które posiadają właściwości biobójcze. Istnieje wiele procesów fizycznych oraz chemicznych, które nadają tkaninie właściwości antybakteryjne.

W praktyce, działanie przeciwdrobnoustrojowe uzyskuje się przez m.in. zastosowanie odpowiednich środków chemicznych w fazie końcowej produkcji tkaniny lub podczas procesu przędzenia, przez włączenie substancji antyseptycznych do włókien chemicznych [18].

Tkaniny bioaktywne otrzymuje się np. w wyniku: dodania substancji bakteriostatycznych (np. triclosan - eter 2,4,4-trichloro-2-hydroksydifenylowy) do roztworu przędzalniczego, przed etapem wyciskania. Kolejnym sposobem jest metoda przyjęta przez angielską firmę „Stayfresh”, która wykorzystuje właściwości srebra i krzemionki, z których obie po wejściu w kontakt z wodą lub z wilgocią zahamowują wzrost populacji bakterii m.in. w dywanach, tkaninach, a także w materacach i pościeli, odcinając źródło ich odżywiania. Oprócz właściwości antyseptycznych, włókna te są bezpieczne i nietoksyczne, ponieważ kontrolują one obecność pleśni i grzybów, takich jak *Escherichia coli* i *Staphylococcus aureus*. Kolejną metodą jest modyfikacja włókna poprzez szczepienie. To w tej dziedzinie francuski Instytut Materiałów Tekstylnych w Ecully opracował tzw. tkaniny bioaktywne. W tych materiałach włókienniczych, łańcuchy cząsteczek zawierających substancje antyseptyczne są szczepione na polimerach bazowych surowego materiału. Łańcuchy polimerów, które rozwijają się poprzecznie od pierwszej cząsteczki, nadają tkaninie właściwości bakteriobójczych. W przypadku bezpośredniego kontaktu, tkaniny te działają bardzo szybko w stosunku do bakterii, a ich bakteriobójcza właściwość pozostaje nienaruszona nawet po praniu. Tkaninę bioaktywną można również uzyskać dzięki wykańczaniu tkanin przez wykorzystanie określonych substancji czynnych. Po obróbce cieplnej (suszenie lub kondensacja), otrzymując produkty, które osadzone są na strukturze materiału włókienniczego.

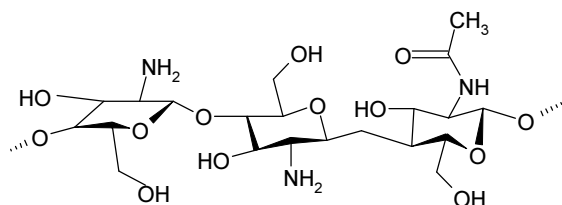
2.1. Środki biobójcze stosowane we włókiennictwie

Środek biobójczy stosowany na tkaninie powinien posiadać następujące cechy [18]:

- szerokie spektrum skuteczności przeciwko bakteriom i grzybom,
- trwały przez cały okres życia produktu,
- nietoksyczny dla ludzi przy określonych stężeniach - bezpieczny w obsłudze i stosowaniu,
- bezbarwny i bezzapachowy,
- w rozsądnej cenie i skuteczny w niskich stężeniach,
- odporny na wypłukiwanie, czynniki atmosferyczne i promienie słoneczne,
- nie przyspieszający lub katalizujący procesy degeneracyjne,
- nadający się do użycia w standardowych maszynach tekstylnych,
- wytrzymujący warunki przetwarzania i temperatury,
- przyjazny środowisku.

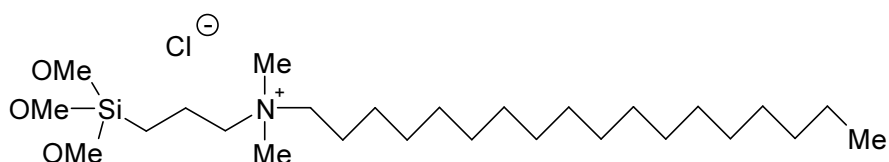
Związkami spełniającymi powyższe kryteria są m.in.:

chitozan - deacetylowana pochodna chityny. W przyrodzie występuje w pancerzach morskich skorupiaków.



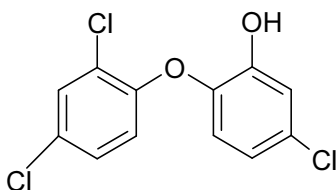
Posiada on właściwości antyseptyczne, a oprócz tego jest biodegradowalny oraz nietoksyczny. W celu nadania tkaninie własności antybakteryjnych, chitozan dodawany jest do roztworu przedzalniczego lub stosowany jest jako środek wykończeniowy gotowej tkaniny. Związek ten, ze względu na swoją budowę, cechuje się bardzo dobrą aktywnością w stosunku do wielu drobnoustrojów [19].

czwartorzędowe sole amoniowe – związki powierzchniowo czynne, zaliczane do grupy biocydów, np.: przykład: chlorek amoniowy 3-trójmetoksylanopropylodwumetylooktadecylowy)



Część hydrofilową tego związku stanowi dodatnio naładowany atom azotu wraz z grupami alkilowymi, zaś częścią hydrofobową jest długi łańcuch alkilowy. Związek ten wykazuje dobrą aktywność bakteriobójczą i grzybobójczą [20].

halogenowane fenole – grupa związków do których należą m.in.: triclosan, krezol oraz chlo-roksylenol.



Triclosan

Halogenowane fenole są stosowane na szeroką skalę jako środki antyseptyczne. Przyczyniło się to do wykształcenia u szczepów bakterii, odporności na te związki. Przykładem takich drobnoustrojów są pałeczki Gram-ujemne, które należą do rodzajów *Pseudomonas*, *Flavobacterium*, *Achromobacter* oraz *Xantomonas*. Halogenowane fenole mają szerokie zastosowanie w takich dziedzinach jak: medycyna oraz branża kosmetyczna [21].

nanocząstki metali szlachetnych – składają się z około 100 atomów każdy. Wykazują silne działanie grzybobójcze, a także bakteriobójcze. Posiadają charakter niejonowy, ponieważ metal występujący w nanocząsteczkach nie występuje w postaci kationu oraz nie zawiera

chemicznie dołączonych grup anionowych. Roztwory koloidalne o bardzo dobrych właściwościach antyseptycznych składają się z takich nanocząsteczek metali jak srebro, miedź oraz złoto [22,23].

nanocząstki tlenków metali – struktury podobne do koloidalnych roztworów nanocząsteczek metali pod względem budowy oraz zachowania w roztworze. Wykazują one odmienny mechanizm działania przeciwbakteryjnego. Posiadają właściwości półprzewodnikowe, mogą wykazywać efekt fotokatalityczny. Przykładami nanocząsteczek tlenków metali mogą być: tlenek srebra, tlenek cynku, tlenek cyny oraz dwutlenek tytanu [24].

Tabela 1. Wybrane biocydy stosowane do ochrony materiałów technicznych [25]

Rodzaj biocydu	Zastosowanie
Bronopol	powłoki malarskie, włókna, skóry, gumy
Tlenek miedzi	drewno
Triclosan	włókna syntetyczne, gumy, powłoki malarskie
Srebro	płyny chłodząco-smarujące, gumy, włókna syntetyczne
Czwartorzędowe sole amoniowe	konstrukcje murowane, włókna, skóry
Chlor, miedź	płyny chłodząco-smarujące

Chociaż wyżej wymienione związki cechuje wysoka aktywność biobójcza na szerokie spektrum drobnoustrojów, nie są one pozbawione wad, które ograniczają, a nawet dyskwalifikują ich stosowanie. W tabeli 2 przedstawiono zestawienie biocydów stosowanych do różnych włókien [26].

Tabela 2. Zestawienie biocydów stosowanych do różnorodnych włókien

Biocyd	Włókno	Metoda aplikacji	Produkt handlowy	Komentarz
Srebro	Poliester	F/I	Tak	powolne uwalnianie, trwały, ale istnieje możliwość wyczerpania się, nanosrebro wywołuje chorobę-argyrię [27]
	Nylon	I	Tak	
	Wełna	F	Tak	
	Regenerowana celuloza	F	Tak?	
IV-rzędowe sole amoniowe	Bawełna	F	Tak	wiążą się kowalencyjne, bardzo trwałe, z czasem uodparniają się na drobnoustroje
	Poliester	F	Tak	
	Nylon	F	Tak	
	Wełna	F	Nie	
PHMB	Bawełna	F	Tak	potrzebne duże ilości podczas aplikacji, potencjalna odporność bakteryjna
	Poliester	F	Tak	

	Nylon	F	Tak	
Triclosan	Poliester	F/I	Tak	potrzebne duże ilości podczas aplikacji, z czasem uodparnia się na drobnoustroje, rozpada się z utworzeniem toksyczne dioksyny, zakazany w niektórych krajach europejskich.
	Nylon	F/I	Tak	
	Polipropylen	I	Tak	
	Octan celulozy	I	Tak	
	Włókno akrylowe	I	Tak	
Chitozan	Bawełna	F	Nie	pogarsza właściwości estetyczne, mała trwałość
	Poliester	F	Nie	
	Włna	F	Nie	
N-halamina	Bawełna	F	Nie	potrzebuje regeneracji, nieprzyjemny zapach pochodzący resztowego chloru
	Poliester	F	Nie	
	Nylon	F	Nie	
	Włna	F	Nie	

F- biocyd nanoszony na włókno w etapie wykańczalniczym

I- biocyd nanoszony w trakcie wytwarzania polimeru włóknotwórczego

2.2. Zarys historyczny, charakterystyka, budowa i zastosowanie czwartorzędowych soli amoniowych

Od długiego czasu, dodatnio naładowane związki takie jak IV-rzędowe sole amoniowe są szeroko stosowane jako środki dezynfekujące w medycynie, przemyśle i rolnictwie. Synteza coraz to nowszych środków dezynfekujących jest niezwykle ważna ze względu na uodparnianie się drobnoustrojów [28]. Po raz pierwszy zostały one otrzymane w 1890 roku przez rosyjskiego chemika Menschutkina jednak bez znajomości ich właściwości.

W 1916 roku Jacobs opisał właściwości i syntezę, a następnie niemiecki mikrobiolog Domagk w 1935 roku potwierdził właściwości zaznaczając, że związki takie muszą mieć w strukturze długi łańcuch węglowodorowy [29].

Czwartorzędowe sole amoniowe stanowią najliczniejszą grupę pośród kationowych związków powierzchniowo czynnych. Ich budowa oparta jest na atomie azotu połączonym z czterema organicznymi grupami poprzez wiązania kowalencyjne. Jeden z podstawników jest długim łańcuchem alkilowym posiadającym właściwości hydrofobowe natomiast kolejne trzy to krótkie łańcuchy alkilowe zawierające od jednego do trzech atomów węgla. Obecność więcej niż jednego dłuższego podstawnik przy atomie azotu powoduje zmniejszenie rozpuszczalności w wodzie oraz zmniejszenie aktywności biologicznej związku [30].



gdzie:

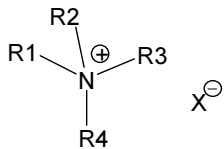
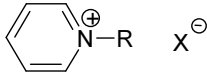
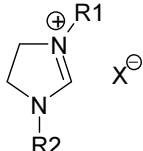
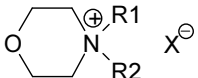
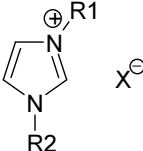
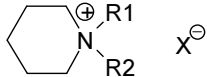
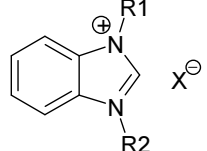
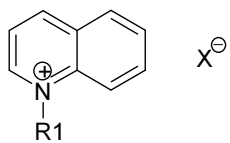
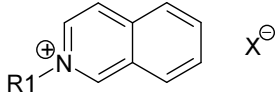
R_1, R_2, R_3 – grupy alkilowe (nasycone, nienasycone, rozgałęzione, nierozgałęzione, cykliczne lub acykliczne);

R_4 – długi hydrofobowy łańcuch alkilowy o długości C_8 - C_{18} ;

X^- – anion chlorkowy lub bromkowy

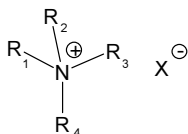
Rysunek 4. Struktura czwartorzędowej soli amoniowej [31]

Tabela 3. Podział związków zawierających czwartorzędowy atom azotu w zależności od ich budowy strukturalnej [32].

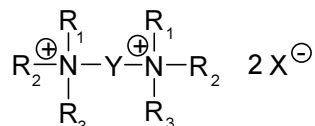
SOLE ALIFATYCZNE	SOLE AMONIOWE	
	SOLE PIRYDYNIOWE	
	SOLE IMIDAZOLINIOWE	
	SOLE MORFOLINIOWE	
	SOLE IMIDAZOLIOWE	
	SOLE PIPERYDYNIOWE	
	SOLE BENZIMIDAZOLIOWE	
	SOLE CHINOLINIOWE	
	SOLE IZOCHINOLINIOWE	

W grupie soli alifatycznych można dokonać podziału na [32]:

- **sole pojedyncze** – posiadające jeden fragment amfifilowy w cząsteczce;

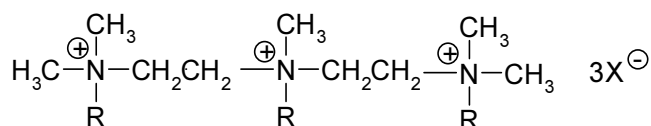


- **sole podwójne** – zawierające dwa amfifilowe fragmenty w cząsteczce, tzw. *surfaktanty gemini*;



Aktywność powierzchniowa gemini surfaktantów jest w większości przypadków nawet o dwa rzędy wielkości większa w porównaniu do soli pojedynczych [33].

- **sole wielokrotne** – mogą zawierać 3 lub więcej fragmentów amfifilowych.

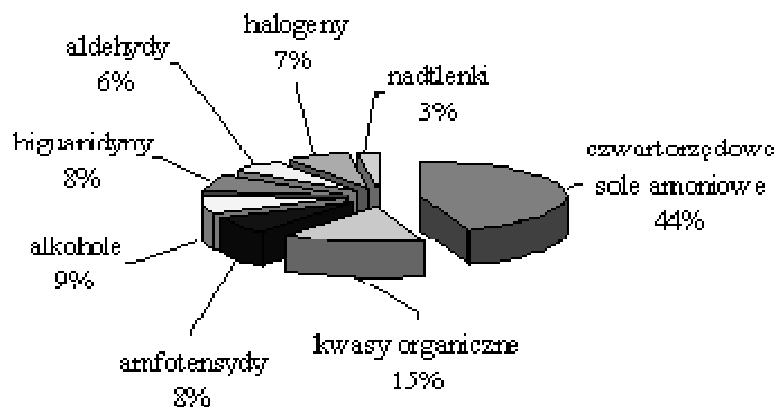


Czwartorzędowe sole amoniowe o łańcuchu alkilowym zawierające od 12 do 18 atomów węgla są szeroko stosowane jako środki dezynfekujące. Dzięki obecności dodatnio naładowanego atomu azotu oraz długiego łańcucha węglowodorowego w swojej strukturze, czwartorzędowe sole amoniowe są efektywnymi środkami antyelektrostatycznymi i kondycjonującymi w przemyśle włókienniczym. Dzięki zdolności adsorpcji kationów alkiloamoniowych na powierzchniach metalowych stosowane są w produktach o działaniu antykorozyjnym [33]. Środki na bazie czwartorzędowych soli są stosowane w środkach do użytku domowego, a w przemyśle używa się ich w układach chłodniczych do zwalczania powstających biofilmów. Ogromną rolę odgrywają także w rolnictwie jako pestycydy chroniące rośliny przed chorobami lub biocydy chroniące drewno. Znalazły również zastosowanie w medycynie w postaci środków odkażających, dezynfekujących, a także jako substancje aktywne w lekach [34].

Tabela 4. Zastosowanie w medycynie wybranych czwartorzędowych soli amoniowych [34]

Nazwa związku	Znaczenie w medycynie
chlerek <i>N</i> -dodecyloksykarboksymetylo- <i>N,N,N</i> -trimetyloamoniowy	inhibitor procesu wzrostu komórek drożdży
bromek ipratropiowy	stosowany przy leczeniu astmy oskrzelowej
jodek trimetyloamoniowy	wykorzystywany przy leczeniu jaskry-zmniejsza ciśnienie wewnątrzgałkowe
chlerek benzalkoniowy	wykorzystywany w urologii, ginekologii, farmaceutyce

Ze względu na swoje antymikrobiologiczne właściwości i niską toksyczność, czwartorzędowe sole amoniowe są główną grupą dezynfekantów co obrazuje poniższy wykres.



Rysunek 5. Udział procentowy substancji czynnych w środkach dezynfekcyjnych [35]

Czwartorzędowe sole amoniowe to związki szeroko stosowane m.in. [33,34,36]:

- środki dezynfekujące,
- składnik preparatów czyszczących,
- związki pomocnicze w przemyśle włókienniczym (stabilizacja barwników, impregnowanie tkanin, matowienie włókien),
- środki pomocnicze w hydrometalurgii (produkcji miedzi, kobaltu, niklu, wolframu, wanadu i uranu),
- składniki odżywek do włosów, szamponów, płukanek oraz past do zębów w przemyśle kosmetycznym,
- związki pomocnicze w przemyśle spożywczym (w mleczarniach, browarnictwie, cukrowniach, rzeźniach, wytwórniach napojów w przetwórstwie owocowo-warzywnym),
- związki pomocnicze w produktach do płukania tkanin,
- inhibitory korozji metali mających styczność z wodą, w układach chłodniczych, w roztworach kwasów, w ropie naftowej,
- składnik preparatów stosowanych w pływalniach oraz w systemach chłodniczych do zwalczania obrostów biologicznych,
- biocydy oraz w konserwacji obiektów budowlanych,
- w konserwacji drewna oraz obiektów budowlanych,
- związki pomocnicze w górnictwie (zbieracze w procesach flotacji) i w przemyśle naftowym (usuwanie z powierzchni morza produktów naftowych),
- składniki leków stosowanych w leczeniu chorób: cukrzycy, nerwicy, arytmii serca, nowotworów,
- leki związające mięśnie szkieletowe w anestezjologii,
- substancje antyelektrostatyczne (stosowane do włókien naturalnych i syntetycznych);
- składnik czynny w tabletkach wykorzystywanych w leczeniu gardła, np. Cholinex
- jako rozpuszczalniki oraz katalizatory w reakcjach Friedla – Craftsa.

Od czwartorzędowych soli amoniowych wywodzą się związki gemini wykazują znacznie większą aktywność antydnobnoustrojową przy znacznie niższych stężeniach niż związki monometryczne [37].

Surfaktanty gemini stosowane są również jako nośniki DNA. Charakteryzują się tym, że posiadają zdolność do tworzenia stabilnych kompleksów w połączeniu z kwasami nukleinowymi-

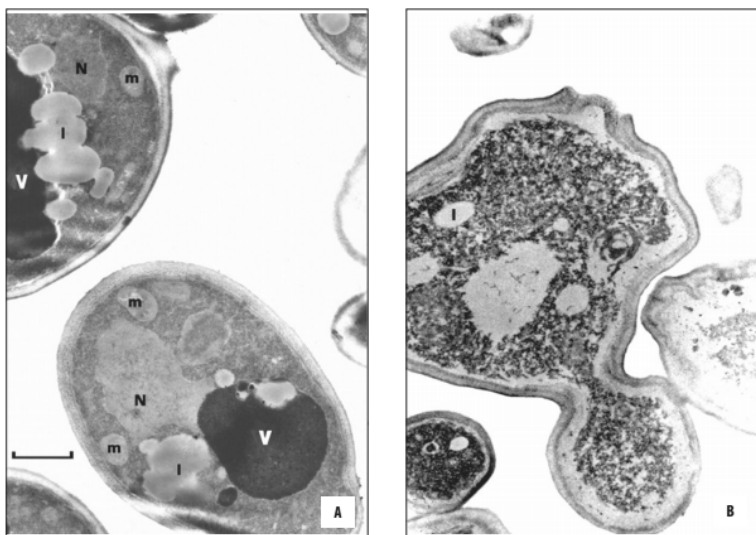
mi. Oprócz tego surfaktanty gemini oparte na czwartorzędowych solach wykazują właściwości grzybobójcze i antybakteryjne zarówno przeciwko bakteriom Gram-ujemnym, jak i Gram-dodatnim [37].

2.3. Działanie biobójcze czwartorzędowych soli amoniowych.

Czwartorzędowe sole amoniowe wykazują działanie bakteriobójcze i grzybobójcze, dzięki czemu stosowane są w preparatach dezynfekujących, a także antyseptycznych. Wykazują również działanie na wirusy z otoczką lipidową, wliczając wirusa HIV (*human immunodeficiency virus*), a także wirusa HBV (*hepatitis B virus*), jednakże nie działają na wirusy nie zawierających otoczki lipidowej. Ich wieloletnie stosowanie spowodowało powstanie odporności wśród szczepów bakteryjnych oraz grzybów na te związki. Główną przyczyną nabycia odporności u mikroorganizmów na stosowane związki jest obecność i ekspresja odpowiednich genów w komórce o lokalizacji chromosomalnej czy też plazmidowej [34].

Aktywność antybakteryjna czwartorzędowych soli amoniowych oparta jest przede wszystkim na adsorpcji kationów na ścianie komórkowej, która jest ujemnie naładowana, a następnie na przenikaniu związku do wnętrza cytoplazmy. W ten sposób trwale zostaje uszkodzona ściana komórkowa, powodując zaburzenie mechanizmu utrzymania równowagi jonowej i doprowadzając do zahamowania metabolizmu, a w konsekwencji do pozbawienia życia komórki [38]. Niższa aktywność czwartorzędowych soli amoniowych względem bakterii Gram-ujemnych jest spowodowana odmienną budową ściany komórkowej owych bakterii w stosunku do bakterii Gram-dodatnich. Jest to spowodowane obecnością kanałów o mniejszej średnicy, dzięki temu utrudnione jest wnikanie substancji chemicznych z zewnątrz do komórki organizmu [39].

Na przedstawionym zdjęciu z transmisyjnego mikroskopu elektronowego (rysunek 6) ukazano wpływ metylobromku *N,N*-dimetyloalaninianu *n*-dodecyłowego - czwartorzędowej soli amoniowej (CSA) na komórki drożdży.



Rysunek 6. Wpływ metylobromku *N,N*-dimetyloalaninianu *n*-dodecyłowego na komórki drożdży [33]

Przeprowadzony eksperyment wykazał, że wystawienie komórki na działanie CSA powoduje deformacje ściany komórkowej i błony cytoplazmatycznej (rysunek 6b). Dodatkowo w takiej komórce bardzo trudno rozpoznać poszczególne organelle komórkowe, występują krople lipi-

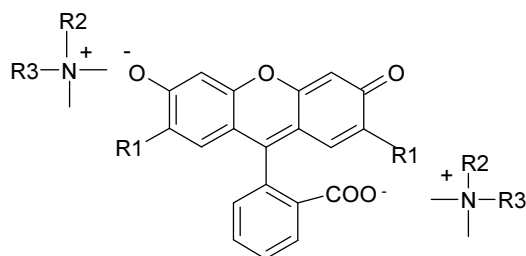
dowe i liczne ziarnistości. Podobnych zmian nie zaobserwowano w komórkach inkubowanych bez CSA (rysunek 6a).

W trakcie dezaktywacji komórek bakteryjnych, czwartorzędowa grupa amoniowa pozostaje nienaruszona, a także zachowuje zdolność przeciwbakteryjną, jeśli dany związek jest przyłączony do tkanin. Przyłączenie czwartorzędowego związku amoniowego do podłoża tekstylnego jest przede wszystkim spowodowane oddziaływaniami jonowymi pomiędzy kationowym związkiem czwartorzędowej soli a anionową powierzchnią włókna [26].

3. ZWIĄZKI BARWNE Z CZWARTORZĘDOWYM ATOMEM AZOTU

Barwniki kationowe posiadające ładunek dodatni na atomie azotu oprócz bardzo dobrych właściwości użytkowych, charakteryzuje aktywność antymikrobiologiczna w stosunku do szerokiego spektrum drobnoustrojów.

Barwnik, który jest nieaktywny biologicznie można przeprowadzić w formę aktywną anty-drobnoustrojowo, poprzez przekształcenie go w odpowiednią sól amoniową [40].

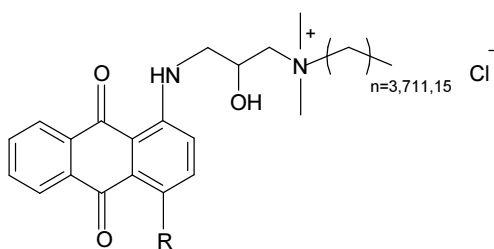


R1 = H, Br, I

R2 = -CH₃, -CH₂C₆H₅, -CH₂(CH₂)₈CH₃

R3 = -C₈H₁₇-C₁₈H₃₇, -CH₂(CH₂)₈CH₃, -CH₂(CH₂)₁₄CH₃

Przykładem takich związków są barwniki przedstawione na rysunku 7, odznaczające się wysoką stabilnością fotochemiczną i odpornością na hydrolizę zarówno w środowisku kwaśnym jak i alkalicznym [41].

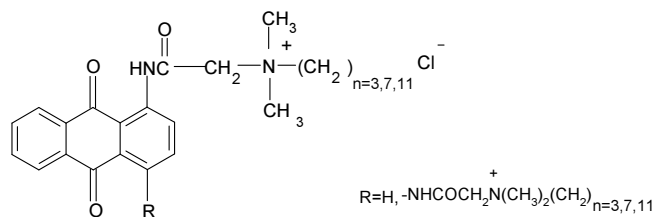


R = H, NHCH₂CH(OH)CH₂N(CH₃)₂(CH₂)_{n=3,7,11,15} CH₃

Rysunek 7. Przykład barwnika antrachinonowego o właściwościach biobójczych

Przeprowadzone badania potwierdziły ich antydrobnoustrojowe działanie zarówno wobec bakterii gram-dodatnich, jak i gram-ujemnych, przy czym aktywność biobójcza monopodstawionych pochodnych jest porównywalna z aktywnością antymikrobiologiczną dipodstawionych analogów. Dzięki wysokiej odporności tych barwników na działanie alkaliów i kwasów, związki te z powodzeniem mogą być aplikowane na włókna poliakrylonitrylowe, poliamidowe czy wełnę. Niewielka zmiana w budowie strukturalnej powyższych barwników, w których układ czwartorzędowej aminy zostaje połączony z 1-aminoantrachinonem poprzez

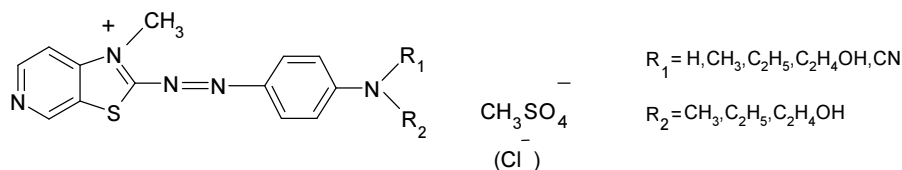
wiązanie amidowe (rysunek 8), powoduje znaczne pogorszenie właściwości tych barwników. Takie związki okazują się być najbardziej stabilne, w pH=3, a wzrost zasadowości roztworu powoduje ich rozkład [42].



Rysunek 8. Barwnik z układem IV-rzędowej aminy połączony z 1-aminoantrachinonem poprzez wiązanie amidowe

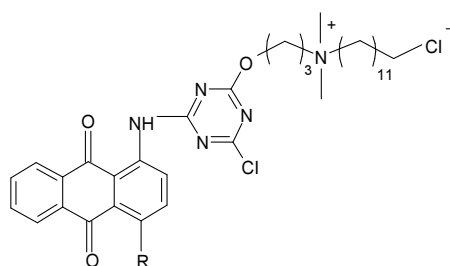
Wybarwienia tkaniny poliakrylonitrylowej wykonane barwnikami przedstawionymi na rysunku 12 odznaczają się działaniem biobójczym do 5 prań w przypadku barwników monopodstawionych i do 10 prań- dla wybarwień pochodnymi dipodstawionymi. Jednakże wprowadzenie drugiej reszty aminy czwartorzędowej pogarsza stopień wyczerpania tych związków z kąpieli farbiarskiej [43].

Dobrymi właściwościami użytkowymi odznaczają się również wybarwienia włókien poliakrylowych barwnikami azowymi pochodnymi 2-aminotiazolo[5,4-c] pirydyny (rysunek 9) [44].



Rysunek 9. Barwnik azowy - pochodna 2-aminotiazolo[5,4-c] pirydyny

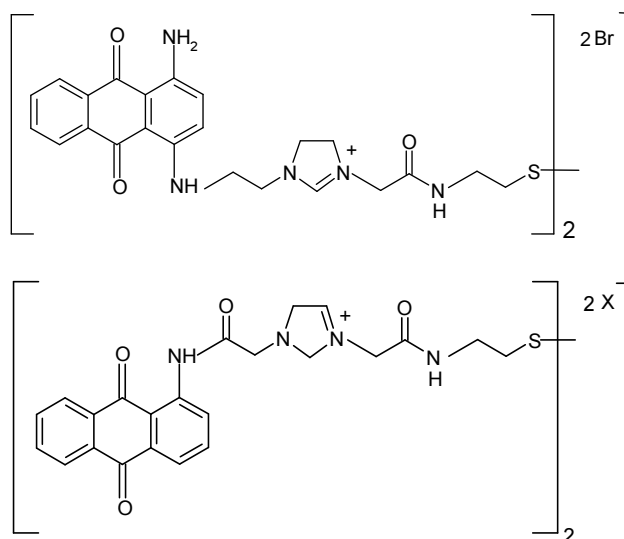
Wprowadzenie reszty amoniowej do antrachinonowego barwnika reaktywnego, nadaje takiemu związkowi dodatkowych właściwości biobójczych, a obecność układu s-triazyny pozwala trwale barwić włókna celulozowe [45].



Rysunek 10. Przykład reaktywnego barwnika antrachinonowego o właściwościach bójczych

Dodatkową zaletą tych związków jest możliwość barwienia tkaniny bawełnianej bez dodatków soli, gdyż stwierdzono, iż w obecności NaCl znacznie zmniejsza się stopień wyczerpywania barwnika z kąpieli.

Nie tylko barwniki z resztą czwartorzędowej aminy alifatycznej znalazły swoje zastosowanie, również związki zawierające układ imidazoliowy odznaczają się bardzo dobrymi właściwościami aplikacyjnymi i użytkowymi [46]. Przykładowe struktury takich barwników przedstawiłam na rysunku 11.

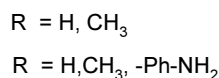
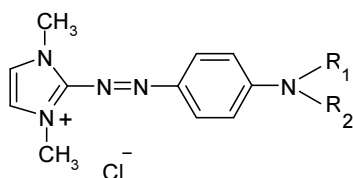


Rysunek 11. Przykładowe struktury imidazoliowego antrachinonowego barwnika kationowego

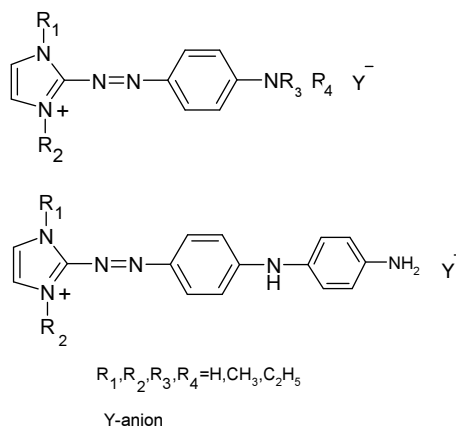
Barwniki te nadają się do barwienia włókien keratynowych, zwłaszcza włosów, a wykonane wybarwienia posiadają dobre odporności na pranie, światło, tarcie i mycie szamponem.

Znane firmy kosmetyczne takie jak L'OREAL, Goldwell czy Henkel zwróciły swoją uwagę w kierunku barwników azowych pochodnych imidazolu, służących do barwienia włosów występujących w formie monoazowej, jak i disazowej. Przedstawicielami pierwszej grupy związków są barwniki o strukturze przedstawionej na rysunku 12a i 12b.

a)



b)

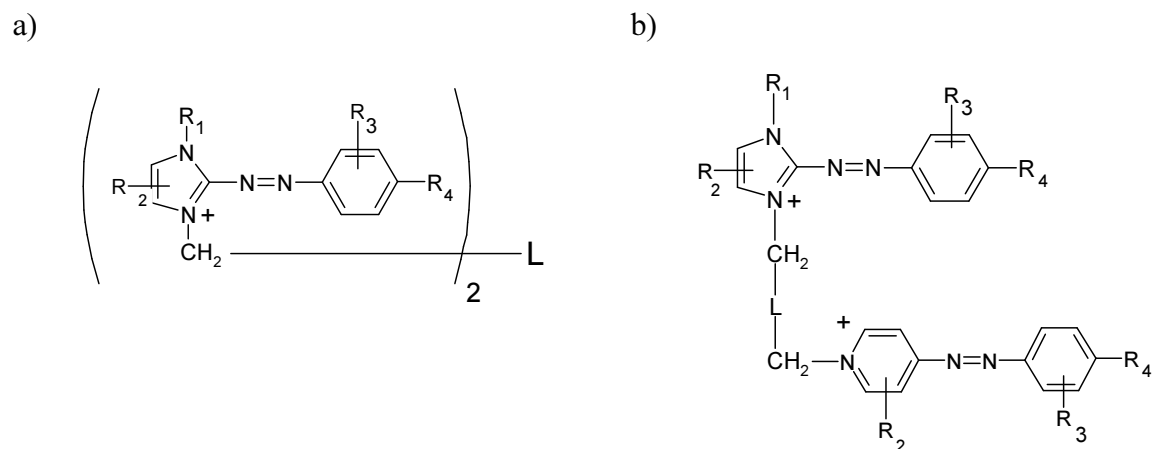


Rysunek 12. Monoazowe barwniki kationowe - pochodne imidazolu

Barwniki przedstawione na rysunku 12a znalazły swoje zastosowanie w preparatach do farbowania włosów o zmniejszonym powinowactwie do zabarwienia skóry głowy [46]. Natomiast związki o budowie zaprezentowanej na rysunku 12b stosowane są przez firmę Goldwell G.m.b.H, jako kationowe barwniki bezpośrednie w preparatach takich jak szampony koloryzujące, odżywki czy toniki do włosów [47].

Również disazowe barwniki imidazoliowe - symetryczne [48-50] i niesymetryczne [51] – z powodzeniem są stosowane do barwienia włosów. Związki te zbudowane są z dwóch układów chromoforowych połączonych ze sobą łącznikiem (L) mającym charakter kationo-

wy, bądź niekationowy. Przykładowe struktury barwników symetrycznych (rysunek 13a) i niesymetrycznych (rysunek 13b) przedstawiłam poniżej.



Rysunek 13. Przykładowe struktury kationowych barwników disazowych

Przedstawione powyżej barwniki odznaczają się substantywnością do włosów ludzkich, a wykonane wybarwienia odznaczają się dobrymi opornościami na mycie szamponem.

Jednakże w przeprowadzonym przeglądzie literatury nie napotkałam żadnych informacji odnośnie barwienia i właściwości użytkowych wybarwień barwnikami występującymi w postaci soli amoniowej czy imidazoliowej barwnika anionowego.

Artykuł recenzowany

4. LITERATURA

- [1] A. Kwiecień, T. Górecki, *Środki antybakteryjne stosowane na bawełnę*, Barwniki, środki pomocnicze, **54**, 79, 2010.
- [2] H.G. Schlegel, *Mikrobiologia ogólna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2003.
- [3] R. M. Donlan, *Biofilms: Microbial Life on Surfaces*, Emerging Infectious Disease Journal **8**, 881-890, 2002.
- [4] http://www.beztkankowe.republika.pl/wirusy_i_bakterie.html (dostęp: 07.2017)
- [5] I. W. Sutherland, *The biofilm matrix – an immobilized but dynamic microbial environment*, Trends in Microbiology **9**, 222-227, 2001.
- [6] K. Baranowska, A. Rodziewicz, *Molekularne interakcje w biofilmach bakteryjnych*, Kosmos **57**, Numer 1-2, 29-38, 2008.
- [7] H.C. Flemming J. Wingender, *The biofilm matrix*, Nature Reviews Microbiology **8**, 623-633, 2010.
- [8] R. M. Donlan, *Biofilms: Microbial Life on Surfaces*, Emerging Infectious Disease Journal **8**, 881-890, 2002.
- [9] D. Kręgiel, *Zastosowanie luminometrii w badaniach adhezji drobnoustrojów do powierzchni abiotycznych*, LAB **4**, 10-14, 2011.
- [10] <http://www.pg.gda.pl/~kkrzyszt/biomat5.pdf> (dostęp: 07.2017)

- [11] D. Monroe, *Looking for Chinks in the Armor of Bacterial Biofilms*, PLOS Biology, **5**, 2458- 2461, 2007.
- [12] http://ivcjournal.com/wp-content/uploads/chronic_diagram.jpg (dostęp: 07.2017)
- [13] D. Davies: „Understanding biofilm resistance to antibacterial agents” *Nature Reviews Drug Discovery* **2** (2003) 114-122.
- [14] B. Świeczko-Żurek, *Tworzenie biofilmu na biomateriałach metalicznych*, Katedra Inżynierii Materiałowej, Gdańsk 2009.
- [15] B. Kołwzan, *Analiza zjawiska biofilmu – warunki jego powstawania i funkcjonowania*, *Ochrona Środowiska* **33**, 3-14, 2011.
- [16] A. Nawirska-Olszańska, *Biofilmowy problem w przemyśle spożywczym*, *Agro Przemysł* **1**, 57-61, 2012.
- [17] R. Popowicz, T. Lesiów „Zasada działania innowacyjnych opakowań aktywnych w przemyśle żywnościowym” *Engineering Science and Technologies* **1**, 82-99, 2014.
- [18] S. Shahidi, J. Wiener, *Antibacterial Agents in Textile Industry*, INTECH Open Access Publisher, rozdział 19, 387-406, 2012.
- [19] W. Ye, M.F. Leung, J. Xin, T. L. Kwong, D. K. L. Lee, P. Li „Novel core-shell particles with poly(n-butyl acrylate) cores and chitosan shells as an antibacterial coating for textiles” *Polymer* **46**, 10538-10543, 2005
- [20] R.T. Morrison, R. N. Boyd „Chemia organiczna” PWN, Warszawa 1985
- [21] M. Izydoreczak, J. Stefańska „Środek przeciwdrobnoustrojowy triclosan- działanie, zastosowanie i zagrożenia” *Biuletyn Wydziału Farmaceutycznego Warszawskiego Uniwersytetu Medycznego* **2**, 13-17, 2007
- [22] Dastjerdi, M. Montazer „A review on the application of inorganic nano-structured materials in the modification of textiles: Focus on anti-microbial properties,” *Colloids and Surfaces B Biointerfaces* **79**, 5-18, 2010
- [23] B. Filipowska, E. Rybicki, A. Walawska, E. Matyjas-Zgondek „New metod for antibacterial and antifungal modyfication of silver finished textiles” *Fiber & Textiles in Eastern Europe* **19**, 124-128, 2011
- [24] M. Fiedot „Osadzanie nanostruktur tlenku cynku na materiałach włókienniczych” Projekt inżynierski, Politechnika Wrocławska, 2012
- [25] B. Gutarowska, *Niszczenie materiałów technicznych przez drobnoustroje*, Laboratoria, Aparatura, Badania **18**, 10, 2013
- [26] Gao, R. Cranston „Recent Advances in Antimicrobial Treatments of Textiles” *Textile Research Journal* **78**, 1, 2008
- [27] A. Bacciarelli, M. Kołodziejczyk, E. Rybicki, „Wpływ nanocząstek srebra na funkcjonowanie organizmu człowieka” *Barwniki. Środki Pomocnicze*, 2008, 4, 99-113.
- [28] M. Lukáč, I. Lacko, M. Bukovský, Z. Kyselová, J. Karlovská, B. Horváth, F. Devínsky, *Synthesis and antimicrobial activity of a series of optically active quaternary ammonium salts derived from phenylalanine*, *Central European Journal of Chemistry* **8**, 194–201, 2010.
- [29] J. Pernak, *Biological activity of the salts containing a quaternary nitrogen atom*, *Przemysł Chemiczny* **92**, 1653-1656, 2013.
- [30] R. Zieliński: „Czwartorzędowe sole amoniowe, Wydawnictwo Instytutu Technologii Drewna Poznań, (2005).
- [31] A.N. Petrocci „Surface-active agents: quaternary ammonium compounds” *Disinfection, Sterilization and Preservation*, 3rd Edn. (Block, S.S., ed.) 309–329, 1983
- [32] J. Chlebicki, *Synteza i aktywność powierzchniowa wielokrotnych soli amoniowych*, Wydawnictwo Instytutu Technologii Drewna Poznań, 2005.
- [33] A. Szulc „Synteza i właściwości fizykochemiczne podwójnych soli alkiloglucityloamo-

niowych'' praca doktorska wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu im Adama Mickiewicza w Poznaniu, Poznań 2012

- [34] E. Oblak , A. Gamian, *Biologiczna aktywność czterorzędowych soli amoniowych (CSA)*, Postępy Higieny i Medycyny Doświadczalnej **64**, 201-211, 2010.
- [35] <http://www.pchwala.user.icpnet.pl/> (dostęp: 07.2017)
- [36] E. Grabińska- Sota „*Ocena oddziaływania czwartorzędowych soli amoniowych na środowisko wodne*'' Zeszyty naukowe Politechnika Śląska, 2004
- [37] E. Oblak, T. Piskorska „*Surfaktanty gemini jako nośniki genów*'' Postępy Higieny i Medycyny Doświadczalnej **64**, 2010
- [38] W.A. Jacobs „*The bactericidal properties of the quaternary salts of hexamethylenete tramine. The problem of the chemotherapy of experimental bacterial infections*'' The Journal of Experimental Medicine **23**, 563–568, 1916
- [39] A. Lipińska-Ojrzanowska, J. Walusiak-Skorupa „*Czwartorzędowe związki amoniowe – nowe zagrożenia w środowisku pracy*'' Medycyna Pracy **65**, (5) 675–682, 2014
- [40] J. Pernak, A. Świerczyńska , F. Walkiewicz, E. Krystkowiak, A. Majewski „*Long alkyl chain bis-quaternary ammonium-based ionic liquids as biologically active xanthenes dyes*'' Journal of the Brazilian Chemical Society **20** (2009) 839.
- [41] J. Liu, G. Sun, “*The synthesis of novel cationic anthraquinone dyes with high potent antimicrobial activity*” *Dyes and Pigments* **77** (2008) 380
- [42] T. Zhao, G. Sun, X. Song, ” *An antimicrobial cationic reactive dye: Synthesis and applications on cellulosic fibers*” *Journal of Applied Polymer Science* **108** (2008) 1917
- [43] M. Ma, G. Sun, “*Antimicrobial cationic dyes: Part 2—thermal and hydrolytic stability*” *Dyes and Pigments* **63** (2004) 39
- [44] M. Ma, G. Sun, “*Antimicrobial cationic dyes. Part 3: simultaneous dyeing and antimicrobial finishing of acrylic fabrics*” *Dyes and Pigments* **66** (2005) 33
- [45] Patent WO 2006/136516 AZ (2006) – CIBA Speciality Chemicals Holding Inc., Szwajcaria
- [46] C. Rădulescu, A. M. Hossu, I. Ioniță, E. I. Moater, “*Synthesis and characterization of new cationic dyes for synthetic fibres*” *Dyes and Pigments* **76** (2008) 366
- [47] Pat. DE 20011207 (U1) (2001) – Goldwell G.m.b.H, Niemcy
- [48] Pat. FR 2864964 (A1)(2005) – L’OREAL, Francja
- [49] Pat. US 156490 (A1) (2006) - L’OREAL, Francja
- [50] Pat. US 010663 (A1) (2007) - L’OREAL, Francja
- [51] Pat. MX PA05013633 A (2006) - L’OREAL, Francja

Regulacje prawne w stosowaniu produktów bioaktywnych

Antimicrobial claims in regulated markets

Raymond Jacobs

Sales Manager SANITIZED AG

raymond.jacobs@sanitized.com

Streszczenie

Władze krajowe zwiększają programy ochrony swoich konsumentów. Obecnie produkty zawierające substancje szkodliwe muszą być natychmiast wycofane z obrotu, a producentom tych środków grożą ogromne kary finansowe.

W prezentacji zostały przedstawione regulacje prawne dotyczące stosowania bioaktywnych produktów przeznaczonych do wykończeń materiałów tekstylnych, wprowadzonych do obrotu, na podstawie danych z USA i Francji. Przykład Francji odzwierciedla działania większości krajów Unii Europejskiej.

Z uwagi na zawartość w produktach biobójczych substancji mogących stwarzać zagrożenie dla ludzi i dla środowiska produkty biobójcze przed wprowadzeniem do obrotu podlegają ocenie i rejestracji. Na rynku polskim, podobnie jak w całej Unii Europejskiej, wprowadzane do obrotu i stosowane mogą być tylko te produkty biobójcze, na które uzyskano odpowiednie pozwolenie. Na terenie Polski organem odpowiedzialnym za rejestrację takich produktów jest Urząd Rejestracji Produktów Leczniczych, Wyrobów Medycznych i Produktów Biobójczych.

Prezentacja zawiera informacje dotyczące możliwości nadawania materiałom tekstylnym właściwości antybakteryjnych, antygrzybiczych i ochronnych przed insektami i kleszczami (na bazie permetryny).

Abstract

National Authorities are stepping up their consumer protection programs. While unlawful claims resulted in the past in a "slap on your fingers (reprimand)", today you may be fined millions and potentially need to take all products out of the market.

The writer will outline the above statement based on data from the US and France. Other countries are following closely behind.

The information a mill or vendor or finished goods brander needs to know will be presented together with the required proof. The presentation contains information for antimicrobial and vector claims (based on Permethrin).

Ważna informacja dla Partnerów Handlowych firmy Sanitized.

27 czerwca 2012 roku w Dzienniku Urzędowym Unii Europejskiej (ABL L 167/1) zostało opublikowane Rozporządzenie w Sprawie Produktów Biobójczych (EU) nr 528/2013 dotyczące wprowadzenia do obrotu i stosowania środków biobójczych.

Rozporządzenie w Sprawie Środków Biobójczych (BPR) weszło w życie 1. września 2013 roku i zastąpiło obowiązującą do tego czasu Dyrektywę w Sprawie Środków Biobójczych (BPD) 98/8/EU.

Rozporządzenie (BPR) wraz z Art. 58 reguluje wprowadzenie do obrotu produktów, które zostały poddane działaniu produktom biobójczym:

- produkty z dodatkiem środków biobójczych mogą być wprowadzone do obrotu tylko w przypadku, gdy zastosowane substancje aktywnie czynne zostały zatwierdzone do odpowiedniego typu zastosowań. Wszystkie produkty Sanitized spełniają wymogi stawiane przez UE oraz EFTA (Europejskie Stowarzyszenie Wolnego Handlu)
- Nowe produkty, które zostaną wprowadzone do obrotu po 1. września 2013 i dla których zostało potwierdzone działanie biobójcze, podlegają pod nowe przepisy etykietowania

W przypadku konieczności oznaczenia etykiety lub opakowania produktu, poniższe informacje muszą być zawarte:

- a) Oświadczenie, że dany produkt zawiera środki biobójcze
- b) W uzasadnionych przypadkach, właściwości biobójcze wyrobu
- c) Nazwy wszystkich substancji aktywnie czynnych zawartych w produktach biobójczych
- d) Nazwy wszystkich nanomateriałów zawartych w produktach biobójczych, jeżeli ma to zastosowanie, a następnie słowo „nano” w nawiasie

Obowiązek spełnienia wszystkich wymogów dotyczących prawidłowego oznaczenia produktów leży po stronie jednostki wprowadzającej wyrób o działaniu biobójczym na rynek.

SANITIZED AG oferuje doradztwo prawne oraz wsparcie wszystkim zainteresowanym klientom. Jeśli mają Państwo pytania, prosimy o kontakt pod adresem:
communication@sanitized.com



Metody oznaczania zawartości insektycydu w tekstyliach po specjalnych procesach wykończenia

Methods for determining insecticide content in textiles after special finishing process

Anna Pinar, Aleksandra Łaciak
Agnieszka Kołodziejczak, Romualda Koźmińska
Instytut Włókiennictwa

Streszczenie

*W artykule zaprezentowano metody oznaczania zawartości insektycydu w materiałach włókienniczych po procesie aplikacji specjalnych środków wykończalniczych, zawierających permetrynę lub olejek eukaliptusowy. Procesy antyowadowego/ antykleszczowego wykończenia materiałów włókienniczych oraz opracowanie metodyki oznaczania zawartości insektycydu w tekstyliach dla zastosowanych rodzajów środków wykończalniczych stanowiły przedmiot prac badawczo-technologicznych międzynarodowego projektu Inicjatywy Eureka **E! 8083 Tickotex** pn. Nowej generacji wyroby tekstylne o funkcjach ochronnych przed kleszczami, owadami i mikroorganizmami (2015 - 2017), zrealizowanego w Instytucie Włókiennictwa (IW) przy współpracy z partnerem przemysłowym – ZW Biliński Sp. Jawna.*

Metody oznaczania substancji o działaniu antyowadowym/ antykleszczowym w tekstyliach opracowano z zastosowaniem jako wzorca substancji, które stanowiły aktywny składnik zaaplikowanych środków wykończalniczych tj. permetryny (z oznaczeniem izomerów cis- i trans-permetryny) lub eukaliptolu. Metodę badań opracowano dla certyfikowanego wzorca permetryny dr Ehrenstorfera i olejku eukaliptusowego, stanowiącego wypełnienie mikrokapsuł środka wykończalniczego. Badania jakościowe i ilościowe tych związków wykonano w akredytowanym Laboratorium Badań Ekologii Tekstyliów i Środowiska Pracy IW, metodą chromatografii gazowej z zastosowaniem urządzenia GC 7890A z detektorem mas MS 5975C firmy Agilent Technologies. Wyniki badań zawartości aktywnych składników w tekstyliach zaprezentowano dla wybranych rozwiązań technologicznych procesu wykończenia specjalnego w warunkach przemysłowych.

Abstract

*The article presents methods of determining insecticide content in textile materials after application of special finishing agents containing permethrin or eucalyptus oil. The anti-insect/ anti-tick finishing processes of textiles and the development of the method of determination of insecticide content in textiles for the used types of finishing agents were the subject of research and technological works of the international project under Eureka Initiative **E! 8083 Tickotex** titled: Tick repellent multifunctional protective textile materials (2015 - 2017), realized in the Textile Research Institute (IW) in cooperation with industrial partner – ZW Biliński Sp. Jawna.*

The methods of determining substances with anti-insect / anti-tick activity in textiles have been developed using as the pattern the substances that formed the active ingredient of the applied finishing agents i.e. permethrin (with determination of isomers cis- and trans-permethrin) or eucalyptol. The research methodology has been developed for Dr. Ehrenstorfer's certified permethrin pattern and eucalyptus oil, which is a filling of the microcapsules of the finishing agent.

The qualitative and quantitative studies of these compounds were made at the accredited Laboratory of Testing Textile Ecology and Work Environment of the Textile Research Institute by gas chromatography using the GC 7890A with the MS 5975C Mass Detector from Agilent Technologies Company. The results of research on the content of active ingredients in textiles

were presented for selected technological solutions of the special finishing process in industrial conditions.

Wprowadzenie

W zwalczaniu owadów, zwłaszcza w uprawach rolniczych, znane jest od dawna stosowanie różnych środków zwanych insektycydami. Słowo „insektycyd”- z łac. insecta – owady i caedo – zabijam. Już w 100 r. p.n.e. Chińczycy zastosowali pierwszy naturalny środek owadobójczy – sproszkowaną chryzantemę [1]. Wprowadzenie insektycydów na dużą skalę nastąpiło w XX wieku w wyniku gwałtownego wzrostu produkcji rolnej. Rozwój produkcji roślinnej, w tym leśnej, niezbędny dla zaspokojenia potrzeb człowieka, wiązał się z coraz większymi zagrożeniami ze strony szkodników, do których należy zaliczyć przede wszystkim owady, roztocza, grzybowe patogeny roślin i chwasty [2].

Obecnie istnieje ponad 80 różnych insektycydów, a rynek wciąż poszukuje nowych ze względu na nabywanie przez owady czy rośliny odporności na nie, jak również nieselektywne działanie czy zbyt dużą szkodliwość dla organizmów. Ze względu na budowę wyróżnia się 6 głównych grup związków owadobójczych [3, 4]:

1. **polichlorowe** – są dużą grupą związków chemicznych, głównie węglowodorów w różnym stopniu chlorowanych i o różnej budowie. Zależnie od budowy chemicznej wykazują różną skuteczność w zwalczaniu owadów oraz różną szkodliwość dla człowieka i środowiska. Charakteryzują się dużą trwałością i kumulują się w glebie, w roślinach oraz w organizmach ludzi i zwierząt. Są to preparaty nieselektywne, niszczące zarówno owady roślinożerne, jak i faunę pożyteczną, a dzielą się na:
 - węglowodory aromatyczne np. DDT, metoksychlor,
 - pochodne cyklodienowe np. aldryna, dieldryna, heptachlor, endosulfan, chlorden,
 - pochodne cykloparafinowe np. heksachlorocykloheksan, lindon,
 - chlorowane terpeny np. toksafen.
2. **fosfoorganiczne** – są pochodnymi kwasu fosforowego. Do tej grupy zalicza się także: tiofosforany, halogenofosforany i fosfoniany organiczne. Przykładami związków fosfoorganicznych są: diazinon, paration, paraokson, trichlorfon, malation. Związki tej grupy nie kumulują się w glebie, w roślinach ani w organizmach zwierząt stałocieplnych. W stosunku do pożytecznych stawonogów są dość selektywne. Po wnikięciu do rośliny są całkowicie bezpieczne dla pożytecznej fauny, ale niestety są silnie toksyczne dla ludzi i zwierząt stałocieplnych.
3. **karbaminianowe** – są pochodnymi kwasu karbaminowego. Związki te zastępują chlorowane węglowodory i związki fosfoorganiczne, na które uodporniły się owady. Większość z nich to związki selektywne, nietrwałe, nie kumulujące się w glebie, roślinach i zwierzętach. Są mniej toksyczne dla ludzi, zwierząt, a także roślin niż fosfoorganiczne. Przykładami związków karbaminianowych są: karbaryl, karbofuran, primor, izolan, aldi-karb.
4. **neonikotynowe** – związki chemiczne klasyfikowane jako neuroaktywne insektycydy, chemicznie spokrewnione z nikotyną. Najbardziej znane w tej grupie są: imidakloprid, klotianidyna i tiametoksam. Związki tej grupy wykazują mniejszą toksyczność niż insektycydy fosforanoorganiczne i karbaminianowe.
5. **pyretroidy** – naturalne i syntetyczne środki ochrony roślin używane w celu zwalczania owadów, które są zaliczane do trzeciej generacji insektycydów. Związki tej grupy działają wybiórczo. Są trujące dla owadów, a mało szkodliwe dla ludzi i innych organizmów wyższych. Na owady działają w sposób kontaktowy i żołądkowy, mogą przeciwdziałać zamykaniu przetchlinek (śmierć owada przez przesuszenie), a dzielą się na:
 - naturalne np. pyretryna, jasmalina, cyneryna;

- syntetyczne np. aletryna, permetryna, alfametryna, bioresmetryna, cyflutryna, cypmetryna, deltametryna, fenwalerat, rozmetryna, transflutryna.

6. inne – tlenek wapnia, kwas borowy, trioksan, nikotyna.

Stosowanie środków owadobójczych w nadmiernych ilościach może wpływać niekorzystnie na ludzi i zwierzęta. W celu monitorowania tych substancji od wielu lat prowadzone są badania ich zawartości m.in. w wodzie, miodzie, mleku, owocach, warzywach itp. [7]. Szkodliwe działanie substancji owadobójczych nie ogranicza się jednak tylko do pożywienia. Udowodniono, że ich obecność w wyrobach włókienniczych mających styczność ze skórą również powoduje niekorzystne skutki. Należy jednak podkreślić obecny rozwój technologii specjalnych środków wykończalniczych, które przez producentów poddawane są ocenie do bezpiecznej aplikacji w tekstyliach ochronnych. Analiza literatury w zakresie materiałów włókienniczych o funkcjach ochronnych przed kleszczami/ owadami wskazuje, że działania w tym zakresie początkowo były ukierunkowane przede wszystkim na potrzeby wojsk stacjonujących w obszarze klimatu tropikalnego np. wyposażenie armii holenderskiej, szwedzkiej czy niemieckiej [8, 9]. Dopiero ostatnie lata wskazują na tego typu działania dla celów cywilnych, ale o właściwościach ochronnych tylko przed komarami [10, 11].

W Instytucie Włókiennictwa, w Laboratorium Badań Ekologii Tekstyliów i Środowiska Pracy od ponad 20. lat są wykonywane badania obecności substancji szkodliwych w wyrobach włókienniczych m.in. substancji owadobójczych i grzybobójczych. Laboratorium w swoim zakresie realizuje m.in. badania zawartości pestycydów (w tym insektycydów), organicznych związków cyny (w zakresie działania antygrzybicznego), chlorofenoli (działanie antygrzybiczne, antybakteryjne), fumaranu dimetylu (działanie przeciw -pleśniowe), metali ciężkich, barwników alergennych i kancerogennych. Laboratorium jako jedyne w kraju wykonuje badania w ramach procesu certyfikacji na znak Oeko-Tex® Standard 100. Wykonuje również badania wg norm europejskich i międzynarodowych oraz własnych procedur badawczych. Znane na świecie badania skuteczności działania wykończeń materiałów włókienniczych środkami o działaniu antykleszczowym/ antyowadowym są realizowane w laboratoriach badawczych przy wykorzystaniu żywych kleszczy i owadów lub w terenie (np. w lesie lub okolicy akwenów wodnych). Takie metody badawcze są stosowane w Szwajcarskim Instytucie Chorób Tropikalnych (STI) w Bazylei lub w Laboratorium Biogents w Niemczech. Metody tych badań polegają na porównywaniu ilości ładowań żywych osobników (komarów i/lub kleszczy) na próbach wykończonych specjalnym środkiem w odniesieniu do próby bez specjalnego wykończenia. Inna metoda badań aktywności ochronnej tekstyliów polega na obliczaniu ilości „ładowań” na odzieży i „ukąszeń” badanych ochotników, którzy mają poddawaną testowaniu część ciała osłoniętą materiałem po aplikacji środka antyowadowego, a część materiałem bez apretury specjalnej [12]. Ilościową metodą badawczą, określającą aktywne działanie tekstyliów na kleszcze i owady jest oznaczanie zawartości środka aktywnego np. permetryny na wykończonych materiałach tekstylnych [9]. W IW prace w tym zakresie zrealizowano w ramach międzynarodowego projektu Inicjatywy Eureka E! 8083 Tickotex pn. *Nowej generacji wyroby tekstylne o funkcjach ochronnych przed kleszczami, owadami i mikroorganizmami* [13]. Własne procedury badawcze IW oznaczania zawartości aktywnych składników w tekstyliach opracowano dla zaaplikowanych w ramach prac badawczo-technologicznych projektu środków wykończalniczych o działaniu antykleszczowym/ antyowadowym. Działania te zrealizowano metodą chromatografii gazowej w Laboratorium Badań Ekologii Tekstyliów i Środowiska Pracy IW.

Charakterystyka środków wykończalniczych i podstawowych założeń procesu wykończenia

Cechy ochronne tekstyliów kształtowano z zastosowaniem w procesie wykończenia specjalnych środków o działaniu antykleszczowym/ antyowadowym. W pracach zastosowano komercyjny środek o nazwie handlowej *Sanitized® AM 23-24* szwajcarskiej firmy Sanitized

AG oraz preparat mikrokapsułkowy *TEXAROMA CAP S Eucalyptus* partnera projektu E! 8083 Tickotex [13] – czeskiej firmy Inotex LTD, który należy do emulsyjnych środków aromatyzujących o powolnym uwalnianiu zapachu wybranej substancji [13, 14]. Materiały tekstylne w różnych wariantach surowcowych poddano wykończeniu metodą napawania w warunkach przemysłowych, opracowanych na podstawie prac doświadczalno-technologicznych projektu E! 8083 Tickotex [13]. W etapie wstępnym procesu wykończenia specjalnego tekstyla poddano procesowi prania, który zrealizowano z zastosowaniem niejonowego niskopienego środka zwilżająco-piorącego o nazwie handlowej *Imerol® PCJ* (liq) szwajcarskiego koncernu chemicznego Archroma Management LLC (Clariant International AG) [15].

Aktywnym składnikiem zastosowanego w procesie wykończenia środka antykleszczowego/antyowadowego *Sanitized® AM 23-24* jest permetryna – Nr CAS: 52645-53-1 ($C_{21}H_{20}Cl_2O_3$), zaliczana do insektycydów (substancji z grupy pestycydów) trzeciej generacji i znana w aplikacji ochronnej roślin uprawnych przed szkodnikami, w weterynarii oraz jako środek sanitarny. Zawartość permetryny w produkcie wykończalniczym *Sanitized® AM 23-24* wynosi 40g/100 g. Na krajowym rynku handlowym deklarowany jest jako środek do impregnacji wyrobów włókienniczych działający przeciw roztoczom z rejestracją Urzędu Rejestracji Lekniczych, Wyrobów Medycznych i Produktów Biobójczych [16]. Według danych producenta materiały poddane wykończeniu środkiem *Sanitized® AM 23-24* spełniają wymagania produktów klas I-IV w systemie certyfikacji Oeko-Tex Standard 100, EPA (US Environmental Protection Agency) [17] i międzynarodowej organizacji OECD w zakresie działania drażniącego / alergizującego na podstawie badań *In vitro* Nr 406: *Skin Sensitisation* [18]. Środek wskazany jest przez producenta do aplikacji wykończalniczej tekstyliów syntetycznych i zawierających bawełnę z możliwością łączenia z innymi środkami chemicznymi o funkcjach specjalnych. Według danych producenta tekstyla zapewniają funkcje antyowadowe/ antykleszczowe przy zawartości permetryny $1300 \pm 300 \text{ mg/m}^2$, oznaczonej metodą chromatografii cieczowej (HPLC). Ocenę specjalnych funkcji użytkowych realizował producent środka (firma Sanitized AG) z przeznaczeniem tekstyliów na wyroby ochronne dla wojska. Ocenę wykonano w badaniach testowych tekstyliów wobec komarów w Instytucie Swiss Tropical [18]. W procesie wykończenia tekstyliów aplikowano pomocniczy środek wiążący o nazwie handlowej *Appretan® N92111* (liq.), który jest substancją identyfikowaną jako polioctan winylu (Nr CAS: 9003-20-7), znaną przede wszystkim jako składnik klejów i farb emulsyjnych. Do aplikacji włókienniczej stanowi formę wodnej dyspersji kopolimerów estrów kwasu akrylowego z octanem winylu, znanych m.in. jako substancja nierozpuszczalna w przewodzie pokarmowym do stosowana farmaceutycznego w produkcji leków o przedłużonym uwalnianiu, nośników leku czy dojelitowych kapsulek żelatynowych [19].

Metody oznaczania permetryny i eukaliptolu - repelentów w tekstyliach

Początkowy etap oznaczania zawartości repelentów w tekstyliach realizowano stosując metodykę badań dla pestycydów wg Procedury Badawczej IW nr NE/3/98 z dn. 5.11.1998r. *Wykonanie ekstrakcji i oznaczanie wybranych pestycydów, pentachlorofenolu i tetrachlorofenolu w wyrobach włókienniczych.* W ramach prac projektu E! 8083 Tickotex [13] w IW opracowano nowe Procedury Badawcze: Nr BE/26/2016. *Procedura oznaczania permetryny w wyrobach włókienniczych metodami chromatograficznymi* oraz Nr BE/24/2016. *Procedura oznaczania eukaliptolu w wyrobach włókienniczych metodami chromatograficznymi*, według których oznaczano zawartości aktywnych składników w materiałach z zastosowaniem odpowiednich wzorców, zależnie od zaaplikowanych antykleszczowych/antyowadowych środków wykończalniczych [20]. W analizie chromatograficznej dla materiałów poddanych wykończeniu środkiem specjalnym *Sanitized® AM 23-24* jako wzorzec zastosowano certyfikowaną permetrynę o nr CAS: 52645-53-1 (Dr Ehrenstorfer) o czystości 99% oraz zawartości 45% cis-permetryny i 55% trans-permetryny, natomiast w tekstyliach napawanych środkiem *TEXAROMA CAP S Eucalyptus* wzorzec stanowił olejek eukaliptusowy,

będący wypełnieniem mikrokapsuł i zawierający jako składnik aktywny eukaliptol o nr CAS: 470-82-6. Przygotowanie materiału do badań dla opracowanych metod polegało na rozdrobnieniu próbki badanego materiału włókienniczego i poddaniu jej ekstrakcji ciecz - ciało stałe stosując rozpuszczalnik organiczny. Ekstrakcję permetryny z materiałów włókienniczych wykonano z użyciem aparatu 1045 SOXTEC SYSTEM HT-2 (firmy *Foss*), natomiast ekstrakcję eukaliptolu z wykorzystaniem łaźni ultradźwiękowej Sonorex Super 10 P (firmy *Bandelin*). Do analizy chromatograficznej otrzymanych ekstraktów wykorzystano chromatograf gazowy GC 7890A z detektorem mas MS 5975C i kolumną DB 5 MS (30 m × 0,25 mm × 25 μm) (firmy *Agilent Technologies*). Badania zrealizowano na urządzeniach będących w specjalistycznym wyposażeniu laboratoryjnym IW.

Parametry analizy chromatograficznej oznaczania permetryny i eukaliptolu

Program temperaturowy oznaczania permetryny:

230-280 °C z przyrostem 5 °C/min
280 °C przez 2 min
280-300 °C z przyrostem 70 °C/min
300 °C przez 3 min

Objętość nastrzyku: 1 μl

Przepływ: 1 ml/min

Gaz nośny: He 5.0

Program temperaturowy oznaczania eukaliptolu:

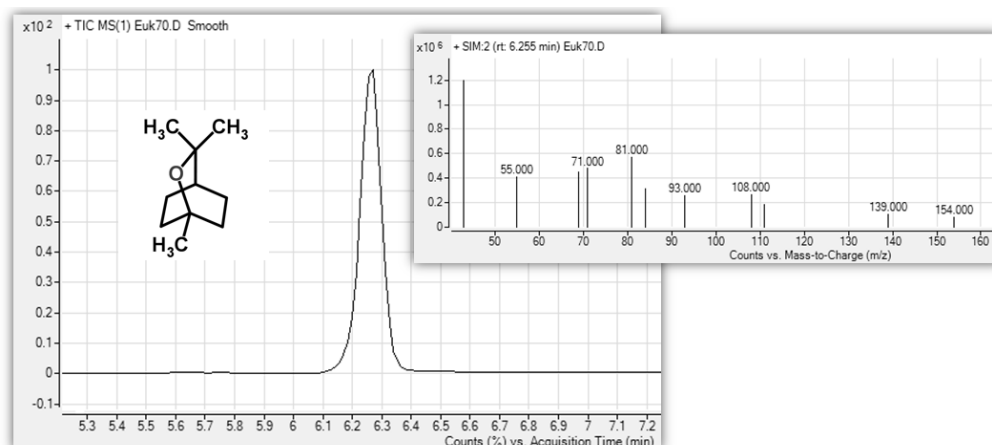
60 °C przez 3 min
60-159 °C z przyrostem 20 °C/min
159-300 °C z przyrostem 70 °C/min

Objętość nastrzyku: 1 μl

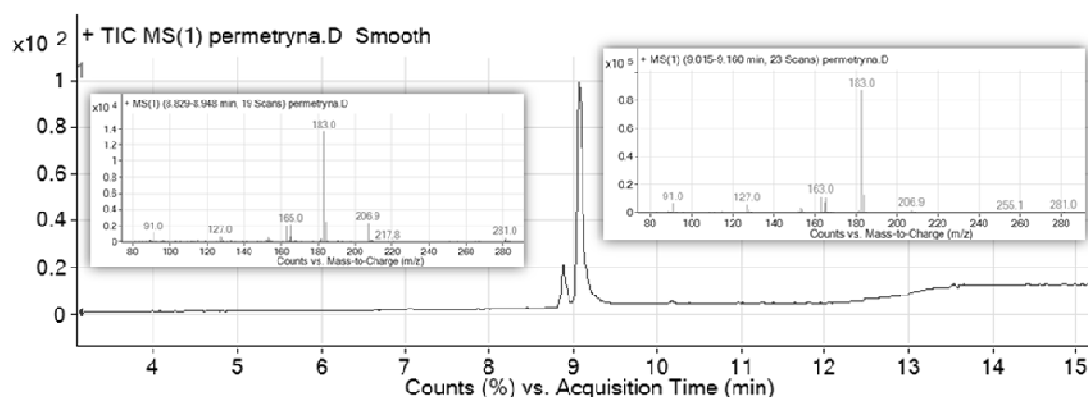
Przepływ: 1 ml/min

Gaz nośny: He 5.0

Analiza jakościowa repelentów wykstrahowanych z materiałów tekstylnych



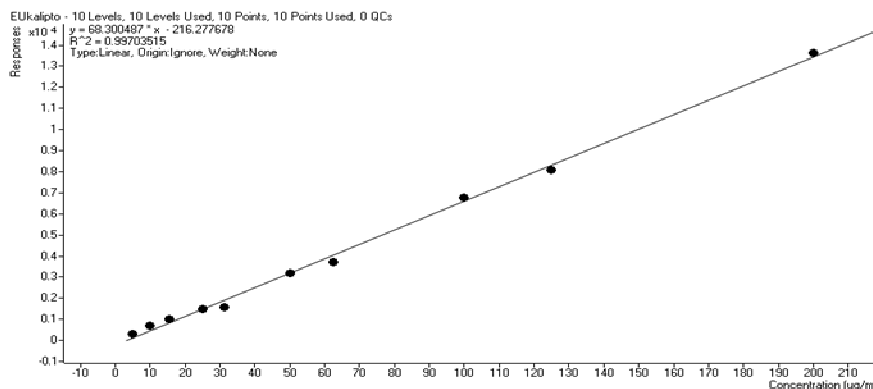
Chromatogram i widmo masowe eukaliptolu



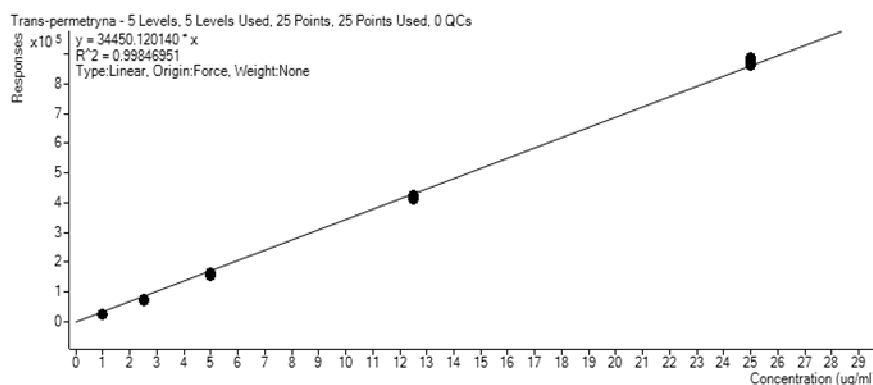
Chromatogram i widma masowe cis-permetryny (8,882 min) i trans-permetryny (9,067 min)

Analizę jakościową wykonano w programie Mass Hunter Qualitative Analysis B.06.00. Na chromatogramie stwierdzono pik (eukaliptol) lub piki (izomerów permetryny) o czasach retencji zgodnych z czasami retencji substancji wzorcowych i zgodnych z nimi widmach masowych.

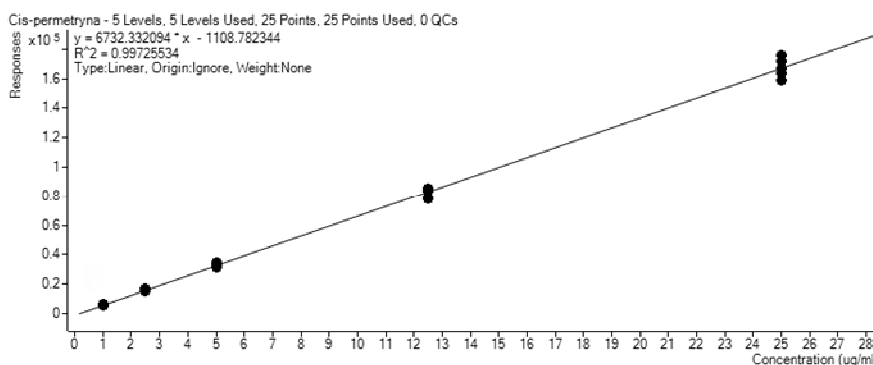
Analiza ilościowa repelentów wyekstrahowanych z materiałów tekstylnych



Krzywa kalibracji eukaliptolu w zakresie stężeń: 1 ÷ 200 µg/ml



Krzywa kalibracji izomeru cis permetryny w zakresie stężeń 1 ÷ 25 µg/ml



Krzywa kalibracji izomeru trans permetryny w zakresie stężeń 1 ÷ 25 µg/ml

Analizę ilościową wykonano w programie Mass Hunter Quantitative Analysis. Do oceny zawartości permetryny w próbce wykorzystano powierzchnie pól pod pikami wzorców (krzywa

kalibracji). W przypadku uzyskania stężenia analitu w próbce analitycznej wykraczającego poza zakres krzywej kalibracyjnej, próbkę odpowiednio rozcieńczono. Krzywą kalibracyjną dla cis- i trans-permetryny wykonano dla 5. stężeń 1; 2,5; 5; 12,5; 25 µg/ml, a dla eukaliptolu dla 10. stężeń w zakresie 1-200 µg/ml.

Podsumowanie i wnioski

Stosowanie metod chromatograficznych pozwala oznaczyć zawartość substancji, stosowanych w procesach modyfikacji wyrobów włókienniczych tj.: permetrynę, eukaliptol, nikotynę. Opracowane w ramach prac projektu E! 8083 Tickotex [13] metody oznaczania określonych repelentów w tekstyliach pozwoliły na opracowanie technologii wykończenia specjalnego materiałów włókienniczych z zastosowaniem określonych środków chemicznych *Sanitized® AM 23-24* i *TEXAROMA CAP S Eucalyptus*. Zależnie od rodzaju surowca i parametrów procesu wykończenia, tekstylia odpowiednio charakteryzują się zawartością permetryny od $701,0 \pm 167,6$ mg/m² do $4500,0 \pm 1072,3$ mg/m² oraz eukaliptolu 6945 ± 1597 ppm i 11235 ± 2584 ppm. W ocenie zawartości repelentów w tekstyliach wyszczególniono również badania trwałości zastosowanych apretur na procesy konserwacji mokrej. Ocenę tekstyliów zrealizowano dla 5 i 10. cykli prania, które wykonano w temperaturze 40°C wg normy PN - EN ISO 6330: 2012. *Tekstylia. Metody prania domowego i suszenia stosowane do badania płaskiego wyrobu włókienniczego*. Zawartość permetryny w tekstyliach modyfikowanych środkiem wykończalniczym *Sanitized® AM 23-24* kształtowała się od $1115,1 \pm 265,7$ mg/m² do $1884,7 \pm 449,1$ mg/m² po 5. cyklach prania, natomiast po 10. cyklach $538,2 \pm 128,2$ mg/m² do $1452,2 \pm 346,1$ mg/m². Ocena trwałości apretury antykleszczowej/ antyowadowej z użyciem preparatu *TEXAROMA CAP S Eucalyptus* wykazała obniżenie zawartości eukaliptolu w tekstyliach o ca 45 ÷ 60% i 70 ÷ 75%, odpowiednio po 5. i 10. cyklach prania.

Podstawę oceny wyników badań zawartości permetryny stanowiły dane producenta środka antyowadowego/ antykleszczowego o nazwie handlowej *Sanitized® AM 23-24*, który zastosowano w pracach projektu [13]. Według tych danych za wystarczającą zawartość tego repelentu do zapewnienia określonych cech specjalnych można uznać wartości już z zakresu 600 ÷ 700 mg/m² [17, 18]. Ocena aktywności ochronnej tekstyliów przed kleszczami/ owadami, które kształtowano z zastosowaniem środka *TEXAROMA CAP S Eucalyptus* stanowiła przedmiot prac projektu E! 8083 Tickotex. Działania w tym zakresie realizowano metodą jakościową z użyciem kleszczy/ komarów, a wyniki badań stanowią obszar prac zagranicznych partnerów projektu E! 8083 Tickotex.

Artykuł recenzowany

Literatura:

1. A. Kurcek: *Historia biotechnologii*. <http://www.e-biotechnologia.pl/Artykuly/Historia-biotechnologii> 30.08.2017r.
2. H. Malinowski: *Powstawanie odporności na insektycydy u owadów*. Prac. Inst. Bad. Leś., A, 200 1, 1 (908): s.5-40
3. L. Zimny: *Encyklopedia ekologiczno-rolnicza*. Wydawnictwo Akademii Rolniczej we Wrocławiu, Wrocław 2003.
4. T.C. Sparks: *Insecticide discovery: An evaluation and analysis*. Pesticide Biochemistry and Physiology, Volume 107, Issue 1, September 2013, s. 8-17.
5. M. Shamsipur, N. Yazdanfar, M. Ghambarian: *Combination of solid-phase extraction with dispersive liquid-liquid microextraction followed by GC-MS for determination of pesticide residues from water, milk, honey and fruit juice*. Food Chemistry vol. 204, (2016) s.289-297.
6. G.K. Blankson i inni: *Contamination levels of organophosphorus and synthetic pyrethroid pesticides in vegetables marketed in Accra*. Ghana, Food Control, (2016) s.174-180.
7. A. Bayer i M. Biziuk: *Determination of pesticide residues in food samples using the QUECHERS method*. Ecological Chemistry and Engineering S, vol. 16 (2009) s.3-4.
8. Patent US 5930909 A: *System for impregnating garments with insect repellent*. 1999.

9. E. Duńska: *Nowe produkty do wykończeń materiałów włókienniczych*. Informator Chemika Kolorysty, Stowarzyszenie Polskich Chemików Kolorystów, 13/ 2009, s. 17-19.
10. M. Specos i inni: *Microencapsulated citronella oil for mosquito repellent finishing of cotton textiles*. Transactions of the Royal Society of Tropical Medicine and Hygiene, 10/2010; 104(10), s.653-858.
11. M. Tanveer i inni: *Mosquito repellent textiles*. <http://www.fibre2fashion.com/industry-article/4/317/mosquito-repellent-textiles1.asp>
12. <http://www.biogent.com>
13. Projekt Inicjatywy Eureka E! 8083 Tickotex pn. *Nowej generacji wyroby tekstylne o funkcjach ochronnych przed kleszczami, owadami i mikroorganizmami (Tick repellent multifunctional protective textile materials)*. Konsorcjum Naukowe: Z. W. Biliński Sp. Jawna i Instytut Włókiennictwa. 2015-2017. Lider projektu: KIVANC TEKSTIL San. veTic. A.S. (Turcja).
14. Materiały informacyjne firmy inoTEX®. Textile Auxiliary Agents. 04/2015. http://www.inotex.cz/docs/TPP_en.pdf
15. A. Pinar i inni: *Kształtowanie funkcji higienicznych w procesie wykończenia dzianin o konstrukcji warstwowej*. Materiały konferencyjne. XXXII Seminarium Polskich Kolorystów. Zakopane – Kościelisko, 28.-30.09.2016.
16. Decyzja Prezesa Urzędu Rejestracji Lekniczych, Wyrobów Medycznych i Produktów Biobójczych – pozwolenie nr 5422/13 na obrót produktem biobójczym. Clarchem Polska Sp. z o.o.
17. *Sanitized® AM 23-24 effective against Zika virus-transmitting mosquito*. SANITIZED AG 2 Mar 2016. <http://www.pressreleasefinder.com/Sanitized/SANPR015/en>
18. Vector protection. Sanitized. *More than clean - Vector and pest protection with Sanitized® AM 23-24*. Materiały informacyjne Sanitized AG. Clariant.
19. M. Sobczak i inni: *Polimery do zastosowań farmaceutycznych*. Polimery 2007, 52, nr 6, s. 411-420.
20. A. Łaciak, R. Milala i A. Dąlek: *Chromatographic methods for analysis of textile materials*. XI Polska Konferencja Chromatograficzna. 24th International Symposium on Electro- and Liquid Phase Separation Techniques. Sopot, 10.-13.09.2017r.

Metale ciężkie w kurzu z pomieszczeń zamkniętych użyteczności publicznej *Heavy metals in the dust of the enclosed public spaces – research*

Katarzyna Sieczyńska
Instytut Przemysłu Skórzanego

W ciągu ostatnich dziesięcioleci wzrosło zainteresowanie związane z narażeniem ludzi na substancje zawarte w kurzu. Na szczególną uwagę zasługuje skład kurzu występującego w pomieszczeniach, co jest podyktowane faktem, iż spędzamy w nich znaczącą część naszego życia. Specjaliści z niezależnych organizacji, między innymi Światowej Organizacji Zdrowia (WHO), Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej IUPAC) oraz Międzynarodowej Organizacji Normalizacyjnej (ISO) opisują kurz jako element środowiska wewnętrznego. Skład kurzu jest zróżnicowany, zarówno pod względem typu jak i rozmiaru cząstek, a ponadto jego skład w dużej mierze zależy od charakteru i przeznaczenia pomieszczeń, w których kurz został zebrany. Uważa się, iż w skład kurzu domowego może wchodzić wszystko to, co przenika do pomieszczeń poprzez szczeliny w oknach i drzwiach, a więc piasek, sadza, pyłki, fragmenty wysuszonego materiału biologicznego (tkanki zwierzęce, zarodniki grzybów), jak również ślady pozostawione przez użytkowników pomieszczeń, takie jak włosy, fragmenty naskórka, włókna tekstylne, okruszki chleba oraz pleśń i roztocza. W dużej mierze jest to mieszanina składników mineralnych i organicznych. W kurzu można znaleźć wiele substancji chemicznych, które mogą mieć charakter niebezpieczny, np. metale ciężkie. W ciągu jednego dnia dorosły człowiek spędza w pomieszczeniach zamkniętych ponad 90% swojego czasu. Na wartość tę składa się około 69% czasu spędzonego w pomieszczeniach mieszkalnych, około 22 % w pracy i 4% w środkach transportu. Tylko pozostałe 5% czasu w ciągu dnia przypada na czas spędzony na zewnątrz pomieszczeń. Kurz może być zagłębieniem dla wielu metali ciężkich występujących w powietrzu w pomieszczeniach zamkniętych, których pochodzenie może mieć charakter naturalny lub związany z działalnością człowieka. Kurz pochodzący z pomieszczeń może być szczególnie ważnym źródłem zatrucia metalami ciężkimi wśród małych dzieci, które mimowolnie spożywają go w trakcie zabaw, a także kobiet w ciąży u których w wyniku ekspozycji metale przedostają się do narządów i tkanek organu, mogą one też przenikać przez barierę łożyskowo-naczyniową powodując zagrożenie dla płodu. Grupą szczególnie narażoną są dzieci, co jest spowodowane ich zachowaniem i odruchami związanymi z poznawaniem otoczenia (dotykanie przedmiotów, branie ich do ust), dlatego w stosunku do swojej niskiej wagi ciała dzieci spożywają większe ilości pyłów niż osoby dorosłe. Ponadto gorzej tolerują większość zanieczyszczeń. Do oceny stopnia narażenia organizmu człowieka na działanie substancji obecnych w powietrzu wewnętrznym niezbędne w trakcie przebywania w pomieszczeniach zamkniętych.

Celem badań było zbadanie pomieszczeń zamkniętych pod względem zawartości metali ciężkich w kurzu pochodzącym z różnych środowisk, w których człowiek przebywa na co dzień. Porównano poziomy stężenie metali ciężkich takich jak: Cd, Pb, Zn, Cr, Ni, Al, Co, Cu, V, Mn, Mo, Fe w kurzu pochodzącym z wybranych pomieszczeń wewnętrznych w Polsce. Otrzymane wyniki badań pozwalają na dyskusję sposobu migracji metali, analizę drogi jaką dostają się do pomieszczeń, oraz tego co może wpływać na ich wyższe stężenie a także tego jak oddziałują na organizm i kto szczególnie jest narażony na ich działanie. Badania kurzu stanowią ważne źródło informacji na temat narażenia człowieka przebywającego w pomieszczeniach zamkniętych na wnikanie do organizmu człowieka oraz gromadzenie się metali ciężkich w poszczególnych narządach ciała. Zagrożenie dla zdrowia stanowi ekspozycją organizmu na kurz, które jest przede wszystkim uzależnione od składu chemicznego, stężenia oraz średnicy ziaren cząstek kurzu.



Metale ciężkie w kurzu z pomieszczeń zamkniętych użyteczności publicznej

Katarzyna Sieczyńska

INSTYTUT PRZEMYSŁU SKÓRZANEGO W ŁÓDZI
Laboratorium Badań Produktów Procesów i Środowiska

DEFINICJA KURZU

Organizacja Zdrowia (WHO), Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC) i Międzynarodowa Organizacja Normalizacyjna (ISO) zdefiniowały kurz jako element środowiska wewnętrznego.

Skład kurzu jest mocno zróżnicowany m.in. ze względu na typ i rozmiar cząsteczek w zależności od pomieszczeń, w których się nagromadził.

SKŁAD KURZU

Kurz jest mieszaniną składników mineralnych i organicznych. W kurzu można znaleźć wiele substancji chemicznych, które mogą mieć charakter niebezpieczny, np. metale ciężkie.

Obecność metali ciężkich w kurzu może wywierać niekorzystne skutki na zdrowie człowieka m.in. powodując coraz częściej występujące alergie, zatrucia, choroby serca i płuc.

- 95% kompozycji kurzu domowego pochodzi z gleby
- 85% kurzu domowego to przede wszystkim: skóra, cząstki gleby, włosy, szczątki roślin, włókna bawełniane

W ciągu jednego dnia dorosły człowiek spędza w pomieszczeniach zamkniętych ponad 90% swojego czasu, na które składa się:

- około 69% czasu spędzanego w pomieszczeniach mieszkalnych,
- około 22 % w pracy,
- 4% w środkach transportu,
- pozostałe 5% czasu w ciągu dnia przypada na czas spędzany na zewnątrz pomieszczeń.

ROZMIAR CZĄSTECZEK KURZU

Badania kurzu mogą stanowić ważne źródło informacji o narażeniu człowieka przebywającego w pomieszczeniach zamkniętych na wnikanie do jego organizmu i gromadzeniu się metali ciężkich w poszczególnych narządach ciała.

Średnica ziaren kurzu ma istotny wpływ na zdrowie człowieka, gdyż cząsteczki kurzu o rozmiarze:

- **poniżej 2,5 μm** mogą przenikać bezpośrednio do pęcherzyków płucnych powodując uszkodzenia mechaniczne płuc,
- **poniżej 0,1 μm** przenikają z pęcherzyków płucnych do naczyń krwionośnych i z krwią przedostają się do narządów i tkanek organizmu, mogą też przenikać przez barierę łożyskowo-naczyniową powodując zagrożenie dla płodu w okresie ciąży.

MIGRACJA METALI CIĘŻKICH DO ORGANIZMÓW LUDZKICH

Gromadzenie metali ciężkich w organizmach ludzi odbywa się bezpośrednio i pośrednio przez:

- inhalację,
- doustnie w wyniku wkładania rąk do ust,
- absorpcję przez skórę,
- spożycie gleby, pyłów wewnętrznych zwłaszcza nieumyślne u małych dzieci podczas kontaktu z podłogą, zabawkami, spożywanie żywności skażonymi rękoma.

KURZ A DZIECI

Potencjalna dawka dzienna spożycia kurzu przez przeciętne dziecko jest dwa razy większa niż u osoby dorosłej i waha się granicach: **0,02-0,20 g**, a w przypadku **11% dzieci** w populacji dawka ta rośnie do ok. **10 g** spożywanego kurzu i gleby.

Należy podkreślić, że wysokie stężenia metali stanowią duże niebezpieczeństwo dla bawiących się dzieci w zakurzonych pomieszczeniach, z uwagi że dzieci mają tendencję do częstego wkładania rąk do buzi, co staje się najszybszą drogą przedostania się metali do organizmu.

WPŁYW KURZU NA ZDROWIE CZŁOWIEKA

Pierwiastki toksyczne mają tendencję do odkładania się w narządach mięszowych, zwłaszcza:

- w wątrobie, nerkach, trzustce, a także w szpiku kostnym i mózgu,
- przy dłuższym narażeniu mogą odkładać się również w innych tkankach, np. ołów w kościach i w tkance mózgowej, rtęć w tkance mózgowej, a kadm w cebulkach włosów.

Metale mogą wywołać natychmiastowe ostre zatrucia lub stany przewlekłe. Zatrucia ostre powodują takie metale, jak: **As, Zn, Cd, Cu, i Hg**. Zatrucia przewlekłe mogą wywoływać m.in. **As, Zn, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Sn, Co, Ni, Mn, Se, Fe i Ag**.

Należy podkreślić, że **stopień toksyczności** pierwiastków śladowych dla organizmów zależy również od:

- rodzajów związków, w jakich metale występują,
- formy chemicznej,
- rozpuszczalności w płynach ustrojowych i lipidach,
- czasu ekspozycji organizmu,
- odporności danego osobnika.

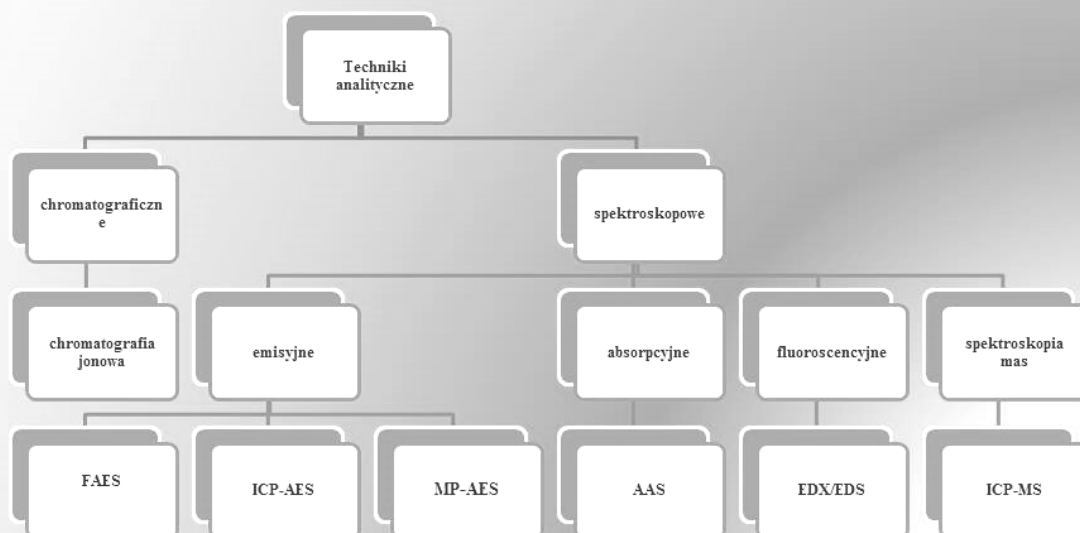
Skala zaburzeń jest uzależniona w dużym stopniu od ilości wprowadzonego do organizmu pierwiastka.

Nadmiar cząsteczek metali ciężkich w ustroju człowieka powoduje znaczny wzrost powstawania tzw. wolnych rodników odpowiedzialnych za destrukcję tkanek, a przez to ich przedwczesne starzenie się.

SUBSTANCJE NIEBEZPIECZNE

- **As, Cd, Cr, Hg, Mn, Ni, Pb i V** – znajdują się na liście 35 substancji, które Światowa Organizacja Zdrowia WHO (World Health Organization, 2000) uznała za szczególnie niebezpieczne dla zdrowia człowieka
- **As, Cd, Cr(VI) i Ni** zostały zaliczone przez Międzynarodową Agencję Badań nad Nowotworami IRAC (International Agency for Research on Cancer) do grupy 1 – związków o potwierdzonym działaniu kancerogennym na organizm człowieka (IARC, 2012)
- Unia Europejska, ze względu na ochronę zdrowia, ustaliła docelowe stężenia w powietrzu atmosferycznym dla 4 pierwiastków – **As, Cd, Ni i Pb**

TECHNIKI ANALITYCZNE STOSOWANE DO OZNACZANIA METALI W KURZU



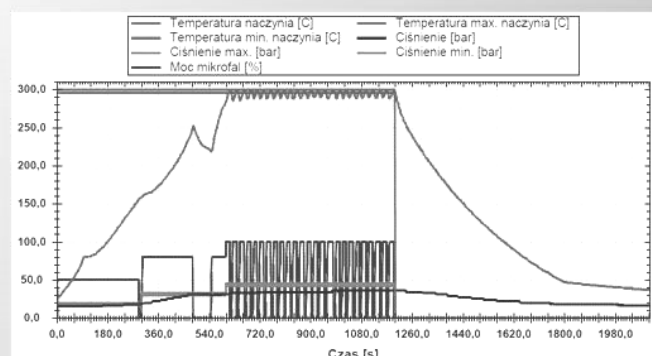
PRZYGOTOWANIE PRÓBEK DO BADAŃ



Widok przesianej próbki kurzu domowego

- próbki pobrano z powierzchni poziomych za pomocą odkurzaczy podczas codziennej eksploatacji pomieszczeń zamkniętych
- próbki przesiano przez stalowe sita o średnicy oczek 0,6 mm oraz usunięto cząstki stałe, takie jak: włosy, włókna dywanowe, części roślin, kawałki tworzyw, szkło

TRAWIENIE PRÓBEK



Program parametrów mineralizatora mikrofalowego Magnum II.

parametry	cykl 1	cykl 2	cykl 3
czas [min.]	5	5	10
ciśnienie max [bar]	20	33	45
ciśnienie min [bar]	17	30	42
temperatura max [°C]	300	300	300
temperatura max [°C]	295	295	295

APARATURA POMIAROWA

Mineralizator mikrofalowy Magnum II (Ertec)



Spektrometr Absorpcji Atomowej Unicam 939 (SpektroLab)

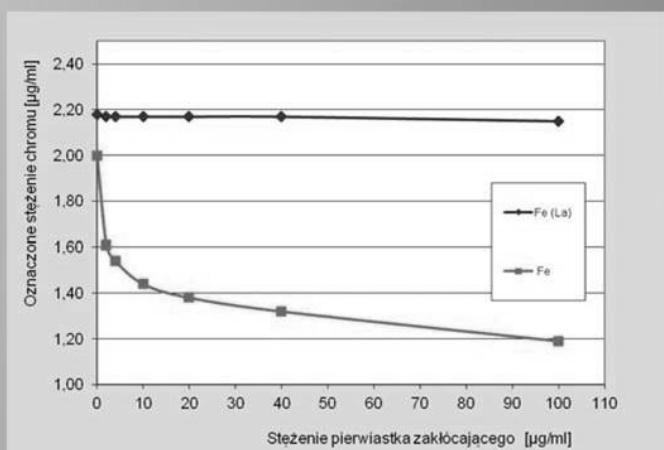
BADANE METALE

Porównano poziomy stężenie metali ciężkich:
Cd, Pb, Zn, Cr, Ni, Al, Cu, Mn, Fe w kurzu
pochodzącym z wybranych pomieszczeń
wewnętrznych w Polsce.

WYBRANE POMIESZCZENIA

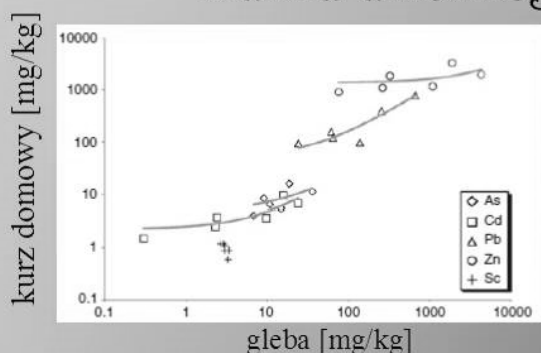
- laboratoria chemiczne
- samochody
- mieszkania

Eliminacja matrycowych efektów interferencyjnych



Korelacja oddziaływań żelaza na chrom o stężeniu 2 µg/ml za pomocą
chlorku lantanu o stężeniu lantanu 0,4%, w płomieniu powietrze-acetylen [1]

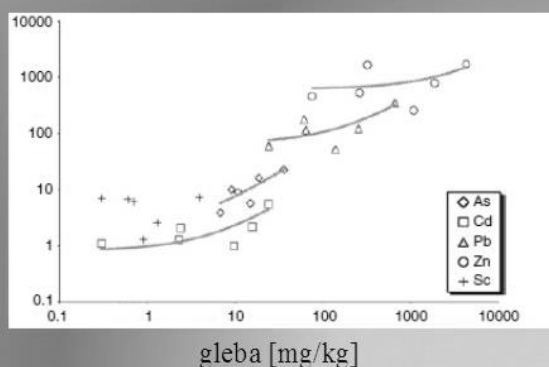
Zanieczyszczenia gleby przenikające do kurzu ulicznego i domowego



Zależność między zanieczyszczeniami gleby i kurzu ulicznego [mg/kg] [2]

kurz uliczny [mg/kg]

Zależność między zanieczyszczeniami gleby i kurzu pochodzącego z gospodarstw domowych [mg/kg][2]



Porównanie zawartości metali w kurzu na schodach z klatki schodowej domów mieszkalnych z kurzem pochodzącym chodnika z ulicy

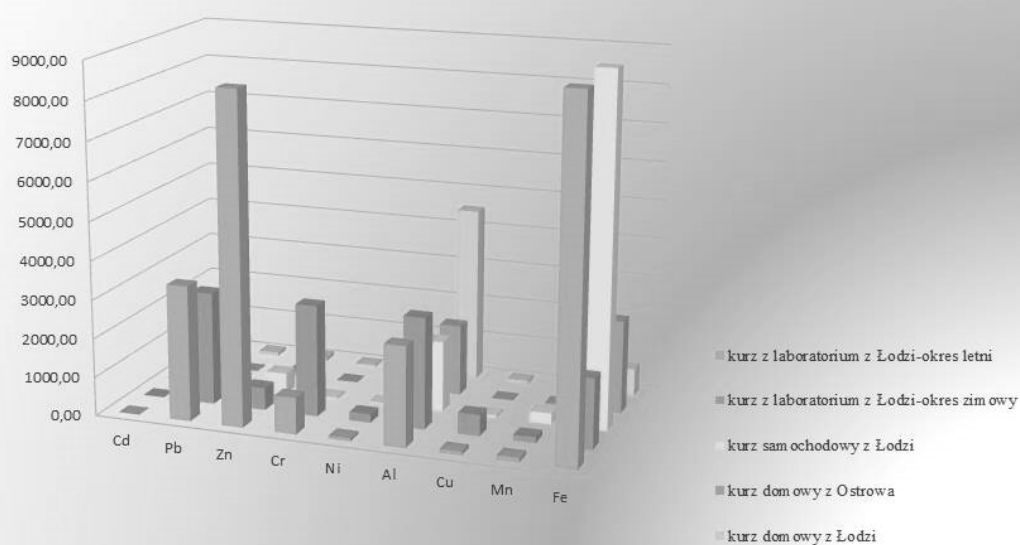
kurz pochodzący ze schodów na klatce schodowej	Min.	Max.	Średnia	Standardowe odchylenie
Hg	0,2535	5,324	1,453	1,458
Pb	136,4	4594,8	904,6	1257,4
Cd	14,19	936,8	163,7	263,6
Zn	976,8	48253	8213	13077
Cu	112,9	1377	346,2	337,2
kurz pochodzący z chodnika na ulicy	Min.	Max.	Średnia	Standardowe odchylenie
Hg	0,2046	5,212	1,268	1,508
Pb	96,71	3903	739,7	1082
Cd	7,256	726,2	121,5	209,3
Zn	517,8	79869	8410	17968
Cu	58,02	1532	320,9	347,6

Porównanie zawartości metali w kurzu w Huhudao w Chinach [mg/kg] [3]

Otrzymane stężenia metali w próbach kurzu

pierwiastek/wartość średnia stężenia w badanej próbce [mg/kg]	kurz z laboratorium chemicznego (w okresie letnim) w Łodzi	kurz z laboratorium chemicznego (w okresie zimowym) w Łodzi	kurz samochodowy z automyjni w Łodzi	kurz domowy z pensjonatu z Ostrowa	kurz domowy z mieszkania w Łodzi
Cd	2,92	10,18	0,61	0,20	3,41
Pb	3477,91	2912,48	30,04	5,13	86,93
Zn	8470,00	577,18	522,34	102,11	115,38
Cr	942,43	2865,50	40,43	15,50	44,38
Ni	77,38	220,83	45,54	19,23	37,07
Al	2563,94	2855,88	1828,50	1828,50	4522,38
Cu	90,53	543,43	63,38	15,87	78,90
Mn	117,15	150,31	285,30	48,69	103,67
Fe	9554,25	1804,63	9342,50	2392,00	714,55

Porównanie stężeń metali w próbach kurzu w wymienionych powyżej pomieszczeniach [mg/kg]



BADANIA KURZU NA ŚWIECIE

Metal [mg/kg]/ miejsce badań	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Al	rok badań
Łódź, Polska (badania własne- kurz domowy z mieszkania)	3,4	44,4	78,9	37,1	86,9	115,4	4522,4	2015
Lublin, Polska [4]	2,1	53,6	86,9	62	62	564	-	2009
Warszawa, Polska [5]	-	93	141	39	144	1430	-	1997
	-	102	136	54	169	1230	-	
	-	106	186	74	209	1200	-	
Warszawa, Polska [6]	3,2	134,5	123,4	40,8	23,5	954,3	-	2003/2004
Sydney, Australia [7]	4,4	83,6	147	27,2	389	657	-	1999
Riyadh, Arabia Saudyjska [8]	2	69,2	271,1	52,9	639,1	547,1	-	1996
Ottawa, Kanada [9]	6,5	86,7	206,1	62,9	405,6	716,9	25948	2001
Muscat, Oman [10]	-	34	108	130	108	753	-	2002/2003
Anhui, Chiny [11]	-	113,7	107,1	38,9	348,7	427,2	-	2015
Ohio, USA [12]	-	-	510	-	377,2	-	-	-

WNIOSKI

Przedstawione badania dotyczące zawartości metali w kurzu, pochodzącym z zamkniętych pomieszczeń użyteczności publicznej, dają obraz jakościowego i ilościowego jego składu. Jest to ważna informacja, która pozwala na świadome organizowanie otoczenia, w którym żyjemy. Zwiększenie skuteczności wentylacji, dobór odpowiedniej metody ogrzewania budynku może w znacznym stopniu obniżyć zawartość metali w naszej przestrzeni życiowej, a tym samym poprawić warunki zdrowotne.

LITERATURA

1. J. Surgiewicz, Selektowność absorpcyjnej spektrometrii atomowej w analizie powietrza na stanowiskach, Centralny Instytut Ochrony Pracy– Państwowy Instytut Badawczy, Bezpieczeństwo Pracy 03 (2003) 24-28;
2. G. Žibret, D. Rokavec, Household dust and street sediment as an indicator of recent heavy metals in atmospheric emissions: a case study on a previously heavily contaminated area, Environ Earth Sci. (2010) 61: 443–453;
3. N. Zheng, J. Liu, Q. Wang, Z. Liang, Heavy metals exposure of children from stairway and sidewalk dust in the smelting district, northeast of China, Atmospheric Environment (2010) 44: 3239-3245;
4. A. Staszowska, Heavy metal levels in indoor dust from households of the Lublin, Poland, Proceedings of ECOpole (2010) Vol. 4, No. 2;
5. M. Lisiewicz, R. Heimbürger, J. Golimowski, Granulometry and the content of toxic and potentially toxic elements in vacuum-cleaner collected, indoor dusts of the city of Warsaw, The Science of the Total Environment 263 (2000) 69-78;
6. A. Tatur, P. Gromadka, A. Wasilowska, Heavy metals in house dust from Warsaw, Ecological Chemistry and Engineering, vol. 13 (2006) 1-8;
7. G. Chattopadhyay, K. Chi-Pei Lin, A. J. Feitz, Household dust metal levels in the Sydney metropolitan area, Environmental Research 93 (2003) 301–307;
8. M. A. Al-Rajhi, M. R. D. Seaward, A. S. A-Aamer, Metal levels in indoor and outdoor dust in Riyadh in Saudi Arabia, Environment International, vol. 22, Issue 3 (1996) 315–324;
9. P. E. Rasmussen, K. S. Subramanian, B. J. Jessiman, A multi-element profile of housedust in relation to exterior dust and soils in the city of Ottawa, Canada, The Science of the Total Environment 267 (2001) 125-140;
10. B. Yaghi & S. A. Abdul-Wahab, Levels of heavy metals in outdoor and indoor dusts in Muscat, Oman, Intern. J. Environ. Studies vol. 61 (3) (2004) 307–314;
11. L. Yuesheng, F. Fengman, W. Fei, X. Minglu, Pollution distribution and health risk assessment of heavy metals in indoor dust in Anhui rural, China, Environ Monit Assess 187 (2015) 565;
12. S. T.Y. Tong, Indoor and outdoor household dust contamination in Cincinnati, Ohio, USA, Environmental Geochemistry and Health 20 (1998) 123-133

DZIEKUJĘ ZA UWAGĘ

Metody mikroskopowe w ocenie efektów włókienniczych operacji wykończalniczych

Microscopic methods for evaluating the results of textile finishing processes

Waldemar Machnowski, Henryk Wrzosek

Katedra Materiałoznawstwa, Towaroznawstwa i Metrologii Włókienniczej
Politechnika Łódzka

Streszczenie

Badanie wyrobów włókienniczych odgrywa istotną rolę w systemie zapewnienia jakości tekstyliów, a także w pracach nad rozwojem nowych technologii i produktów włókienniczych.

Istnieje wiele metod oceny struktury i właściwości włókien i wyrobów włókienniczych. Bardzo ważne miejsce wśród tych metod zajmują techniki mikroskopowe, w szczególności mikroskopia optyczna i skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM).

W referacie podano krótki przegląd możliwych zastosowań metod mikroskopowych do analizy efektów niektórych operacji wytwarzania tekstyliów. Wykorzystanie mikroskopu optycznego umożliwiło identyfikację przyczyn powodujących nierównomierne wybarwienia wyrobów bawełnianych. Mikroskopia SEM może być z powodzeniem stosowana do analizy zmian morfologii powierzchni włókien w wyrobach poddawanych obróbce w różnych warunkach, np. wysoka temperatura, działanie enzymów, modyfikacja plazmą niskotemperaturową.

W wielu przypadkach określenie cech makroskopowych włókien (widoki wzdłużne, przekroje poprzeczne) jest szybkim i stosunkowo prostym sposobem kontroli jakości wyrobów włókienniczych, umożliwia również ocenę poprawności wykonania poszczególnych operacji technologicznych. Z przeglądu literatury oraz doświadczeń własnych autorów wynika, że metody mikroskopowe stanowią cenne narzędzie w badaniu włókien i wyrobów włókienniczych.

Summary

Textile testing plays an important role in the quality assurance system and in the development of new textile technologies and products. There are many test methods used to evaluate the structure and properties of fibers and textile products. Among these methods, microscopic techniques – especially optical microscopy and scanning electron microscopy (SEM) – are one of the most important methods.

This paper provides a brief overview of the possible uses of the microscopic methods for determining the results of some textile manufacturing processes. The use of optical microscope has allowed to analyze the causes, which led to uneven dyeing of cotton fabrics.

Scanning Electron Microscopy (SEM) can be employed to analyse the changes in surface morphology of fibres in the textile products exposed to various treatment conditions, e.g. high temperature, action of enzymes, low temperature plasma modification.

In many cases, the determination of macroscopic features of fibers (longitudinal and cross-section view) is a fast and easy way to control the textile products quality and assessment of the correctness of performed technological operations. A review of the literature and the authors experiences in this field indicate that microscopic methods are a valuable tool for the testing of fibers and textile products.

Wprowadzenie

Badania wyrobów włókienniczych są nieodłącznym elementem systemu zapewnienia ich jakości. Wyroby gotowe, po dokonaniu pełnego przewidzianego dla nich procesu wykończenia, są poddawane różnym testom w celu określenia podstawowych parametrów użytkowych i estetycznych. Wyniki tych testów świadczące o jakości wyrobu włókienniczego są podstawowym kryterium jego przydatności do określonych zastosowań, a jednocześnie świadczą o prawidłowości przeprowadzenia wszystkich operacji technologicznych składających się na proces wytwarzania danego wyrobu. Tak więc, badanie produktów tekstylnych jest zagadnieniem bardzo istotnym nie tylko z punktu widzenia towaroznawcy i potencjalnego użytkownika, ale również dla ich producenta, technologa. Analiza wyników badania różnych

cech wyrobu włókienniczego stanowi bowiem zawsze punkt wyjścia, podstawę do podejmowania decyzji o wprowadzaniu zmian przebiegu określonych operacji technologicznych w celu uzyskania poprawy jakości wyrobu.

O jakości produktu włókienniczego, rozumianej jako stopień zaspokojenia oczekiwań i potrzeb użytkownika tego wyrobu, stanowi zespół kilku, bądź nawet kilkunastu cech, które łącznie determinują jego wartość użytkową, przydatność do określonego zastosowania.

Do właściwości o podstawowym znaczeniu, określanych dla wielu różnych asortymentów wyrobów włókienniczych, należą: parametry mechaniczne (wytrzymałość na rozciąganie i rozdzieranie, odporność na ścieranie, skłonność do pillingu) oraz odporność wybarwień na światło, tarcie i czynniki mokre. W przypadku wyrobów włókienniczych przeznaczonych na odzież bardzo istotne są również takie właściwości jak ciepłochronność, przepuszczalność powietrza oraz zdolność do transportu pary wodnej, które łącznie decydują o komforcie użytkowania wykonanych z nich wyrobów odzieżowych. Tekstylia, które podczas użytkowania mogą być narażone na kontakt z wodą, płomieniem lub agresywnymi substancjami chemicznymi badane są również pod kątem odporności na te czynniki.

Obecnie do badania ww. właściwości użytkowych wyrobów włókienniczych wykorzystuje się z reguły metody opisane w normach międzynarodowych (ISO) lub europejskich (EN). Wiele norm ISO, po przyjęciu przez Europejski Komitet Normalizacyjny (CEN), ma również status Norm Europejskich (EN ISO). Polska, będąc członkiem CEN, jest zobowiązana do nadawania wszystkim Normom Europejskim (EN i EN ISO) statusu Polskich Norm (PN).

Metody badawcze opisane w istniejących obecnie Polskich Normach (oznaczonych jako: PN-P, PN-EN, PN-EN ISO lub PN-ISO) pozwalają na określenie właściwości użytkowych i jakości praktycznie wszystkich asortymentów wyrobów włókienniczych.

Należy zwrócić uwagę, że oprócz badań prowadzonych według znormalizowanych procedur badawczych, mających na celu scharakteryzowanie jakości wyrobów tekstylnych, są podejmowane także bardzo różnorodne testy włókien oraz produktów włókienniczych (na każdym etapie ich wytwarzania), których metodyka jest przyjmowana doraźnie, w zależności od konkretnej sytuacji i celu, jakiemu dany test ma służyć. Badania takie, niepodlegające żadnym znormalizowanym procedurom, są prowadzone w wielu ośrodkach naukowych, a także w laboratoriach zakładów produkcyjnych. Podejmowane są zawsze, gdy istnieje konieczność wyjaśnienia przyczyn zakłóceń przebiegu procesu produkcyjnego, bądź zidentyfikowania i usunięcia przyczyn nieuzyskiwania żądanych parametrów jakościowych wyrobu włókienniczego. Testy włókien, półproduktów i wyrobów tekstylnych charakteryzujące się pełną dowolnością stosowania aparatury badawczej oraz niczym nieskrępowanym doбором metodyki badań są nieodłącznym elementem prac eksperymentalnych mających na celu poznanie mechanizmów obserwowanych zjawisk, istotnych w procesie wytwarzania lub użytkowania tekstyliów, a także prac podejmowanych w celu wytworzenia innowacyjnego produktu tekstyl-

nego lub wprowadzenia istotnej modyfikacji technologii.

Do prowadzenia tego rodzaju badań wykorzystuje się nie tylko przyrządy pomiarowe przeznaczone do wykonywania testów wyrobów tekstylnych według znormalizowanych metod badawczych, ale również aparaturę stosowaną w wielu innych obszarach nauki, m.in. w chemii, biologii i fizyce polimerów. Bardzo przydatne i często stosowane są techniki spektroskopowe zarówno w zakresie podczerwieni (FTIR), światła widzialnego jak i w zakresie ultrafioletu, metody chromatograficzne (HPLC, GC), techniki rentgenowskie oraz metody mikroskopowe – mikroskopia optyczna, skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM), a od kilku lat również mikroskopia sił atomowych (AFM).

W niniejszym opracowaniu zostały przedstawione możliwości wykorzystania mikroskopii optycznej i elektronowej do oceny niektórych efektów wykończenia wyrobów tekstylnych, a w szczególności analizy cech makroskopowych włókien oraz porównawczej oceny struktury przestrzennej różnych wyrobów tekstylnych.

Analiza zmian cech makroskopowych włókien podczas niektórych procesów modyfikacji wyrobów włókienniczych

Wiele operacji wykonywanych w procesie wykończania wyrobów włókienniczych nie wywiera zauważalnego wpływu na obraz mikroskopowy włókien tworzących te wyroby. Prawidłowo przeprowadzone pranie wstępne, bielenie, barwienie, drukowanie, a także apretowanie wyrobów z powszechnie stosowanych włókien z reguły nie powoduje zmian ich cech makroskopowych. Kształt przekroju poprzecznego oraz mikrotopografia powierzchni włókien bawełny, lnu, wełny, sztucznych włókien celulozowych i włókien syntetycznych w wyrobach przed i po wykonaniu tych operacji pozostają zazwyczaj niezmiennione.

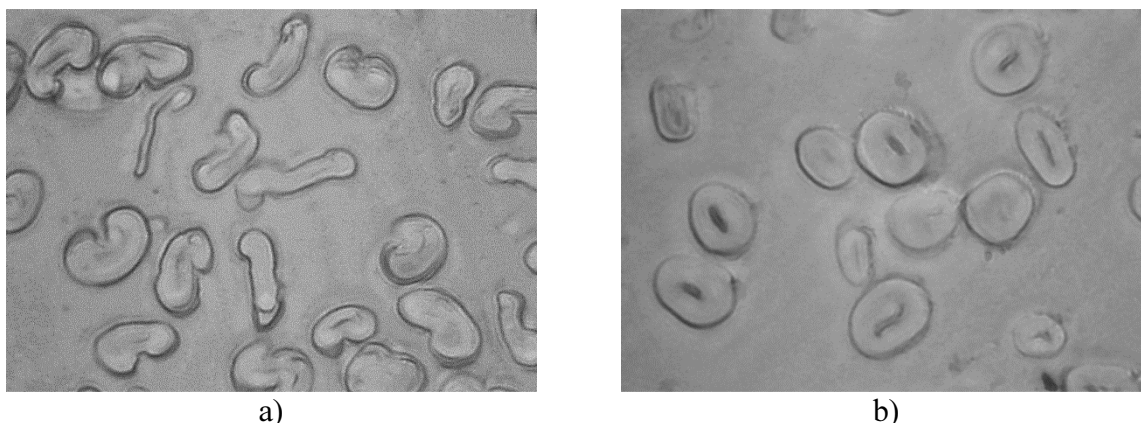
Jednakże niektóre zakłócenia przebiegu wymienionych operacji wykończalniczych mogą prowadzić do niekontrolowanego wystąpienia niepożądanych zjawisk, np. fibrylizacji włókien typu lyocell, zmian kształtu przekroju poprzecznego termoplastycznych włókien syntetycznych (PA, PES). Tego typu zmiany makroskopowych cech włókien powodują miejscowe zróżnicowanie mikrotopografii powierzchni wyrobu włókienniczego, co przejawia się nierównomiernością wyglądu jego powierzchni. Jeśli opisana sytuacja dotyczy wyrobu barwionego, często można odnieść wrażenie, że obserwowana wada jest spowodowana błędami popełnionymi podczas barwienia. Należy jednak podkreślić, że w takich przypadkach nie można mówić o „nierównomierności wybarwienia”. Postrzegana nierównomierność barwy wyrobu jest bowiem efektem innego sposobu odbijania światła („zmienionej optyki”) tych fragmentów wyrobu, w których doszło do niepożądanych zmian kształtu przekroju poprzecznego lub mikrotopografii powierzchni włókien.

Na podkreślenie zasługuje fakt, że poprawna, wnikliwa analiza tego typu błędów, wykazanie, że właśnie zmiany cech makroskopowych włókien są odpowiedzialne za powstałe problemy, jest możliwa praktycznie tylko przy wykorzystaniu metod mikroskopowych. Szczególnie

przydatna, z uwagi na wysoką rozdzielczość i dużą głębię ostrości, jest tu mikroskopia elektronowa SEM. W wielu przypadkach równie skuteczne może być także wykorzystanie mikroskopu optycznego.

Przedstawiony wyżej przykład możliwości wykorzystania techniki mikroskopowej dotyczył identyfikacji niezamierzonych i niepożądanych zmian budowy włókien, będących źródłem powstawania błędów w wyrobach włókienniczych. Istnieją jednak również operacje wykończalnicze i procesy modyfikacji wyrobów tekstylnych, w których zmiany makrostruktury włókien są jak najbardziej zamierzone i pożądane, a stopień tych zmian jest często wskaźnikiem poprawności przebiegu tych operacji technologicznych. Jako przykłady takich operacji można wskazać merceryzację tkanin bawełnianych, obróbkę enzymatyczną, np. tkanin lnianych lub wyrobów z włókien poliestrowych oraz obróbkę plazmą niskotemperaturową, m.in. włókien wełny lub wyrobów z włókien poliestrowych.

Proces merceryzacji wykonywany w celu poprawy jakości tkanin bawełnianych, polegający na poddaniu ich oddziaływaniu stężonego roztworu wodorotlenku sodu, powoduje zawsze wyraźną, trwałą zmianę kształtu przekroju poprzecznego włókien bawełny. Testem rozstrzygającym, który pozwala odróżnić tkaninę merceryzowaną od niemerceryzowanej, prostszym od testu chemicznego, jest obserwacja kształtu przekroju poprzecznego włókien bawełny pobranych z tych tkanin, którą można przeprowadzić wykorzystując mikroskop optyczny. Na rys. 1 przedstawiono obrazy mikroskopowe włókien bawełny pochodzących z tkaniny przed i po merceryzacji.



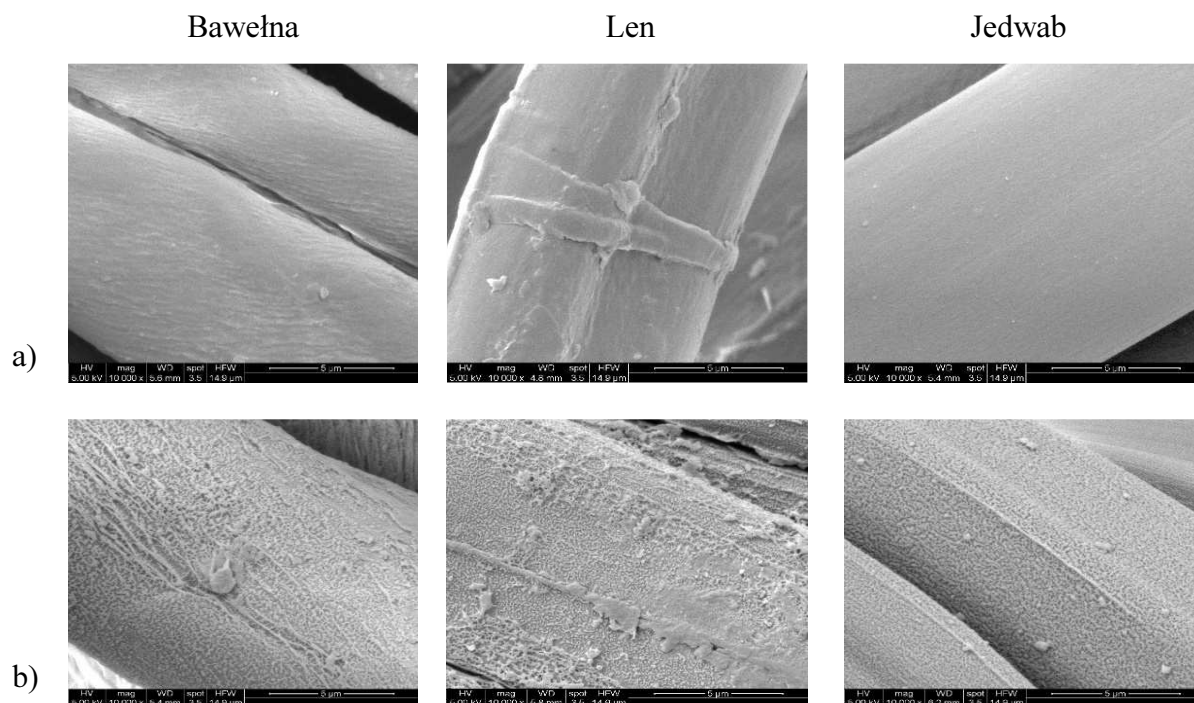
Rys. 1. Obrazy przekrojów poprzecznych włókien bawełny (mikroskop optyczny)
a) włókna nie merceryzowane b) włókna po merceryzacji

Włókna bawełny w procesie merceryzacji pęcznieją, ich przekroje poprzeczne tracą charakterystyczny kształt fasolki, stają się zbliżone do kształtu kołowego. W przypadku, gdyby porównawcza analiza mikroskopowa przekrojów poprzecznych włókien bawełny pobranych z tkanin przed i po merceryzacji, nie wykazała wyraźnych różnic, oznaczałoby to, że proces merceryzacji został przeprowadzony nieprawidłowo, był nieskuteczny, a poddana mu tkanina nie zyskała wyższej jakości.

Plazma niskotemperaturowa, wykorzystywana w wielu dziedzinach techniki, znajduje również zastosowanie w niektórych procesach modyfikacji włókien i wyrobów tekstylnych. Celem obróbki plazmowej w tym obszarze stosowania jest najczęściej modyfikacja powierzchni włókien, a w szczególności aktywacja chemiczna (wytworzenia grup aktywnych na powierzchni biernych chemicznie włókien, np. PP, PES) oraz wytrawianie powierzchni włó-

kien, co prowadzi do zmiany jej mikrotopografii i zwiększenia zewnętrznej powierzchni właściwej. Dzięki temu ulegają poprawie właściwości adhezyjne powierzchni włókien, co jest szczególnie istotne w przypadku wyrobów z włókien syntetycznych (np. PP, PES i PA), przeznaczonych do laminowania, powlekania, wytwarzania kompozytów itp. Do oceny efektu modyfikacji plazmowej wyrobów włókienniczych, gdy jej celem było zwiększenie stopnia rozwinięcia powierzchni włókien, wykorzystywana jest powszechnie metoda skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), pozwalająca zarejestrować charakterystyczne szczegóły mikrostruktury powierzchni z rozdzielczością do 1 nm. Analizę mikrostruktury powierzchni włókien, z jeszcze większą dokładnością, umożliwia technika mikroskopii sił atomowych (AFM). Mikroskopy AFM osiągają zdolność rozdzielczą nawet do 0,1 nm.

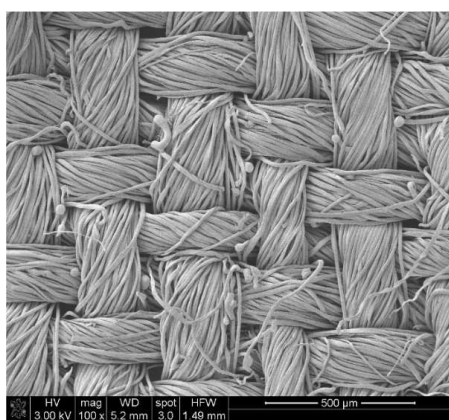
W biologii i medycynie, ale również w innych obszarach, m.in. w badaniach dotyczących konserwacji tkanin zabytkowych, wykorzystuje się właściwości biobójcze plazmy niskotemperaturowej [4,5]. Rys. 3. przedstawia obrazy mikroskopowe włókien bawełny, lnu i jedwabiu w tkaninach, które po zakażeniu mikroorganizmami poddano obróbce plazmowej w celu dezynfekcji [6]. Widoczne na rys. 3. zmiany mikrotopografii powierzchni włókien na skutek poddania ich działaniu plazmy niskotemperaturowej są oczywiście niezamierzonym „efektem ubocznym” wykonanego procesu dezynfekcji. Przykład ten ilustruje jednak dobrze przydatność mikroskopii elektronowej do analizy zmian struktury powierzchni włókien, następujących pod wpływem obróbki plazmowej.



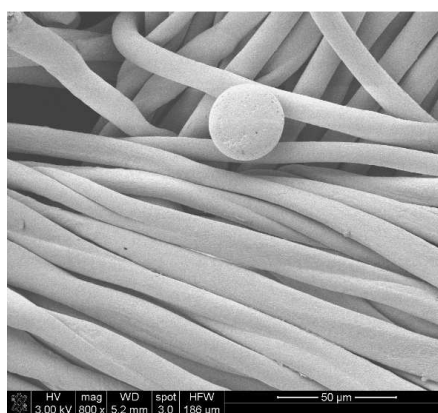
Rys. 3. Obrazy SEM powierzchni włókien bawełny, lnu i jedwabiu (pow. 10 000 x):
a) przed obróbką; b) po obróbce plazmą niskotemperaturową w czasie 10 min

Tkaniny bawełniane, a także poliestrowo-bawełniane, na wstępnym etapie obróbki, są poddawane w wielu przypadkach operacji opalania polegającej na krótkotrwałym oddziały-

waniu płomienia na ich powierzchnię w celu usunięcia wystających pojedynczych włókien, które pozostawione pogarszałyby walory estetyczne gotowego wyrobu. Podczas tej operacji, odstające od powierzchni pojedyncze włókna bawełny (a także inne włókna roślinne oraz sztuczne włókna celulozowe – gdyby znajdowały się w poddawanej opalaniu tkaninie) ulegają spaleni z wytworzeniem lotnego popiołu, nie pozostawiając żadnych „śladów”. W przypadku tkanin czysto bawełnianych, jedynym efektem opalania, i „dowodem” na wykonanie tej operacji, jest brak wystających włókien. Natomiast gdy opalaniu poddawana jest tkanina poliestrowo-bawełniana, pojedyncze włókna poliestrowe odstające od jej powierzchni, w trwającym ułamki sekund kontakcie z płomieniem, zachowują się całkowicie odmiennie niż włókna bawełny. Należy sądzić, że włókna poliestrowe w czasie tej operacji nie ulegają spaleni, lecz w warunkach wysokiej temperatury gwałtownie kurczą się i topią. Zamierzony efekt procesu opalania zostaje jednak osiągnięty, gdyż wystające fragmenty włókien „zanikają” całkowicie. Na ich końcach tworzą się charakterystyczne „kulki”, które przylegają ściśle do powierzchni tkaniny. Te charakterystyczne zakończenia włókien w postaci „kulek” o średnicy 30-40 μm , nie są widoczne gołym okiem, nie pogarszają więc walorów estetycznych tkaniny, ani jej chwytu. Stanowią jednak „niepodważalny dowód” na to, że tkanina poliestrowo-celulozowa, na powierzchni której występują, była poddana operacji opalania. Na rys. 4. przedstawiono obrazy mikroskopowe powierzchni tkaniny poliestrowo-bawełnianej (25/75) po opalaniu. Możliwość zaobserwowania na tych obrazach opisanych wyżej, charakterystycznych efektów operacji opalania tkanin poliestrowo-celulozowych, pozwoliła autorom niniejszego referatu zażegnać pewien, zmierzający w niebezpiecznym kierunku spór pomiędzy firmą świadczącą usługi wykończalnicze, a jednym z jej zlecciodawców. Na podstawie znanej tylko sobie metody oceny tkaniny, kwestionował on fakt wykonania operacji opalania i nie godził się na pokrycie jej kosztów. Po zaprezentowaniu kilku obrazów powierzchni tkaniny uzyskanych techniką SEM, zmienił zdanie i cała sprawa znalazła szczęśliwy finał.



a)



b)

Rys. 4. Obrazy SEM powierzchni tkaniny poliestrowo-bawełnianej (25/75) po operacji opalania:

a) powiększenie 100 x

b) powiększenie 800 x

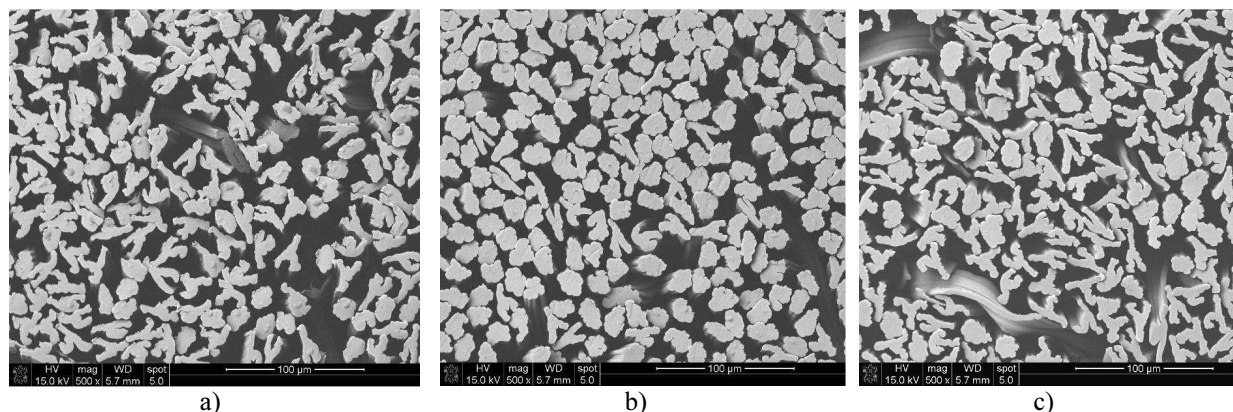
Analiza porównawcza struktury i składu surowcowego wyrobów włókienniczych

Na przebieg kolejnych operacji procesu wytwarzania wyrobów włókienniczych, a także efekty tych operacji, wpływa wiele zmiennych, zarówno o charakterze jakościowym, jak i ilościowym. Utrzymanie tych zmiennych na stałym poziomie, będące dla technologów prawdziwym wyzwaniem, jest jednocześnie warunkiem *sine qua non* zapewnienia powtarzalności produkcji wyrobów tekstylnych. W praktyce oznacza to konieczność dokładnej kontroli parametrów procesowych oraz wyeliminowania w możliwie największym stopniu różnego typu zakłóceń poszczególnych operacji procesu produkcyjnego.

Stosunkowo często występującym zakłóceniem procesu produkcyjnego tekstyliów, występującym na samym jego początku, jest użycie włókien niespełniających przyjętych pierwotnie parametrów jakościowych, bądź też niezachowanie udziałów ilościowych poszczególnych rodzajów włókien w przypadku wyrobów wieloskładnikowych. To niezapewnienie stałości składu surowcowego wynikać może z niesolidności dostawcy surowców włókienniczych, z braku dostatecznej kontroli jakości surowców, bądź braku należytej staranności pracowników działów przygotowania produkcji, czy też innych przyczyn natury logistyczno-organizacyjnej. Tego typu „zakłócenia” dostrzegane są najczęściej dopiero w końcowej fazie wytwarzania wyrobu, zwykle po barwieniu, a w wielu przypadkach ujawniają się w trakcie użytkowania, będąc powodem reklamacji produktu.

Na rys. 5. zaprezentowano przekroje poprzeczne włókien pobranych z próbek artykułu sanitarno-higienicznego pochodzących z trzech różnych partii produkcyjnych. Analiza dokonywana była na zlecenie producenta, w następstwie licznych reklamacji wyrobów należących do jednej z trzech analizowanych partii produkcyjnych. Reklamacje te powodowane były niedostateczną chłonnością wyrobów. Wstępne testy wykonane w celu identyfikacji składu surowcowego (test palenia, rozpuszczalność w amoniakalnym roztworze wodorotlenku miedzi) wykazały, że wszystkie analizowane próbki utworzone są w całości ze sztucznych włókien celulozowych. Należało przypuszczać, że różne zdolności sorpcyjne próbek, mimo jednakowej budowy chemicznej tworzących je włókien, wynikają ze zróżnicowania cech makroskopowych włókien, w szczególności grubości i/lub kształtu przekroju poprzecznego. Wobec nieprzydatności metod chemicznych (to samo tworzywo włókien we wszystkich próbkach), jedynym sposobem potwierdzenia tego przypuszczenia było zarejestrowanie obrazów mikroskopowych przekrojów poprzecznych włókien (rys.5). Obrazy te ujawniają występowanie we wszystkich próbkach dwóch rodzajów włókien, tj. standardowych włókien wiskozowych i włókien profilowanych typu „Y”. Jednak udziały tych włókien w poszczególnych próbkach wykazują wyraźne zróżnicowanie. Analiza obrazów SEM, dokonana za pomocą programu komputerowego SEMAFORE, wykazała, że udział włókien profilowanych typu „Y” (ich liczba w stosunku do ogólnej liczby włókien) w próbkach pochodzących z partii „A”, „B”,

„C” wynosił kolejno: 72%; 20% i 74%. Pozostałą część włókien w próbkach stanowiły wiśskozowe włókna standardowe.



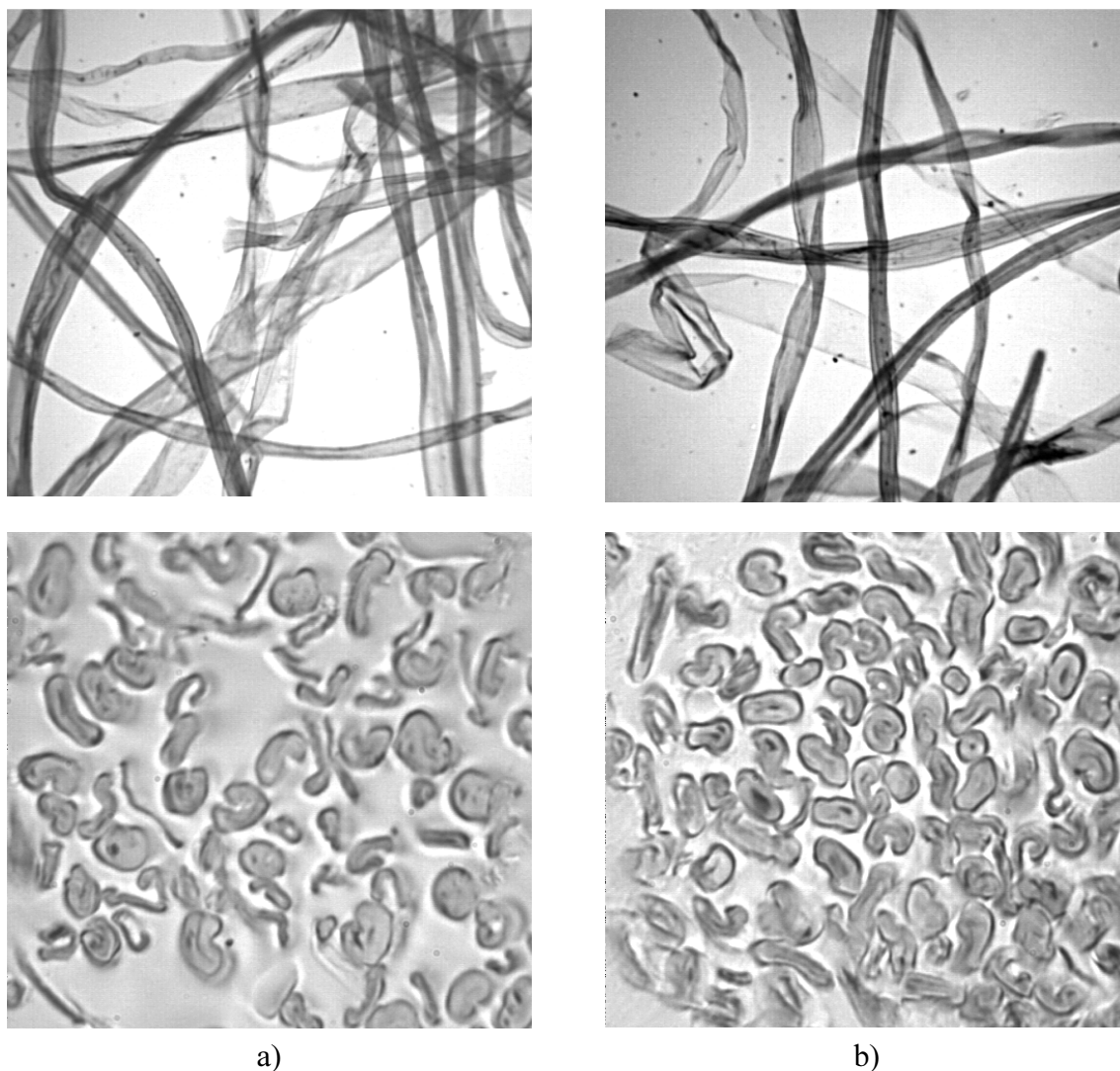
Rys. 5. Obrazy SEM przekrojów poprzecznych włókien tworzących próbki pochodzące z:
a) partii „A” b) partii „B” c) partii „C”

Uzyskane wyniki ilościowej analizy składu surowcowego próbek analizowanego wyrobu potwierdziły wcześniejsze przypuszczenia. Przyczyną zróżnicowania ich chłonności była wyraźna różnica cech makroskopowych, tworzących je włókien. Sztuczne włókna celulozowe profilowane typu „Y”, dzięki dużej zewnętrznej powierzchni właściwej, charakteryzują się doskonałymi właściwościami sorpcyjnymi. Najmniejszy udział tych właśnie włókien (20%) znajdował się w wyrobach pochodzących z partii „B”, wykazujących niedostateczną chłonność. Wyjaśniało to całkowicie przyczynę niższej jakości i zgłaszanych reklamacji produktów z tej partii.

Intensywność wybarwienia włókien bawełny barwnikami bezpośrednimi i reaktywnymi jest wyraźnie uzależniona od stopnia ich dojrzałości. Wynika to przede wszystkim z faktu, iż dojrzałość włókien bawełny, a więc stopień rozwoju ścianki wtórnej we włóknie elementarnym (komórce roślinnej), determinuje udział celulozy we włóknie. I tak, włókna niedojrzałe, w których ścianka wtórna jest słabo rozwinięta, zawierają w swym składzie mniejszy udział procentowy celulozy niż włókna dojrzałe o w pełni rozwiniętej ściance wtórnej. Mniejszy udział celulozy we włóknie oznacza mniejszą jego zdolność do sorpcji barwników, co skutkuje zazwyczaj mniej intensywnym wybarwieniem. Występowanie tej prawidłowości powoduje, że mając na uwadze uzyskanie równomiernego wybarwienia wyrobu bawełnianego, do jego wytworzenia konieczne jest użycie przędz wykonanych z włókien bawełny nie różniących się znacznie stopniem dojrzałości. Niespełnienie tego wymogu prowadzi zwykle do nierównomierności wybarwienia przejawiającej się tzw. pasiastością, czyli regularnie, przemiennie rozmieszczonymi na wyrobie miejscami o mniejszej i większej intensywności barwy.

Rys. 6. przedstawia obrazy mikroskopowe (widoki wzdłużne i przekroje poprzeczne) włókien bawełny wypreparowanych z dzianiny wykonanej na szydełkarce cylindrycznej z przędzy bawełnianej (100%). Dzianina ta wykazywała wyraźny „efekt pasiastoci”, a podję-

ta analiza włókien za pomocą mikroskopu optycznego miała na celu wyjaśnienie przyczyn powstania tego błędu. Preparaty mikroskopowe do obserwacji widoków wzdłużnych i przekrojów poprzecznych włókien bawełny wykonywano pobierając włókna z jaśniejszych i ciemniejszych „pasów” dzianiny. Analiza porównawcza obrazów włókien prowadzi do spostrzeżenia, że w mniej intensywnie zabarwionych miejscach dzianiny (rys. 6a) występują bardziej liczne włókna o niskim stopniu dojrzałości niż w miejscach zabarwionych bardziej intensywnie (rys. 6b), w których zaobserwować można więcej dojrzałych włókien bawełny.

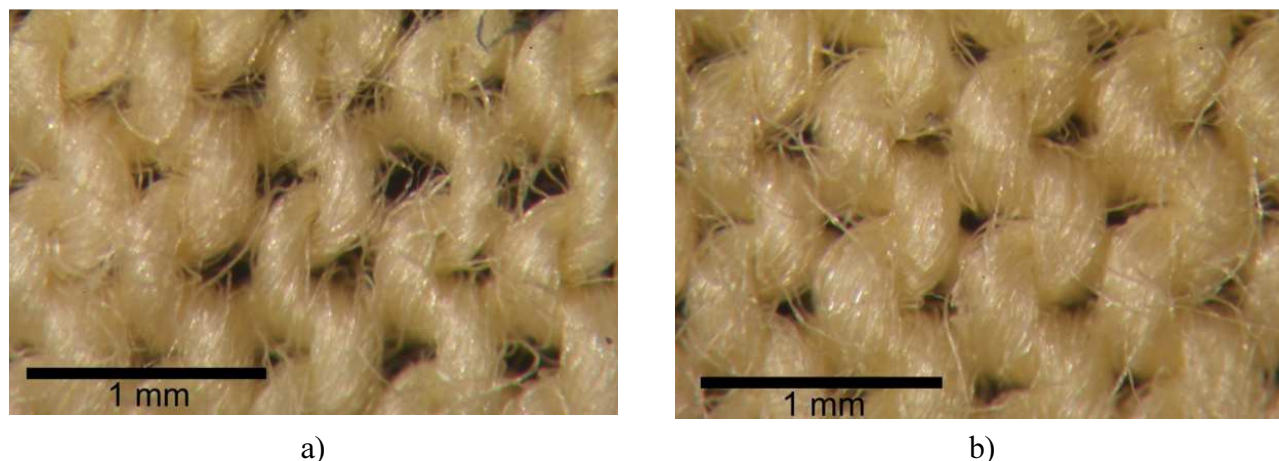


Rys.6. Obrazy włókien bawełny (widoki wzdłużne i przekroje poprzeczne) pobranych z:
a) jaśniejszych „pasów” dzianiny b) ciemniejszych „pasów” dzianiny

Za przyczynę wystąpienia efektu pasiastości w badanej dzianinie uznano zatem nadmierne, niedopuszczalne zróżnicowanie stopnia dojrzałości włókien bawełny w użytej do jej wytworzenia przędzy.

Opisany wyżej przykład nie jest oczywiście jedynym rodzajem spotykanych nierównomierności wybarwienia dzianin bawełnianych. Obrazy mikroskopowe na rys. 7. ilustrują

przypadek innej dzianiny bawełnianej, na powierzchni której widoczne były pasma/smugi o szerokości około 2 mm i długości kilku centymetrów, o barwie mniej intensywnej niż tło i nieco szarym odcieniu. Obrazy mikroskopowe powierzchni dzianiny w obrębie tych pasm (rys. 7a) uwidaczniają występowanie wyraźnie większych wolnych przestrzeni pomiędzy przędzami (prześwitów) niż w pozostałych miejscach dzianiny.



Rys. 7. Obraz powierzchni dzianiny w świetle odbitym [mikroskop optyczny, pow. 30x]
a) fragment z pocienionej przędzy b) prawidłowa struktura wyrobu

Z porównania obrazów przedstawionych na rys. 7a i 7b wynika, że fragmenty dzianiny postrzegane jako mniej intensywne pasma/smugi utworzone są z przędzy o wyraźnie mniejszej grubości. W pozostałych, prawidłowych, fragmentach dzianiny (rys. 7b) występuje grubsza przędza, przez co cechują się one większym stopniem wypełnienia struktury i niewielkimi prześwitami.

Należy podkreślić, że opisany przykład nie jest błędem barwiarskim. Przędza tworząca dzianinę została wybarwiona równomiernie; intensywność barwy pocienionych odcinków przędzy jest dokładnie taka sama jak odcinków o większej grubości. Wrażenie występowania na powierzchni dzianiny pasm o mniejszej intensywności barwy jest spowodowane „inną optyką” tych fragmentów wyrobu, które są utworzone z cieńszej przędzy.

Podsumowanie

Autorzy mają świadomość, że przedstawione wybrane przykłady wykorzystania mikroskopii optycznej i elektronowej do oceny efektów wykończenia wyrobów tekstylnych nie wyczerpują tego szerokiego zagadnienia. W opracowaniu w ogóle nie podjęto ważnej, rozległej tematyki przydatności metod mikroskopowych do oceny równomierności rozmieszczenia barwników i środków wykończalniczych w strukturze wyrobu tekstylnego.

Zaprezentowane przykłady świadczą o wysokiej przydatności, a co za tym idzie, celowości stosowania metod mikroskopowych nie tylko w pracach naukowych, ale również do identyfi-

kacji i wyjaśniania przyczyn zakłóceń wielu operacji w procesie wytwarzania wyrobów włókienniczych. W wielu przypadkach, do rozwiązania problemu wystarczy zastosowanie mikroskopu optycznego, ale są również sytuacje wymagające wykorzystania techniki mikroskopii elektronowej. Obecnie kilka jednostek naukowo-badawczych funkcjonujących na obszarze włókiennictwa, a także wiele wyższych uczelni i centrów badawczych jest w posiadaniu nowoczesnych mikroskopów elektronowych i optycznych. Wykorzystanie tej aparatury oraz doświadczenia zatrudnionych tam pracowników może być bardzo pomocne w rozwiązywaniu konkretnych, bieżących zadań i problemów pojawiających się podczas realizacji procesów produkcyjnych w zakładach włókienniczych.

Artykuł recenzowany

Literatura

1. Kang S., Epps H.: Effect of scouring and enzyme treatment on moisture regain percentage of naturally colored cottons, *The Journal of The Textile Institute*, 2009, 100, p.598-606,
2. Wołukanis A., *Badanie wpływu obróbki enzymatycznej na budowę morfologiczną oraz właściwości fizyko-chemiczne włókien lnu*, praca doktorska, Wydział Włókienniczy PŁ, 1998,
3. Akin D.E., Rigsby L., Perkins W.: Quality Properties of Flax Fibers Retted with Enzymes, *Textile Research Journal*; 1999, 69, p. 747-753,
4. Zimmermann J.L., Shimizu T., Boxhammer V., Morfill G.E.: Disinfection through different textiles using low-temperature atmospheric pressure plasma, *Plasma Processes and Polymers*, 2012, 9, pp.792-798,
5. Samoń R., Czapiński J., Grządziel J., Płonka M., Pawłat J., Diateczyk J.: Evaluation of bactericidal activity of low-temperature non-equilibrium plasma generated in the RF plasma reactor, *European Journal of Medical Technologies*, 2014, 2, s.17-26,
6. Szulc J., Urbaniak-Domagala W., Machnowski W., Wrzosek H., Łacka K., Gutarowska B.: Low temperature plasma for textiles disinfection, *International Biodeterioration and Biodegradation*, 2016 (article in press), DOI: 10.1016/j.ibiod.2017.01.021.

Przegląd ważniejszych laboratoryjnych metod badań materiałów włókienniczych w aspekcie potrzeb klientów

Review of the more important laboratory testing methods of textile materials in terms of costumers' needs

Katarzyna Chylewska

Laboratorium Badań Chemicznych i Analiz Instrumentalnych

Instytut Włókiennictwa

Streszczenie

Laboratoryjne badania produktów włókienniczych stanowią zagadnienie istotne zarówno z punktu widzenia producentów, kontrahentów handlowych jak i użytkowników. Wyniki uzyskiwane jako efekt przeprowadzonych badań dostarczają cennych informacji w zakresie jakości wyrobu gotowego, a w przypadku surowców i półproduktów pozwalają potwierdzić ich przydatność pod kątem dalszego zastosowania w procesie produkcyjnym. W referacie dokonano zestawienia badań zrealizowanych w Laboratorium Badań Chemicznych i Analiz Instrumentalnych na zlecenie klientów zewnętrznych w latach 2015 – 2016. Omówiono ważniejsze metody badawcze, dostarczające informacji na temat jakości i bezpieczeństwa produktów włókienniczych oraz uzasadniono celowość ich stosowania.

Summary

Laboratory tests of textile products are an important issue for both manufacturers, business partners and users. The results obtained as an effect of the accomplished studies, provide valuable information on the quality of the finished product and, in the case of raw materials and semi-finished products, confirm their suitability for further use in the production process. In the paper the compilation of tests performed in Laboratory of Chemical Testing and Instrumental Analysis for commercial customers in years 2015 – 2016 is presented. Discussed are more important testing methods giving the information about quality and safety of textile materials, the purposefulness of the tests application was justified, too.

1. Wprowadzenie

Zakres badań laboratoryjnych oraz stopień popularności poszczególnych metod badawczych podlegają zmianom, które zależą od aktualnych wymagań prawnych, sezonowych tendencji związanych z modą oraz od potrzeb zlecniodawców, którzy poszerzając swój asortyment bądź nawiązując nowe kontakty handlowe kierują zapytania na temat różnych, czasem nietypowych metod badawczych, skłaniając Laboratorium do poszerzenia oferty swoich usług badawczych. Dla lepszego zrozumienia potrzeb rynku, jak również dla przewidzenia potencjalnych kierunków rozwoju badań laboratoryjnych w przyszłości, dokonano poglądowego zestawienia rodzajów oraz częstotliwości stosowania poszczególnych metod badawczych w ramach zleceń wykonywanych w Laboratorium Badań Chemicznych i Analiz Instrumentalnych Instytutu Włókiennictwa w latach 2015 – 2016 dla klientów zewnętrznych.

2. Analiza danych

Zestawienia dokonano biorąc pod uwagę dwa aspekty: rodzaj badanego parametru (wskaźnika) oraz rodzaj produktu dostarczonego do badań przez zlecniodawcę.

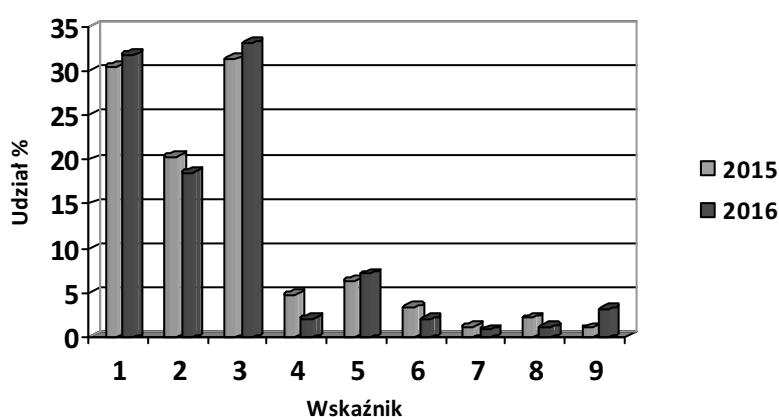
Opracowując zestawienie częstotliwości wykonywania badań dla poszczególnych wskaźników rozdzielono badania realizowane w dwóch pracowniach Laboratorium: w Pracowni Badań Instrumentalnych (badania w zakresie obecności substancji niebezpiecznych - bezpieczeństwo wyrobu) oraz w Pracowni Badań Chemicznych i Odporności Wybarwień (badania

w zakresie odporności wybarwień, składów procentowych surowca i inne). Dla każdej z pracowni obliczono procentowy udział liczby badań poszczególnych wskaźników w odniesieniu do sumy wszystkich analiz wykonanych w danej pracowni w danym roku.

3. Podział ze względu na rodzaj badanego wskaźnika

a) Wskaźniki badane w Pracowni Badań Instrumentalnych

Na wykresie 1 zaprezentowano zestawienie procentowego udziału najczęściej badanych (najpopularniejszych) parametrów z zakresu bezpieczeństwa wyrobów w stosunku do sumy wszystkich badań wykonanych w Pracowni Badań Instrumentalnych odpowiednio w 2015 i 2016 roku. Dla zachowania przejrzystości wykresu przyjęto następujące oznaczenia: 1. zawartość amin aromatycznych; 2. zawartość formaldehydu; 3. pH wyciągu wodnego; 4. zawartość czteroaminoazobenzenu; 5. zawartość metali ciężkich; 6. zawartość pestycydów; 7. zawartość pentachlorofenolu; 8. zawartość ftalanów; 9. współczynnik barierowości UPF.



Wykres 1. Wskaźniki badane najczęściej w Pracowni Badań Instrumentalnych w latach 2015 i 2016

b) Charakterystyka wskaźników

1. Zawartość amin aromatycznych

Aminy aromatyczne zostały sklasyfikowane jako substancje o znanym lub podejrzanym działaniu rakotwórczym. Według Rozporządzenia REACH [1], będącego kluczowym dokumentem unijnym w zakresie ochrony zdrowia ludzkiego i środowiska: „barwniki azowe, które przez redukcyjne rozerwanie jednej lub większej liczby grup azowych uwalniających jedną lub więcej amin aromatycznych, w ilości powyżej 30 mg/kg w wyrobach lub w ich częściach barwionych nie mogą być stosowane w wyrobach włókienniczych ani skórzanych, które mogą wejść w bezpośredni i przedłużony kontakt ze skórą lub jamą ustną”. Zawartość amin oznaczana jest wg normy PN-EN 14362-1:2012 *"Tekstylna. Metody oznaczania niektórych amin aromatycznych powstałych z barwników azowych"* Część 1: Wykrywanie zastosowania niektórych barwników azowych dostępnymi metodą z ekstrakcją i bez ekstrakcji włókien" [2].

2. Zawartość formaldehydu

Formaldehid został sklasyfikowany jako substancja rakotwórcza kat. 2. W produktach włókienniczych jego obecność wiąże się m.in. z: aplikacją apretur (przeciwkureczliwych, przeciwniotliwych, niemnących, ograniczających brudzenie, wodoodpornych i trudnopalnych), procesem drukowania, utrwalaniem barwników na włóknie po procesie barwienia. Metodyka oznaczania wolnego i uwalnianego formaldehydu z wyrobów włókienniczych została zawarta w normie PN-EN ISO 14184-1:2011 *"Tekstylna. Oznaczanie*

formaldehydu. Część 1: Formaldehyd wolny i zhydrolizowany (metoda ekstrakcji wodnej)" [3]. Kryteria w zakresie zawartości formaldehydu w wyrobach włókienniczych znaleźć można w normie PN-P-82011:1996 „Dopuszczalne zawartości formaldehydu” [4].

3. pH wyciągu wodnego

W przypadku materiałów włókienniczych jest to bardzo istotny wskaźnik informujący czy dany produkt posiada pH właściwe do kontaktu z ludzką skórą. Oznaczanie pH wykonywane jest wg normy PN-EN ISO 3071: 2007 „Tekstylnia. Oznaczanie pH ekstraktów wodnych” [5] a dopuszczalne wartości mieszczą się w zakresie $4,0 \div 7,5$.

4. Zawartość 4-aminoazobenzenu

Metodyka oznaczania zawartości 4-aminoazobenzenu redukującego się z barwników azowych została zawarta w normie PN-EN 14362-3:2012 *"Tekstylnia. Metody oznaczania niektórych amin aromatycznych powstałych z barwników azowych"* Część 3: *Wykrywanie zastosowania niektórych barwników azowych, mogących uwalniać 4-aminoazobenzen*” [6]. Barwniki azowe, z których może wydzielać się 4-aminoazobenzen, uwalniają w warunkach metody anilinę i 1,4-fenilenodiaminę. Obecności tych barwników nie można z pewnością stwierdzić bez dodatkowej informacji np. o budowie chemicznej użytego barwnika.

5. Zawartość metali ciężkich

Metale ciężkie wykazują szkodliwy wpływ na organizm człowieka, powodując m.in.: alergie, zmiany w układzie nerwowym, kostnym, krwionośnym, pokarmowym, oddechowym, zaburzenia funkcji rozrodczych oraz powikłania ciąży. Niektóre z metali ciężkich mają potwierdzone działanie kancerogenne i mutagenne. Metale ciężkie mogą się pojawić w materiałach włókienniczych w wyniku absorpcji ze środowiska naturalnego (włókna naturalne), procesów syntezy polimerów włóknotwórczych (włókna sztuczne), procesów wykończalniczych (barwienie, utrwalanie, apreturowanie) oraz w trakcie transportu i magazynowania.

W Laboratorium, w zależności od potrzeb zlecniodawców, zawartość metali ciężkich oznacza się wg następujących metod:

- Procedura badawcza własna PB/8/2005 wyd. 5 z dnia 30.09.2010 r. „Oznaczanie zawartości metali ciężkich ekstrahowanych za pomocą sztucznego potu” [7]. Zgodnie z tą procedurą oznaczane są: antymon, ołów, kadm, chrom, kobalt, miedź, nikiel, rtęć, arsen,
- Norma PN-EN 16711-1:2016-01 „Tekstylnia. Oznaczanie zawartości metali. Oznaczanie metali z wykorzystaniem mineralizacji mikrofalowej” służy do oznaczania m. in.: kadmu, ołowiu, arsenu i rtęci [8],
- Norma PN-EN 71-3:1998+A1:2001 „Bezpieczeństwo zabawek. Migracja określonych pierwiastków metali ciężkich” [9],
- Procedura badawcza własna PB/11/2005, wydanie 5 z dn. 30.09.2010 „Oznaczanie zawartości chromu (Cr VI) metodą spektrofotometryczną” [10].

6. Zawartość pestycydów

Celem stosowania pestycydów jest zabezpieczenie produktów włókienniczych w trakcie uprawy (włókna naturalne) oraz transportu i magazynowania (wszystkie rodzaje włókien). Pestycydy mogą powodować alergie, nowotwory, wady wrodzone, problemy z płodnością, zaburzenia hormonalne, uszkodzenia układu nerwowego, cukrzycę oraz inne schorzenia. Zawartość pestycydów oznaczana jest według procedury badawczej własnej PB/19/1999 wyd. 7 z dnia 05.01.2017 „Wyznaczanie zawartości pozostałości pestycydów” [11].

7. Zawartość pentachlorofenolu (PCP)

Pentachlorofenol jest fungicydem, co oznacza, że wykazuje działanie grzybobójcze. Został sklasyfikowany jako substancja rakotwórcza kat. 2. Stała ekspozycja na pentachlorofenol

powoduje przemęczenie, osłabienie, zwiększoną podatność na infekcje, trudności z koncentracją, bóle głowy i mdłości. Zawartość pentachlorofenolu oznaczana jest według procedury badawczej własnej PB/20/1999 wyd. 7 z dnia 01.12.2016 „Wyznaczanie zawartości pentachlorofenolu” [12].

8. Zawartość ftalanów;

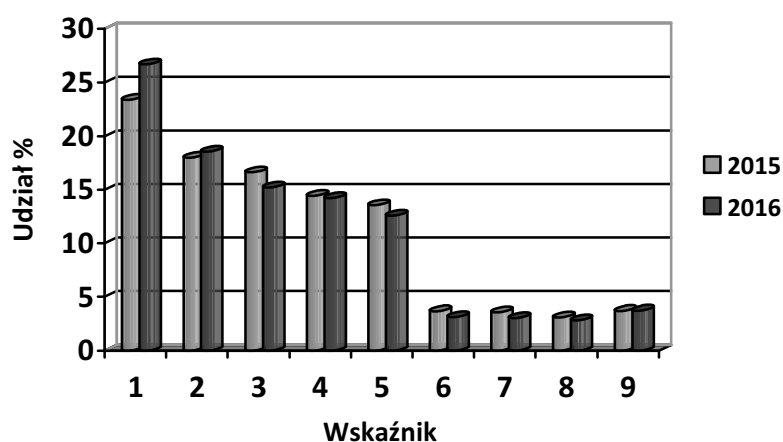
Ftalany to związki organiczne stosowane jako plastyfikatory do zmiękczenia tworzyw sztucznych. Zapewniają elastyczność pierwotnie kruchym tworzywom. Niektóre ftalany działają szkodliwie na organizm człowieka: zaburzą gospodarkę hormonalną, powodują bezpłodność, pogarszają zdolności poznawcze oraz pamięć. Mogą wywoływać alergie, astmę oraz inne choroby przewlekłe. Ftalany przenikają do organizmu przez skórę i drogi oddechowe, łatwo rozpuszczają się w ślinie. Dopuszczalne zawartości ftalanów wg Rozporządzenia REACH to 0,1% masy. W Laboratorium ftalany oznaczane są według metodyki zawartej w normie PN-EN ISO 14389:2014 „Tekstylna. Oznaczanie zawartości ftalanów. Metoda z tetrahydrofuranem” [13].

9. Współczynnik barierowości UPF

Badanie wykonuje się zgodnie z normą PN-EN 13758-1:2007 „Właściwości ochronne przed działaniem promieniowania UV. Część 1: Metoda badania płaskich wyrobów włókienniczych”. Wyrób włókienniczy posiada właściwości ochronne przed UV jeśli najmniejsza wartość współczynnika UPF jest większa od 40. Transmitancja próbek powinna być mniejsza niż 5 % [14].

c) Wskaźniki badane w pracowni Badań Chemicznych i Odporności Wybarwień

Na wykresie 2. zaprezentowano zestawienie procentowego udziału najpopularniejszych wskaźników z zakresu badań odporności wybarwień oraz składów procentowych surowca w stosunku do sumy wszystkich badań wykonanych w Pracowni Badań Chemicznych i Odporności Wybarwień odpowiednio w 2015 i 2016 roku. Dla zachowania przejrzystości wykresu przyjęto następujące oznaczenia: 1. skład procentowy surowca; 2. odporność wybarwień na tarcie suche i mokre; 3. odporność wybarwień na światło sztuczne; 4. odporność wybarwień na pot kwaśny i alkaliczny; 5. odporność wybarwień na pranie domowe i komunalne; 6. odporność wybarwień na wodę; 7. odporność wybarwień na prasowanie; 8. odporność wybarwień na rozpuszczalniki organiczne; 9. inne badania.



Wykres 2. Wskaźniki badane najczęściej w Pracowni Badań Chemicznych i Odporności Wybarwień w latach 2015 i 2016.

d) Charakterystyka wskaźników

1. Skład procentowy surowca

Badany jest przy zastosowaniu szeregu znormalizowanych metod badawczych z serii PN-EN ISO 1388:2010 i metod zawartych w Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) Nr 1007/2011 ze zm. z dnia 27.09.2011 [15], dobieranych indywidualnie dla każdej próbki. Bez wątpienia najpopularniejszy z badanych wskaźników, dostarczający kluczowej informacji na temat wyrobu włókienniczego w dowolnym stadium procesu produkcyjnego, wywołujący wiele emocji i problemów w przypadku niezgodności wyniku badania składu surowcowego z deklaracją producenta. Badanie jest najczęściej zlecane dla potwierdzenia składu gotowego produktu bądź półproduktu przed jego dalszym przerobem. Zgodnie z wymaganiami Rozporządzenia, każdy producent sprzedający wyroby na terenie Unii Europejskiej ma obowiązek opatrzenia produktu etykietą, oznakowaniem lub dokumentami handlowymi zawierającymi informacje na temat składu surowcowego wyrobu.

2. Odporność wybarwień na tarcie suche i mokre.

Badanie wykonuje się zgodnie z normą PN-EN ISO 105-X12:2016-08 „*Tekstyliia. Badania odporności wybawień. Odporność wybawień na tarcie*” [16]. Jest to parametr dostarczający informacji na temat trwałości wybarwienia próbki obserwowanej po procesie pocierania jej, przy zastosowaniu odpowiedniego obciążenia, suchą bądź zwilżoną bawełnianą tkaniną trącą.

3. Odporność wybarwień na światło sztuczne

Parametr ten posiada istotne znaczenie w przypadku materiałów przeznaczonych do produkcji odzieży, markiz sklepowych, mebli ogrodowych oraz tapicerki samochodowej. Metodę badawczą dobiera się spośród kilku znormalizowanych metod badawczych, bazując na informacji odnośnie przeznaczeniu badanego produktu:

- Norma PN-ISO 105-B02:2014-11 Met.2: „*Tekstyliia. Badania odporności wybarwień. Odporność wybarwień na działanie światła sztucznego. Test płowienia w świetle łukowej lampy ksenonowej*” [17].

- Norma PN-EN ISO 105-B04:1999: „*Tekstyliia. Badania odporności wybarwień. Odporność wybarwień na sztuczną pogodę. Test płowienia w świetle łukowej lampy ksenonowej*” [18].

- Norma PN-EN ISO 105-B06:2006: „*Tekstyliia. Badania odporności wybarwień. Odporność wybarwień na światło i starzenie pod wpływem sztucznego światła w wysokich temperaturach. Test płowienia w świetle łukowej lampy ksenonowej*” [19].

- Norma PN-EN ISO 105-B07:2009: „*Tekstyliia. Badania odporności wybawień. Odporność wybawień na światło w wyrobach zwilżonych potem*” [20].

4. Odporność wybarwień na pot kwaśny i alkaliczny

Kolejny parametr charakteryzujący stopień odporności wybarwienia próbki, tym razem poddawanej działaniu roztworów sztucznego potu: kwaśnego (pH 5,5) oraz alkalicznego (pH 8,0). Badanie prowadzone jest w temperaturze 37 °C w czasie 4 godzin, zgodnie z normą PN-EN ISO 105-E04:2013: „*Tekstyliia. Badania odporności wybawień. Odporność wybawień na działanie potu*” [21] Po zakończeniu badania ocenie jest poddawany stopień zmiany barwy próbki oraz stopień zabrudzenia odpowiednio dobranych tkanin towarzyszących.

5. Odporność wybarwień na pranie domowe i komunalne

Badanie wykonywane jest zgodnie z normą PN-EN ISO 105-C06:2010: „*Tekstyliia. Badania odporności wybawień. Odporność wybawień pranie domowe i komunalne*” [22]. Próbką w obecności tkanin towarzyszących jest poddawana procesowi prania w zadanej temperaturze, w roztworze specjalnie dobranego środka piorącego i zwykle w obecności stalowych kulek imitujących tarcie zachodzące pomiędzy elementami odzieży w trakcie domowego prania

w pralce. Po zakończeniu badania określany jest stopień zmiany barwy próbki oraz stopień zabrudzenia tkanin towarzyszących.

6. Odporność wybarwień na działanie wody

Badanie wykonywane jest zgodnie z normą PN-EN ISO 105-E01:2013: „*Tekstyliia. Badania odporności wybarwień. Odporność wybarwień na działanie wody*” [23]. W zakresie stosowanej aparatury, czasu i temperatury prowadzenia procesu oraz oceny końcowej, metodyka badania przypomina badanie odporności wybarwień na pot kwaśny i alkaliczny a różnica polega na tym, że próbka zostaje nasączona wodą destylowaną o odpowiednim stopniu czystości.

7. Odporność wybarwień na prasowanie

Metodykę badania zawarto w normie PN-EN ISO 105-X11:2000: „*Tekstyliia. Badania odporności wybarwień. Odporność wybarwień na prasowanie*” [24]. Badanie polega na poddaniu próbki oraz bawełnianej tkaniny towarzyszącej działaniu podwyższonej temperatury w aparacie imitującym działanie żelazka. Ocenie poddawane są: zmiana barwy próbki natychmiast po zakończeniu badania i po czterogodzinnej aklimatyzacji oraz stopień zabrudzenia bawełnianej tkaniny towarzyszącej.

8. Odporność wybarwień na rozpuszczalniki organiczne

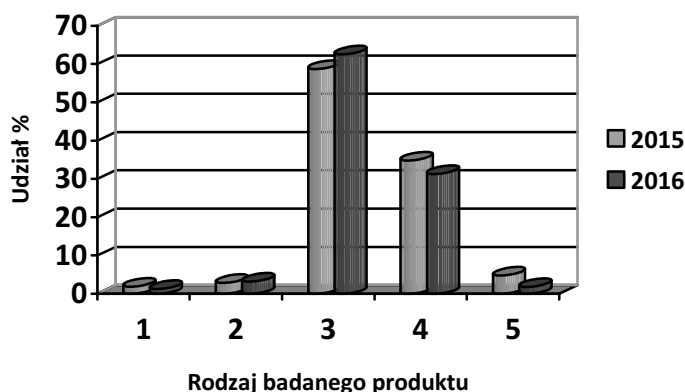
Badanie wykonywane jest zgodnie z normą PN-EN ISO 105-X05:1999: „*Tekstyliia. Badania odporności wybarwień. Odporność wybarwień na rozpuszczalniki organiczne*” [25]. Próbka w obecności tkanin towarzyszących zostaje zanurzona na 30 min. w odpowiedniej objętości organicznego rozpuszczalnika – najczęściej tetrachloroetyleny. Proces prowadzony jest w temperaturze otoczenia. Po zakończeniu badania ocenie poddawany jest stopień zmiany barwy próbki oraz stopień zabrudzenia tkanin towarzyszących.

9. Inne badania.

Do badań wykonywanych sporadycznie zaliczają się: odporności wybarwień na wodę morską, ślinę i pot, bielenie oraz zapach, zawartość tłuszczu, substancji niewłóknistych i obecność środków optycznie wybielających.

4. Podział ze względu na rodzaj badanego produktu

Wykres 3 przedstawia procentowe udziały poszczególnych rodzajów próbek w odniesieniu do całkowitej ilości produktów dostarczonych do badań przez zleceniodawców odpowiednio w roku 2015 i 2016. Przyjęto następujące oznaczenia: 1. Włókna luźne; 2. Przędza; 3. Półprodukty (tkaniny, dzianiny, włókniny, pasmanteria); 4. Wyroby gotowe; 5. Inne (skóra, ceramika, biżuteria, szkło, atrament)



Wykres 3. Rodzaj badanego produktu

5. Dyskusja wyników

Analiza danych zebranych na podstawie ilości i rodzaju badań wykonanych w latach 2015 – 2016 pozwoliła na wyciągnięcie szeregu wniosków.

W zakresie badań przeprowadzonych w Pracowni Badań Instrumentalnych stwierdzono, że:

- najczęściej wykonywanym badaniem była analiza pH wyciągu wodnego. Popularność badania wiąże się z rosnącą liczbą zleceń na badania wyrobów dziecięcych, higienicznych oraz dla potrzeb certyfikacji wyrobów.

- drugim parametrem pod względem częstotliwości zleceń była zawartość amin aromatycznych, utrzymująca się na stałym, wysokim poziomie w obu analizowanych latach. Na dużą popularność analizy mają wpływ wymagania zawarte w Rozporządzeniu REACH, zabraniające stosowania wybranych barwników azowych, uwalniających jedną lub więcej amin aromatycznych

i narzucające konieczność badania produktów włókienniczych w tym zakresie.

- z uwagi na brak w Rozporządzeniu REACH wzmianki na temat ograniczeń do stosowania formaldehydu, w 2016 roku nieznacznie (o 2 %) spadła liczba analiz zawartości tego związku. Jednak ze względu na wysoką toksyczność formaldehydu oczekuje się, że z czasem powrócą ograniczenia dotyczące jego obecności w wyrobach włókienniczych.

- pozostałe wskaźniki były oznaczane z mniejszą częstotliwością, uzależnioną od rodzaju i przeznaczenia produktu (pestycydy w próbkach włókien naturalnych, ftalany w produktach zawierających elastyczne powłoki, współczynnik UPF w materiałach chroniących przed promieniowaniem UV).

W zakresie badań przeprowadzonych w Pracowni Badań Chemicznych i Odporności Wybarwień stwierdzono, że:

- najpopularniejszym i najczęściej badanym parametrem był skład procentowy surowca. Zaobserwowano niewielki wzrost (około 4 %) udziału tego wskaźnika w ogólnej liczbie badań i nadal przewyższa on ilościowo pozostałe parametry. Informacja na temat składu surowcowego jest w przypadku materiałów włókienniczych kluczowa i wymagana Rozporządzeniem, nie prognozuje się więc znaczącego spadku liczby zleceń w tym zakresie.

- Do najczęściej badanych parametrów należały: odporność wybarwień na tarcie, działanie potu, działanie światła sztucznego oraz pranie domowe i komunalne. Są to badania podstawowe, pozwalające na uzyskanie najistotniejszych informacji w zakresie walorów użytkowych materiałów włókienniczych. Znajomość wyników uzyskanych w tych analizach pozwala z dużym prawdopodobieństwem przewidzieć stopień odporności wybarwień danej próbki na inne czynniki.

- podobnie jak w przypadku analiz instrumentalnych, pozostałe wskaźniki były charakterystyczne dla pewnych grup asortymentowych i badano je z mniejszą częstotliwością, w zależności od potrzeb zleciennodawców. Przykładowo badanie odporności na rozpuszczalniki organiczne jest charakterystyczne dla tkanin płaszczowych i podszewkowych, natomiast zawartość natłustki oraz substancji niewłóknistych wyznacza się najczęściej dla próbek przędzy.

Analizując udziały poszczególnych rodzajów próbek zauważono, że przeważającą grupę stanowiły półprodukty (płaskie wyroby włókiennicze) reprezentujące 60% całego asortymentu. Na drugim miejscu uplasowały się wyroby gotowe z udziałem 30%. Ogółem na przestrzeni dwóch lat nie odnotowano drastycznych zmian w liczbie i rodzaju wykonywanych analiz. Największy wzrost zaobserwowano w liczbie wykonywanych badań składu surowcowego a największy spadek w przypadku analiz zawartości formaldehydu, czteroaminoazobenzenu i pestycydów. Trzon badań obok składu procentowego surowca stanowią odporności wybarwień na tarcie, działanie potu, działanie światła sztucznego oraz pranie domowe i komunalne.

W zakresie bezpieczeństwa wyrobów największą rolę odgrywają analizy zawartości amin aromatycznych i formaldehydu oraz pH wyciągu wodnego.

Artykuł recenzowany

6. Literatura:

1. Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) Nr 1907/2006 (wraz z późniejszymi zmianami) w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów REACH (*Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals*)
2. Norma PN-EN 14362-1:2012 *"Tekstylnia. Metody oznaczania niektórych amin aromatycznych powstałych z barwników azowych" Część 1: Wykrywanie zastosowania niektórych barwników azowych dostępnych metodą z ekstrakcją i bez ekstrakcji włókien"*
3. Norma PN-EN ISO 14184-1:2011 *"Tekstylnia. Oznaczanie formaldehydu. Część 1: Formaldehyd wolny i zhydrolizowany (metoda ekstrakcji wodnej)"*
4. Norma PN-P-82011:1996 „Dopuszczalne zawartości formaldehydu”
5. Norma PN-EN ISO 3071: 2007 „Tekstylnia. Oznaczanie pH ekstraktów wodnych”
6. Norma PN-EN 14362-3:2012 *"Tekstylnia. Metody oznaczania niektórych amin aromatycznych powstałych z barwników azowych" Część 3: Wykrywanie zastosowania niektórych barwników azowych, mogących uwalniać 4-aminoazobenzen."*
7. Procedura badawcza własna PB/8/2005 wyd. 5 z dnia 30.09.2010 r. „Oznaczanie zawartości metali ciężkich ekstrahowanych za pomocą sztucznego potu”
8. Norma PN-EN 16711-1:2016-01 „Tekstylnia. Oznaczanie zawartości metali. Oznaczanie metali z wykorzystaniem mineralizacji mikrofalowej”.
9. Norma PN-EN 71-3:1998+A1:2001 „Bezpieczeństwo zabawek. Migracja określonych pierwiastków metali ciężkich”
10. Procedura badawcza własna PB/11/2005, wydanie 5 z dn. 30.09.2010 „Oznaczanie zawartości chromu (Cr VI) metodą spektrofotometryczną”
11. Procedura badawcza własna PB/19/1999 wyd. 7 z dnia 05.01.2017 „Wyznaczanie zawartości pozostałości pestycydów”
12. Procedura badawcza własna PB/20/1999 wyd. 7 z dnia 01.12.2016 „Wyznaczanie zawartości pentachlorofenolu”.
13. PN-EN ISO 14389:2014 „Tekstylnia. Oznaczanie zawartości ftalanów. Metoda z tetrahydrofuranem”
14. PN-EN 13758-1:2007 „Właściwości ochronne przed działaniem promieniowania UV. Część 1: Metoda badania płaskich wyrobów włókienniczych”
15. Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) Nr 1007/2011 ze zm. z dnia 27.09.2011, w sprawie nazewnictwa włókien tekstylnych oraz etykietowania i oznakowania składu surowcowego wyrobów włókienniczych, a także uchylenia dyrektywy Rady 73/44/EWG oraz dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 96/73/WE i 2008/121/WE
16. PN-EN ISO 105-X12:2016-08 *Tekstylnia. Badania odporności wybawień. Odporność wybawień na tarcie”.*
17. Norma PN-ISO 105-B02: 2014-11 Met.2: „Tekstylnia. Badania odporności wybarwień. Odporność wybarwień na działanie światła sztucznego. Test płowienia w świetle łukowej lampy ksenonowej.”
18. Norma PN-EN ISO 105-B04:1999: „Tekstylnia. Badania odporności wybarwień. Odporność wybarwień na sztuczną pogodę. Test płowienia w świetle łukowej lampy ksenonowej.”

19. Norma PN-EN ISO 105-B06:2006: *„Tekstylia. Badania odporności wybarwień. Odporność wybarwień na światło i starzenie pod wpływem sztucznego światła w wysokich temperaturach. Test płowienia w świetle łukowej lampy ksenonowej”*.
20. Norma PN-EN ISO 105-B07:2009: *„Tekstylia. Badania odporności wybawień. Odporność wybawień na światło w wyrobach zwilżonych potem”*
21. Norma PN-EN ISO 105-E04:2013: *„Tekstylia. Badania odporności wybawień. Odporność wybawień na działanie potu”*
22. Norma PN-EN ISO 105-E06:2010: *„Tekstylia. Badania odporności wybawień. Odporność wybawień pranie domowe i komunalne”*
23. Norma PN-EN ISO 105-E01:2013: *„Tekstylia. Badania odporności wybawień. Odporność wybawień na działanie wody”*.
24. PN-EN ISO 105-X11:2000: *„Tekstylia. Badania odporności wybawień. Odporność wybawień na prasowanie”*
25. PN-EN ISO 105-X05:1999: *„Tekstylia. Badania odporności wybawień. Odporność wybawień na rozpuszczalniki organiczne”*

Nowe kierunki w badaniach dekontaminacji włókienniczych materiałów zabytkowych

New directions in the study of the decontamination process of historic textile materials

*Anetta Walawska¹, Anna Wawrzyk², Dorota Rybitwa², Jadwiga Sójka-Ledakowicz¹,
Joanna Olczyk¹, Magdalena Kiwała¹*

¹*Instytut Włókiennictwa, Łódź*

²*Państwowe Muzeum Auschwitz-Birkenau w Oświęcimiu*

Wstęp

W muzeach, archiwach i bibliotekach gromadzone są cenne zbiory dokumentujące dziedzictwo kulturowe, na które składa się dorobek naukowy, kulturowy i gospodarczy kraju lub regionu. Zdobyte kulturowe potwierdzające tożsamość narodową, wymagają odpowiedniego zabezpieczenia, przechowywania, konserwacji i restauracji. Zakres tych działań jest regulowany za pomocą aktów prawnych. Zbiory archiwalne i muzealne, obejmujące książki, dokumenty, dzieła sztuki, ruchome maszyny, wyroby włókiennicze, w tym odzież i inne artefakty, są narażone na działanie rozmaitych czynników destrukcyjnych, pochodzących z otaczającego je środowiska: temperatury, wilgotności, promieniowania UV, drobnoustrojów, insektów i innych. Szczególnie dotkliwa w skutkach jest korozja mikrobiologiczna materialnych obiektów dziedzictwa kulturowego, wywołana wzrostem i metabolizmem drobnoustrojów. Często powoduje ona zaplamienia i naloty na powierzchniach materiałów, może przyczynić się do osłabienia ich struktury i zmiany kolorystyki.

W walce ze skutkami korozji mikrobiologicznej na przestrzeni lat wykorzystywane były różne metody dekontaminacji [1-2]. Obecnie najbardziej rozpowszechnione są metoda chemiczna – poprzez fumigację tlenkiem etylenu (EtO) oraz metoda fizyczna z zastosowaniem promieniowania jonizującego. Tlenek etylenu jest bardzo reaktywnym związkiem chemicznym, często powodującym modyfikację/zmianę powierzchni dekontaminowanych materiałów. Działa on bójczo na liczne gatunki drobnoustrojów, powodując alkilację białek, RNA i DNA [2-3]. EtO jest substancją toksyczną i kancerogenną, niebezpieczną dla zdrowia konserwatorów. Po dekontaminacji tą metodą wymagane jest wielodniowe wietrzenie obiektów. Z wymienionych powodów mówi się o stopniowym wycofywaniu dekontaminacji obiektów muzealnych za pomocą tlenu etylenu.

W metodzie dekontaminacji za pomocą promieniowania jonizującego (tzw. sterylizacji radiacyjnej) [4-10] wykorzystuje się fakt, że zarówno wysokoenergetyczne fotony jak i szybkie elektrony ($2/3$ szybkości światła) generują wokół siebie akty wtórnej jonizacji o silnym działaniu biobójczym na drobnoustroje. Promieniowanie jonizujące nieodwracalnie uszkadza błony komórkowe i zakłóca replikację drobnoustrojów w wyniku podwójnego pęknięcia nici DNA.

Badacze podkreślają, że w metodzie chemicznej, tlenek etylenu nie wypełnia całej objętości obiektu w odróżnieniu od sterylizacji radiacyjnej, inaktywującej drobnoustroje w całej masie wyrobu.

Muzealnicy stale poszukują nowych metod dekontaminacji, charakteryzujących się wysoką skutecznością biobójczą, nie powodujących zmian w strukturze i wyglądzie dekontaminowa-

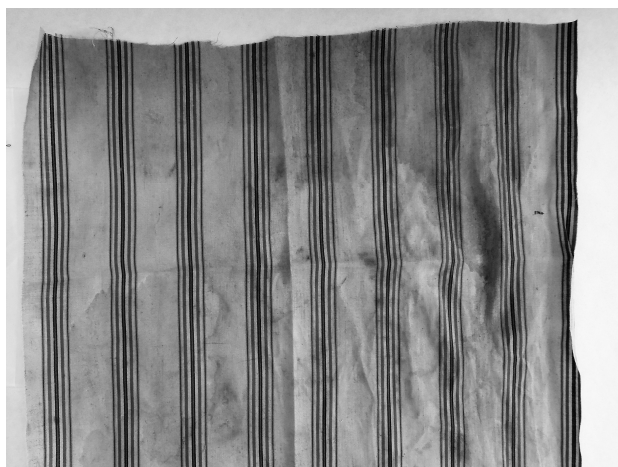
nych obiektów historycznych - metod bezpiecznych dla ludzi (muzealników konserwatorów i zwiedzających muzea) oraz środowiska, a ponadto łatwych w stosowaniu.

Pod tym względem obiecującą wydaje się być metoda dekontaminacji za pomocą nadtlenu wodoru w fazie gazowej - waporyzowanego nadtlenu wodoru (WNW). Nadtlenek wodoru w fazie gazowej powstaje na drodze waporyzacji ciekłego nadtlenu wodoru (o stężeniu od 30 do 59%) w temperaturze 120 °C, w wyniku czego uzyskiwana jest mieszanina WNW i pary wodnej. W procesie dezynfekcji materiałów stężenie WNW utrzymywane jest poniżej punktu kondensacji (jest to proces suchy), aby nie uszkodzić powierzchni poddawanego dekontaminacji wyrobu, np.: włókienniczego [11-12]. Waporyzowany nadtlenek wodoru działa niszcząco na liczne mikroorganizmy, zarówno w formie wegetatywnej – bakterie Gram-dodatnie i Gram-ujemne, grzyby, wirusy, jak i w formie przetrwalnikowej, uważanej za najbardziej odporną na różnorodne środki biobójcze [13-16]. Rodniki hydroksylowe, powstające w wyniku rozkładu nadtlenu wodoru w formie gazowej działają utleniająco na elementy struktury komórek mikroorganizmów, prowadząc do ich destrukcji [17]. WNW znalazł już zastosowanie do odkażania zamkniętych pomieszczeń skażonych mikrobiologicznie, m.in. w przemyśle (bio)farmaceutycznym, zakładach opieki zdrowotnej, karetkach, laboratoriach, a także do dezynfekcji powierzchni narzędzi medycznych, urządzeń diagnostycznych itp. [18-19]. Związek ten jest bezpieczny dla środowiska - w wyniku jego rozpadu nie powstają żadne szkodliwe produkty, a jedynie tlen i woda. Metodą z użyciem waporyzowanego nadtlenu wodoru zainteresowali się pracownicy Państwowego Muzeum Auschwitz-Birkenau w Oświęcimiu, podejmując próbę dekontaminacji powierzchni skórzanych butów, przechowywanych na terenie byłego obozu Auschwitz-Birkenau [20]. W ostatnich latach podjęta została współpraca między Państwowym Muzeum Auschwitz-Birkenau w Oświęcimiu a Instytutem Włókiennictwa w zakresie sprawdzenia skuteczności metody dekontaminacji za pomocą waporyzowanego nadtlenu wodoru w odniesieniu do materiałów celulozowych. Współpraca ta była inspiracją do podjęcia nieco szerszych badań nad wykorzystaniem nadtlenu wodoru w fazie gazowej do ochrony zasobów muzealnych, szczególnie zabytkowych materiałów włókienniczych. Instytut Włókiennictwa posiada zaprojektowaną i wykonaną, przy współpracy z Przedsiębiorstwem Innowacyjno-Wdrożeniowym „Impuls”, modelową komorę do beściekowej i niskotemperaturowej obróbki wyrobów waporyzowanym nadtlentem wodoru [21-22], dzięki czemu możliwe było podjęcie prac badawczych nad zastosowaniem nadtlenu wodoru w fazie gazowej do dekontaminacji materiałów zabytkowych. Prace te zmierzały do określenia wpływu oddziaływania waporyzowanego nadtlenu wodoru na właściwości wytypowanych tkanin wykonanych z włókien bawełny, wełny i jedwabiu naturalnego. Założono, że uzyskane wyniki badań (zarówno dla tkanin nowych jak i historycznych) pozwolą wstępnie określić przydatność metody z zastosowaniem WNW do dezynfekcji materiałów zabytkowych wykonanych z wymienionych rodzajów włókien.

2. Charakterystyka materiałów użytych do badań

Materiały włókiennicze

- tkanina (nowa) 100% włókien bawełny, o splocie płóciennym i masie powierzchniowej 170 g/m²,
- tkanina bawełniana wyściełającą wnętrze walizki (splot płócienny, masa powierzchniowa ok. 130 g/m², nadruk; kolorowe paski na prawdopodobnie pierwotnie białym, obecnie mocno zażółconym tle) będącej repliką obiektów zabytkowych znajdujących się w zbiorach Państwowego Muzeum Auschwitz-Birkenau w Oświęcimiu (Fot.1).



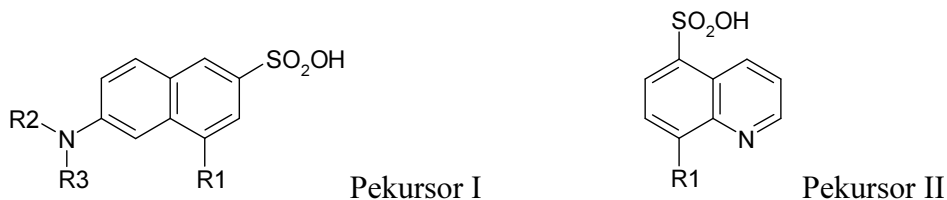
Fot. 1. Tkanina bawełniana wyściełająca wnętrze walizki - repliki znajdującej się w zbiorach Państwowego Muzeum Auschwitz-Birkenau w Oświęcimiu

- tkanina (nowa) 100% włókien jedwabiu naturalnego, o masie powierzchniowej 70 g/m²,
- tkanina (nowa) 100% włókien wełny, o masie powierzchniowej 160 g/m².

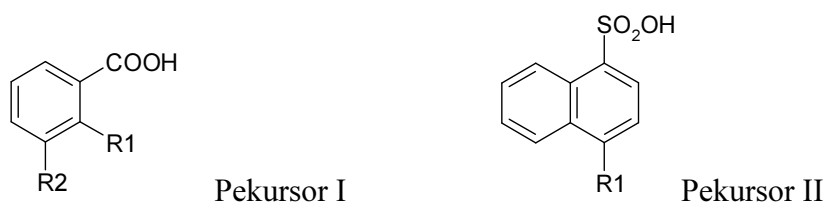
Barwniki

Tkaniny wykonane z włókien wełny i jedwabiu naturalnego zostały wybarwione za pomocą bio-barwników o charakterze kwasowym, uzyskanych na drodze syntezy przy zastosowaniu biomasy grzybowej w Zakładzie Biochemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie [23-24], o strukturach przedstawionych poniżej (rys. 1).

NCN 9+14; λ_{max} , 560 nm



NCN 15+18; λ_{max} , 510 nm



Rys. 5. Struktura barwników uzyskanych na drodze syntezy przy zastosowaniu biomasy grzybowej w Zakładzie Biochemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie [22-23], którymi wybarwiono próbki tkanin z włókien wełny oraz jedwabiu naturalnego, przeznaczone do dekontaminacji za pomocą waporyzowanego nadtlenu wodoru w modelowej komorze

Chemiczne środki pomocnicze:

Nadtlenek wodoru o stężeniu 30%, Grupa Azoty, Puławy

Szczepy mikroorganizmów:

- Wegetatywne formy bakterii Gram(+) *Staphylococcus aureus* ATCC 6538,
- Przetrwalniki (spory) bakterii - zawiesina spor *Bacillus subtilis* (BGA) ATCC 19659 firmy MERCK,
- Grzyby - *Aspergillus niger* van Tieghem ATCC 6275

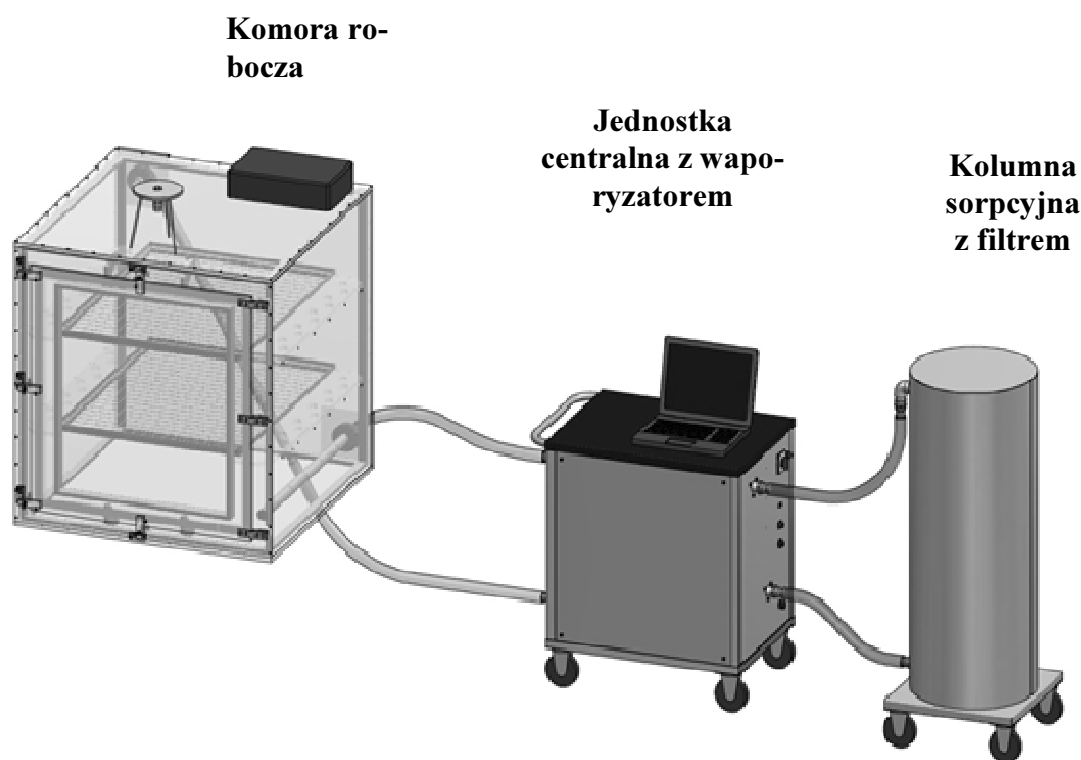
Pożywki mikrobiologiczne:

- Agar sojowy tryptonowy (Difco™)
- Agar Czapka-Doxa (BTL)
- Bulion Czapka-Doxa (BTL)

3. Metodyka badań

Dekontaminacja materiałów włókienniczych za pomocą waporyzowanego nadtlenu wodoru z wykorzystaniem modelowej komory

Modelowa komora do suchej i niskotemperaturowej obróbki wyrobów za pomocą nadtlenu wodoru w stanie gazowym jest urządzeniem pracującym w trybie okresowym, w obiegu zamkniętym (rys. 2).

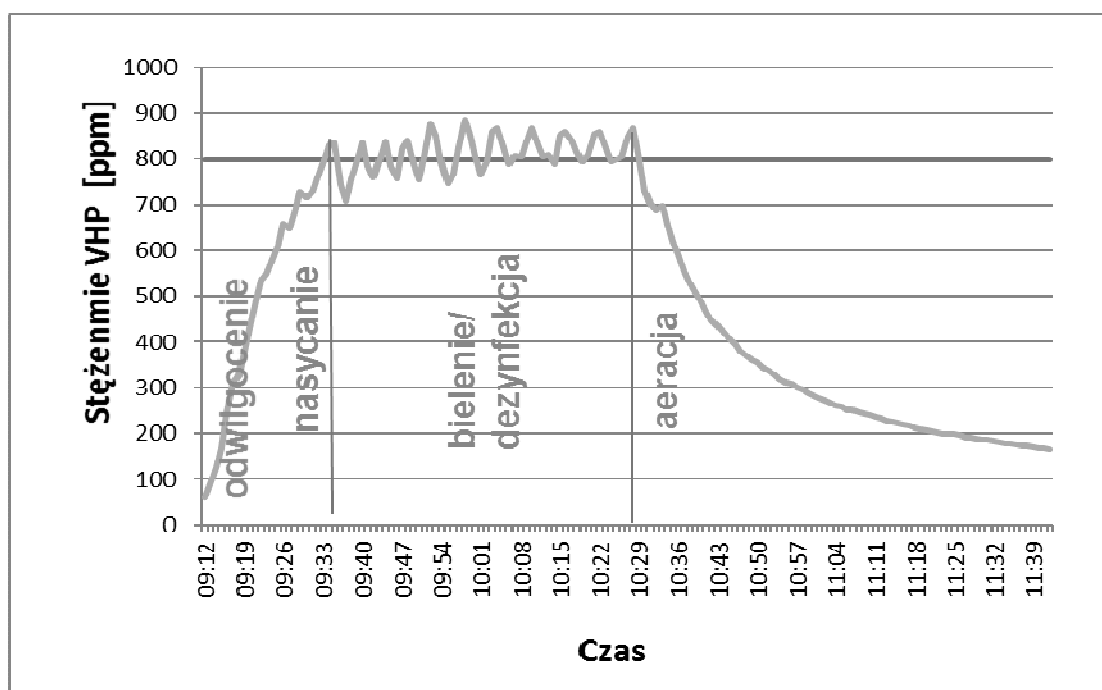


Rys. 2. Schemat modelowej komory do bezściekowej i niskotemperaturowej obróbki wyrobów za pomocą nadtlenu wodoru w fazie gazowej w Zakładzie Naukowym Chemii Włókienniczej i Modyfikacji Wyrobów w Instytucie Włókiennictwa

W trakcie pracy urządzenia, niewielka ilość wodnego roztworu H_2O_2 o stężeniu około 30% jest natryskiwana na rozgrzaną do temperatury około $120^{\circ}C$ powierzchnię waporyzatora i waporyzowana. Wytworzona mieszanina pary wodnej i waporyzowanego nadtlenu wodoru jest wprowadzana do komory dekontaminacyjnej wraz ze strumieniem gazu przenoszącego – powietrza. Mieszanina powietrze - para wodna - waporyzowany nadtlenek wodoru (nierozłożony) po przejściu przez kolumnę sorpcyjną z filtrem jest zawracana do waporyzatora, gdzie dodawane są kolejne porcje waporyzowanego nadtlenu wodoru.

Urządzenie to umożliwia wykonanie procesu dezynfekcji za pomocą waporyzowanego nadtlenu wodoru o stężeniu do około 1000 ppm, w następujących etapach (rys. 3):

- odwilgocenie – osuszanie komory roboczej, prowadzące do spadku wilgotności względnej w komorze poniżej 40%, co pozwala na uzyskanie wyższego stężenia par substancji aktywnej;
- nasycanie – dozowanie substancji aktywnej – waporyzowanego nadtlenu wodoru do osiągnięcia żądanego stężenia w komorze roboczej;
- właściwa dezynfekcja – utrzymywanie żądanego stężenia nadtlenu wodoru w formie suchego gazu (poniżej punktu kondensacji) przez określony czas; w tej fazie system na bieżąco doprowadza i uzupełnia waporyzowany nadtlenek wodoru w komorze,
- aeracja – wymiana powietrza w komorze lub rozkład substancji aktywnej; w tej fazie doprowadzanie waporyzowanego nadtlenu wodoru do komory roboczej zostaje wstrzymane, system odprowadza mieszaninę waporyzowanego nadtlenu wodoru i pary wodnej do kolumny sorpcyjnej, aż do uzyskania bezpiecznego poziomu.



Rys.3. Przykładowy przebieg cyklu dezynfekcji/dekontaminacji z użyciem waporyzowanego nadtlenu wodoru.

Próbki nowych i historycznych materiałów włókienniczych poddano procesowi dekontaminacji za pomocą waporyzowanego nadtlenu wodoru w modelowej komorze. Proces wykonano w zróżnicowanych warunkach, opisanych w tabeli 1. Dla badanych próbek tkanin proces dekontaminacji wykonano czterokrotnie, w takich samych warunkach.

Tabela 1. Warunki, w jakich wykonywano proces dekontaminacji wyrobów włókienniczych za pomocą waporyzowanego nadtlenu wodoru z wykorzystaniem modelowej komory

Wariant	Stężenie WNW [ppm]	Czas procesu*) [min]	Temperatura [°C]	Wilgotność względna [%]	Czas aeracji [min]
I	300	20	30	40-45	90
II	700	20	30	80-85	150

*) po osiągnięciu zadanego stężenia

Badania barwy materiałów włókienniczych

Barwę próbek materiałów włókienniczych poddanych i niepoddanych dekontaminacji za pomocą waporyzowanego nadtlenu wodoru zmierzono zgodnie z PN-EN ISO 105-J01 „*Tekstylia. Badania odporności wybarwień. Część J01: Ogólne zasady pomiaru barwy powierzchni*” na spektrofotometrze Datacolor 650 prod. Datacolor Int. o geometrii pomiarowej d/8, z programem barwometrycznym Datacolor Tools. Wartość współrzędnych barwy CIE L* a* b* C* h wyznaczano dla światła D65 i obserwatora 10°, przy zastosowaniu ultra małego okna pomiarowego (USAV) o średnicy 6,6 mm (w przypadku tkaniny wyściełającej wnętrze walizki) lub dużego okna pomiarowego (LAV) o średnicy 30 mm (w przypadku pozostałych tkanin). Przy pomiarach barwy szerokich jasnych pasów po stronie prawej i lewej tkaniny wyściełającej wnętrze walizki w polu widzenia spektrofotometru znalazł się jedynie badany pas, przy pomiarach barwy poszczególnych pasków barwnych, w polu widzenia znajdowały się także inne elementy.

Różnice barwy DE w stosunku do określonych wzorców – tj. próbek odpowiednich tkanin nie poddanych procesowi dekontaminacji, wyznaczano zgodnie z PN-EN ISO 105-J03 „*Tekstylia. Badania odporności wybarwień. Obliczanie różnic barwy*”.

Ocena skuteczności dezynfekcji

Na obiektach zabytkowych znajdujących się w zbiorach Państwowego Muzeum Auschwitz-Birkenau w Oświęcimiu najczęściej bytują bakterie z gatunku *Bacillus*, *Micrococcus*, *Pseudomonas*, *Staphylococcus*, oraz pleśni z gatunku *Aspergillus niger*, *Penicilium chrysogenum*, *Rhizopus psychrodurans*, a także niezidentyfikowany grzyb *mycelium sterillum*. Dlatego też do badań skuteczności dekontaminacji materiałów włókienniczych za pomocą waporyzowanego nadtlenu wodoru w modelowej komorze wytypowano bakterie *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 w formie wegetatywnej, przetrwalniki bakterii *Bacillus subtilis* ATCC 19659 oraz grzyby *Aspergillus niger* ATCC 6275.

Wytypowane mikroorganizmy były наносzone na powierzchnię próbek materiału włókienniczego (nowej tkaniny bawełnianej) w ilości 0,1 ml zawiesiny na próbkę. Następnie celowo zakażone próbki materiału włókienniczego były poddawane procesowi dekontaminacji za pomocą waporyzowanego nadtlenu wodoru w modelowej komorze w warunkach jak dla wariantu I w tabeli 1 (300 ppm, 20 min). Po tym procesie próbki były umieszczane na płytkach z pożywką agarową (agar sojowy tryptonowy - DifcoTM w przypadku bakterii *S. aureus*) lub w bulionie (bulion sojowy tryptonowy - DifcoTM w przypadku przetrwalników *B. subtilis*; bulion Czapka-Doxa –BTL w przypadku grzybów *A. niger*). Następnie badane próbki oraz próbki kontrolne (próbki tkaniny bawełnianej zakażone odpowiednimi

mikroorganizmami, niepoddane procesowi dekontaminacji) były umieszczane w inkubatorze laboratoryjnym w warunkach odpowiednich dla wzrostu poszczególnych mikroorganizmów: temperatura 37°C, czas 72 godziny dla bakterii; temperatura 30°C, czas 168 godzin dla przetrwalników oraz temperatura 30°C, czas 192 godziny dla grzybów. Próbkę materiału włókienniczego były uznawane za sterylne, jeżeli po okresie inkubacji nie zaobserwowano wzrostu mikroorganizmów na agarze ani w bulionie.

Niektóre wyniki badań i ich dyskusja

Kluczowe znaczenie w określeniu przydatności metody do dekontaminacji materiałów historycznych odgrywa wykazanie jej skuteczności bójczej w odniesieniu do mikroorganizmów zasiedlających środowisko, w którym przechowywane są poszczególne obiekty zabytkowe oraz bytujących na tychże obiektach zabytkowych. Przedstawione w tabeli 2. wyniki badań wskazują, że badane mikroorganizmy: bakterie z gatunku *S. aureus*, przetrwalniki z gatunku *B. subtilis* oraz grzyby z gatunku *A. niger* nie są odporne na działanie waporyzowanego nadtlenu wodoru o stężeniu 300 ppm w czasie 20 minut w modelowej komorze. Próbkę nowej tkaniny bawełnianej celowo zakażone tymi mikroorganizmami, po procesie dekontaminacji za pomocą WNW można uznać za sterylne.

Tabela 2. Skuteczność dekontaminacji próbek nowej tkaniny bawełnianej, celowo zakażonych wytypowanymi mikroorganizmami, poddanych procesowi dekontaminacji za pomocą waporyzowanego nadtlenu wodoru w modelowej komorze w warunkach: stężenie WNW 300 ppm, temperatura 30°C, czas procesu po osiągnięciu zadanego stężenia - 20 min

Wzrost mikroorganizmu na próbce nowej tkaniny bawełnianej	Mikroorganizm		
	<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 29213	<i>Bacillus subtilis</i> ATCC 19659	<i>Aspergillus niger</i> ATCC 6275
niepoddanej dekontaminacji	wzrost	wzrost (zmętnienie, błonka na powierzchni, zmiana barwy na ciemniejszą)	wzrost (biała plecha na powierzchni, z czarnymi konidiami)
poddanej dekontaminacji za pomocą WNW	brak wzrostu	brak wzrostu	brak wzrostu

Bardzo ważne jest także określenie wpływu zastosowanego procesu (czynnika dekontaminującego) na dekontaminowany obiekt – jego strukturę oraz wygląd. W przypadku obiektów zabytkowych w postaci materiałów włókienniczych ocenia się barwę oraz stopień ich uszkodzenia po procesie dekontaminacji. We wcześniejszych pracach [18] wykazano, że obróbka nowej tkaniny bawełnianej za pomocą waporyzowanego nadtlenu wodoru w znacznie drastyczniejszych warunkach (stężenie WNW: 800 ppm, czas obróbki: 4 godziny) praktycznie nie spowodowała zmian właściwości wytrzymałościowych tkaniny bawełnianej.

Na podstawie oceny organoleptycznej stwierdzono, że materiały włókiennicze (nowe oraz historyczne) poddane dekontaminacji z użyciem nadtlenu wodoru w fazie gazowej w temperaturze zbliżonej do temperatury otoczenia (30°C) nie uległy w żaden sposób deformacji, nie zmieniły swego kształtu ani wymiarów po wykonaniu procesu.

Uzyskane wyniki badań barwy (tabela 3.) wskazują, że jednokrotny proces dekontaminacji w modelowej komorze z wykorzystaniem WNW o stężeniu 300 ppm spowodował niewielkie zmiany barwy tkaniny wyściełającej wnętrze walizki. Zarówno barwa nadrukowanych pa-

sków barwnych (czarnego, fioletowego oraz brązowego) jak i tła zmieniała się w bardzo niewielkim stopniu, niedostrzegalnym dla oka ludzkiego. Wartość całkowitej różnicy barwy DE* nie przekroczyła 1,5 jednostek CIELAB.

W praktyce dąży się do wykonywania procesów dekontaminacji materiałów historycznych w optymalnych warunkach, pozwalających na zdezynfekowanie obiektów oraz w możliwie najmniejszym stopniu zmieniających/uszkadzających te obiekty. Jednakże często zdarza się, że obiekty zabytkowe wykonane są z różnych materiałów, np. z materiałów włókienniczych i drewna lub skóry. Dekontaminacja w warunkach łagodniejszych, wystarczających do dezynfekcji materiałów włókienniczych, może okazać się niewystarczająco skuteczna w odniesieniu do skóry czy drewna, stanowiących integralną część tego samego obiektu. Wówczas konieczne jest zastosowanie bardziej zaostrzonych warunków procesu dekontaminacji.

Wobec powyższego sprawdzono w jakim stopniu zmienia się barwa próbek nowych tkanin: wełnianej oraz z jedwabiu naturalnego przy niższym (300 ppm – wariant I tabela 1.) oraz wyższym (700 ppm - wariant II) stężeniu waporyzowanego nadtlenu wodoru. W praktyce proces dekontaminacji materiałów zabytkowych wykonywany jest okresowo według ustalonego harmonogramu lub według potrzeb. W celu sprawdzenia wpływu wielokrotnej dekontaminacji za pomocą waporyzowanego nadtlenu wodoru (środka utleniającego) na barwę wyrobów włókienniczych, proces ten wykonano czterokrotnie dla tych samych próbek tkanin w poszczególnych warunkach.

Odnotowano, że różnica barwy między próbkami tkanin z włókien wełny i jedwabiu naturalnego poddanymi dekontaminacji a próbkami wyjściowymi zwiększała się po zastosowaniu procesu dekontaminacji za pomocą WNW o wyższym stężeniu (700 ppm) oraz po kolejnych procesach dekontaminacji (tabela 3.).

Próbki nowej tkaniny z włókien wełny wybarwione bio-barwnikiem NCN 15+18 o odcieniu różowym w intensywności 0,5% wykazały dobrą odporność na utleniające działanie waporyzowanego nadtlenu wodoru o stężeniu 300 ppm oraz 700 ppm. Zmierzona wartość różnicy barwy DE* nie przekracza 1,9 jednostek CIELAB po czterokrotnym procesie dekontaminacji (tabela 4). Podobne rezultaty badań zmiany barwy, świadczące o dobrej odporności na działanie nadtlenu wodoru w fazie gazowej uzyskano dla próbek nowej tkaniny z włókien jedwabiu naturalnego wybarwionych bio-barwnikiem NCN 9+14 o odcieniu fioletowym w intensywności 0,5% (tabela 4.).

Niewielka zmiana barwy, uzyskana dla próbek tkaniny bawełnianej wyklejającej wnętrze wazliki, stanowiącej replikę obiektów zabytkowych zgromadzonych w zasobach Państwowego Muzeum Auschwitz-Birkenau oraz nowych tkanin z włókien wełny i jedwabiu naturalnego pozwala wnioskować, że metoda obróbki za pomocą waporyzowanego nadtlenu wodoru o stężeniu 300 ppm w czasie 20 minut może być stosowana do dekontaminacji włókienniczych materiałów zabytkowych wykonanych z wymienionych rodzajów włókien.

Tabela 3. Wyniki badań barwy próbek tkaniny bawełnianej wyklejającej wnętrze walizki, stanowiącej replikę znajdującą się w zbiorach Państwowego Muzeum Auschwitz-Birkenau, poddanych dekontaminacji za pomocą waporyzowanego nadtlenu wodoru w modelowej komorze (300 ppm, 20 minut)

Próbka tkaniny bawełnianej wyklejającej wnętrze walizki, prawa strona		Parametry barwy										
		L*	a*	b*	C*	h	DE*	DL*	Da*	Db*	DC*	DH*
tło	Przed dekontaminacją	65,72	3,68	16,41	16,82	77,38	-	-	-	-	-	-
	Po dekontaminacji 300 ppm, 20 min	66,60	3,13	15,42	15,73	78,52	1,44	0,88	-0,54	-1,00	-1,09	0,32
pasek czarny	Przed dekontaminacją	41,31	2,96	0,33	2,98	6,40	-	-	-	-	-	-
	Po dekontaminacji 300 ppm, 20 min	42,18	2,89	1,31	3,18	24,34	1,31	0,87	-0,07	0,98	0,19	0,96
pasek fioletowy	Przed dekontaminacją	49,22	6,39	1,04	6,47	9,26	-	-	-	-	-	-
	Po dekontaminacji 300 ppm, 20 min	49,00	6,43	0,93	6,50	8,18	0,25	-0,22	0,04	-0,12	0,03	-0,12
pasek brązowy	Przed dekontaminacją	58,18	6,29	16,81	17,95	69,48	-	-	-	-	-	-
	Po dekontaminacji 300 ppm, 20 min	58,69	6,70	16,78	18,07	68,23	0,66	0,52	0,41	-0,03	0,12	-0,39

Tabela 4 . Wyniki badań barwy próbek tkanin z włókien wełny oraz jedwabiu naturalnego wybarwionych bio-barwnikami o charakterze kwasowym, uzyskanymi na drodze syntety przy zastosowaniu biomasy grzybowej, poddanych wielokrotnemu procesowi dekontaminacji za pomocą waporyzowanego nadlenku wodoru w modelowej komorze

Próbka tkaniny nowej	Warunki dekontaminacji	Parametry barwy										
		L*	a*	b*	C*	h	DE*	DL*	Da*	Db*	DC*	DH*
wełna wybarwiona barwnikiem NCN 15+18 (odcień róż) w intensywności 0,5%	Przed dekontaminacją	47,56	35,70	13,41	38,14	20,59	-	-	-	-	-	-
	Po dekontaminacji 300 ppm, 20 min	47,79	36,14	12,88	38,36	19,62	0,72	0,24	0,44	-0,53	0,23	-0,65
		4 x	48,27	35,60	12,14	37,62	18,83	1,46	0,71	-0,10	-1,27	-1,16
	Po dekontaminacji 700 ppm, 20 min	1 x	48,32	36,35	12,27	38,37	18,65	1,52	0,77	0,65	-1,14	-1,29
		4 x	48,25	35,96	11,74	37,83	18,08	1,83	0,69	0,26	-1,67	-1,66
jedwab naturalny wybarwiony barwnikiem NCN 9+14 (odcień fiolet) w intensywności 0,5%	Przed dekontaminacją	58,49	9,56	-2,20	9,81	347,01	-	-	-	-	-	-
	Po dekontaminacji 300 ppm, 20 min	1 x	58,91	9,57	-2,28	9,84	346,59	0,42	0,41	0,01	-0,08	-0,07
		4 x	59,04	9,26	-2,63	9,63	344,12	0,75	0,54	-0,30	-0,43	-0,49
	Po dekontaminacji 700 ppm, 20 min	1 x	59,76	9,74	-2,42	10,03	346,07	1,30	1,27	0,18	-0,21	-0,16
		4 x	60,37	9,57	-2,42	9,87	345,82	1,88	1,87	0,01	-0,21	-0,20

Podsumowanie

Wyniki badań przedstawione w niniejszej pracy wskazują, że nadtlenek wodoru w fazie gazowej może być stosowany do dekontaminacji materiałów włókienniczych, w tym materiałów zabytkowych. W efekcie procesu dekontaminacji z użyciem waporyzowanego nadtlenku wodoru uzyskano zdezynfekowane materiały włókiennicze pozbawione bakterii (*Staphylococcus aureus*), przetrwalników (*Bacillus subtilis*) oraz grzybów (*Aspergillus niger*), co wykazano na przykładzie tkaniny z włókien bawełny. Należy podkreślić, że nie nastąpiła deformacja dekontaminowanych materiałów – zmiana ich kształtu ani wymiarów. W wyniku procesu dekontaminacji, barwa dekontaminowanych materiałów włókienniczych zmieniła się w niewielkim stopniu, niedostrzegalnym dla oka. Rozpuszczalne w wodzie bio-barwniki o charakterze kwasowym, uzyskane w UMCS na drodze syntezy (z wykorzystaniem syntetycznych prekursorów) przy zastosowaniu biomasy grzybowej, których użyto do barwienia tkanin z włókien białkowych wykazały dobrą odporność na działanie waporyzowanego nadtlenku wodoru. Jednakże należy pamiętać, że barwniki naturalne, które stosowano w przeszłości, a które dominują w barwnych, zabytkowych materiałach włókienniczych, mogą być wrażliwe na utleniające działanie waporyzowanego nadtlenku wodoru. Z tego względu, bardzo ważne jest prowadzenie procesu dekontaminacji w ściśle określonych, kontrolowanych warunkach, pozwalających uzyskać efekt czystości mikrobiologicznej przy minimalnym uszkodzeniu (zmianie w wyglądzie i mikrostrukturze) dezynfekowanego materiału/obiektu zabytkowego.

Artykuł recenzowany

Literatura

1. Unger A., Schniewind A.P., Unger W., Conservation of wood artifacts, Springer, Berlin, 2001
2. Strzelczyk A.B., Karbowska-Berent J. Drobnoustroje i owady niszczące zabytki i ich zwalczanie, Toruń 2004
3. Trzcińska I. Ochrona zasobu archiwalnego poprzez wykorzystanie komory fumigacyjnej, Archiwum Wojskowe w Oleśnicy, 2012
4. Krajewski A., Perkowski J. Konserwacja zabytków z użyciem promieni gamma – piętnaście lat badań i praktyki w Polsce, Ochrona Zabytków, 3-4 (2004) s. 209-214.
5. Rosa H., Strzelczyk A.B., Jutrzenaka-Supryn D., Perkowski J.: Zastosowanie techniki radiacyjnej do masowej dezynfekcji zbiorów bibliotecznych i archiwalnych, 4 Kongres Konserwatorski Chrońmy Oryginały, Biblioteka Narodowa, warszawa 2000, s. 86-105
6. Killeen S. McCourt M., Decontamination and sterilization, Infection, Surgery, 30 (2012) s. 687-692
7. Głuszewski W.: Maria Skłodowska-Curie prekursorką metody radiacyjnej sterylizacji, Materiały konferencyjne z VII Spotkania Inspektorów Ochrony Radiologicznej, Skorzęcin, 20-23.06.2012
8. Perkowski J., Więcek B.: Wykorzystanie technik termowizyjnych i radiacyjnych w badaniach i konserwacji dzieł sztuki, Materiały XXII Sympozjum Ochrona drewna, Rogów, 14-16.09.2004
9. Głuszewski W.: Techniki radiacyjne w konserwacji obiektów o znaczeniu historycznym, Postępy techniki jądrowej, Vol. 56 (3) 2013, 29-32
10. Głuszewski W.: Unikatowe cechy radiacyjnej konserwacji dużych zbioroobjektów o znaczeniu historycznym, Postępy techniki jądrowej, Vol. 58 (1) 2015, 19-23
11. Radl S., Ortner S., Sungkorn R., Khinast J.G.: The engineering of hydrogen peroxide decontamination system. Journal of Pharmaceutical Innovations 4 (2009) 51-62.

12. Lee M.H., Kim H.L., Kim C.H., Lee S.H., Kim J.K., Lee S.J., Park J.C.: Effects of low temperature hydrogen peroxide gas on sterilization and cytocompatibility of porous poly(D,L-lactic-co-glycolic acid) scaffolds. *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 5762-5767.
13. Jonston M.D., Lawson S., Otter J.A.: Evaluation of hydrogen peroxide vapour as method for the decontamination of surfaces contaminated with *Clostridium botulinum* spores. *Journal of Microbiological Methods* 60 (2005) 403-411.
14. Klapes N.A., Vesley D.: Vapor-phase hydrogen peroxide as a surface decontaminant and sterilant. *Applied and Environmental Microbiology* 56 (1990) 502-506.
15. Otter J.A., Cummins M., Ahmad F., Tonder C., Drabu Y.J.: Assessing the biological efficacy and rate of recontamination following hydrogen peroxide vapour decontamination. *Journal of Hospital Infection* 67 (2007) 182-188.
16. Heckert R.A., Best M., Jordan L.T., Dulac G.C., Eddington D.L., Sterritt W.G.: Efficacy of vaporized hydrogen peroxide against exotic animal viruses. *Applied and Environmental Microbiology* 63 (1997) 3916-3918.
17. Olesiak P., Stępnia L.: Skuteczność wybranych związków dezynfekcyjnych wobec przetrwalników *Bacillus*. *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 15 (2012) 41-50.
18. Hultman C, Hill A, McDonnell G.: The physical chemistry of decontamination with gaseous hydrogen peroxide. *Pharmaceutical Engineering* 27 (2007) 22-32.
19. McDonnell G., Russel A.D., Antiseptic and disinfectants. Activity, action and resistance., *Clinical Microbiology Review* 12 (1999) 147-179.
20. Wawrzyk A., Modzelewska D., Papis A. Skuteczność biobójcza waporyzowanego nadtlenu wodoru na podstawie oceny zanieczyszczenia mikrobiologicznego powierzchni skórzanych butów przecho wywanych na terenie byłego KL Auschwitz-Birkenau w Oświęcimiu, *Analityka*, 4 Rok (XVI) 2015, s.22
21. Sójka-Ledakowicz J., Walawska A., Filipowska B., Lewartowska J., Olczyk J., Kiwała M.: "New Eco-Friendly Method of Cellulosic Product Bleaching with Simultaneous Disinfection", *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 2015, 23, 3(111), 115-119.
22. Patent PL 211 467
23. Sójka-Ledakowicz J., Olczyk J., Polak J., Grąz M., Jarosz-Wilkołazka A: Dyeing of Textile Fabrics with Bio-dyes, *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 2015, 23, 1(109), 120-126.
24. Polak J., Jarosz-Wilkołazka A., Szuster-Ciesielska A., Wlizio K., Sójka-Ledakowicz J., Lichawska-Olczyk J.: Toxicity and dyeing properties of dyes obtained through lacasse-mediated synthesis, *Journal of Cleaner Production*, 112 (2016) 4265-4272

Wpływ ładunku powierzchni włókna bawełny na efekt kationizacji

The influence of cotton surface charge on cationization effect

Stanisław Prus

Wydział Technologii Materiałowych i Wzornictwa Tekstyliów,
Katedra Włókien Sztucznych, Politechnika Łódzka

Streszczenie

Elektrokinetyczne właściwości tekstyliów mogą być oceniane przez potencjał dzeta lub specyficzną ilość ładunku. Zjawiska te są wykorzystywane dla lepszego zrozumienia procesów włókienniczych i dostarczają informacji do optymalizacji mokrej obróbki materiałów włókienniczych, a szczególnie są ważne dla procesów zachodzących z wyczerpywaniem z kąpieli. Referat przedstawia wyniki badań wpływu wielkości negatywnego ładunku powierzchni dzianiny bawełnianej, wyrażonego zapotrzebowaniem kationów, na stopień zkationizowania za pomocą chlorku 3-chloro-2-hydroksypropylo-N,N,N-trimetylo-amoniowego (CHPTAC). Prowadząc reakcję kationizacji stwierdzono, że stopień zkationizowania jest wyższy dla dzianin posiadających bardziej negatywny ładunek.

Słowa kluczowe: bawełna, pomiar ładunku bawełny, kationizacja, metoda Kjeldahla, K/S

Summary

The electrokinetic properties of textiles can be judged by the dzeta potential or the specific amount of charge. These phenomena are used for a better understanding of textile processes and provide information for optimizing wet finishing processes, and are particularly important for exhaustion methods.

The paper presents the results of studies on the influence of the size of the negative charge on the cotton knit surface, expressed as the cationic demand, on the degree of cationization with 3-chloro-2-hydroxypropyl-N,N,N-trimethylammonium chloride (CHPTAC). Conducting the cationization, it was found that the degree of cationization was higher for knitwear having a more negative charge.

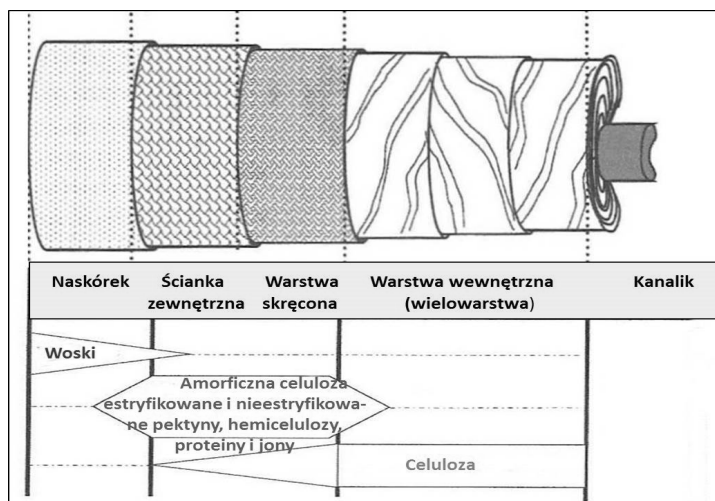
Keywords: cotton, cotton charge measurement, cationization, Kjeldahl method, K / S

1. Wstęp

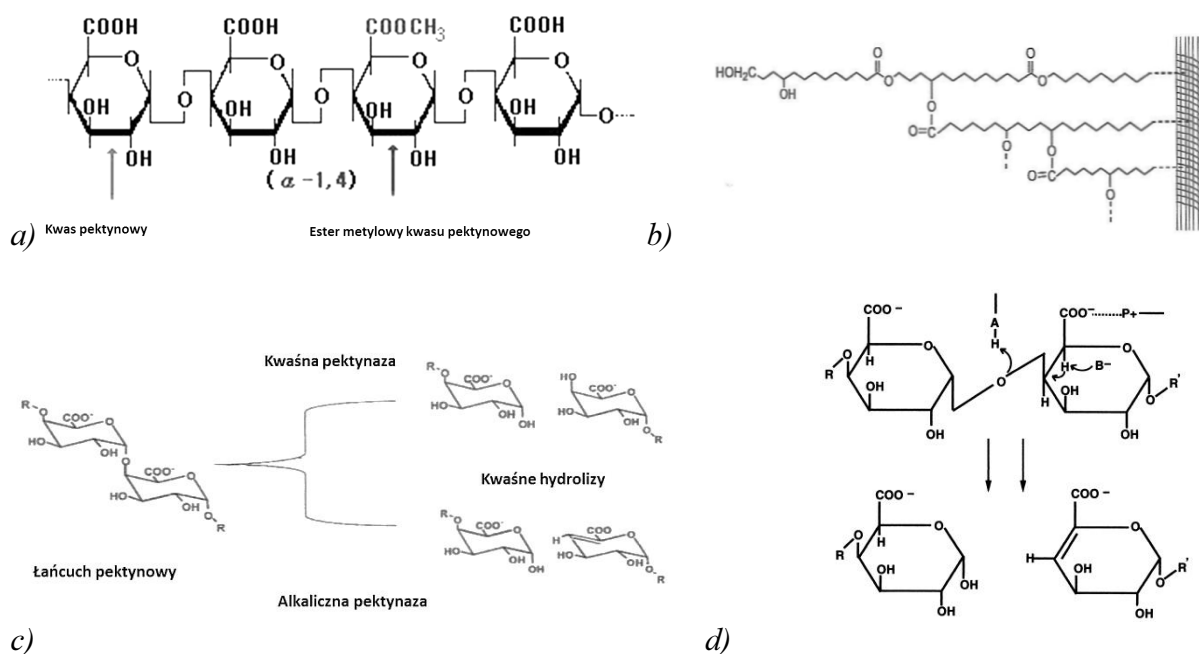
Naturalne surowe włókna celulozowe w ośrodku wodnym posiadają niewielki ładunek ujemny. Odpowiedzialne za jonizację włókna grupy kwasowe i hydroksylowe przed obróbką oczyszczającą są mocno osłaniane przez obecne w naskórku i warstwie zewnętrznej woski, tłuszcze, pektyny, proteiny i hemicelulozy [1]. Dodatkową osłonę stanowią substancje chemiczne nie pochodzące z naturalnego wzrostu a dodawane w procesach przygotowania przędzy, dzianin i tkanin.

Tabela 1. Typowy skład suchego włókna dojrzałej bawełny [1]

Składnik	Zawartość [%]	
	Całe włókno	Warstwa zewnętrzna
Celuloza/ksylo-glukan	94	54
Woski	0,6 – 1,3	14
Substancje pektynowe	0,9 – 1,2	9
Proteiny (subst. zawierające azot)	0,6-1,3	8
Popiół	1,2	3
Kwasy organiczne	0,8	-
Inne	1,4	12



Rys. 1. Schematyczny obraz warstw celulozy i zanieczyszczeń w dojrzałym włóknie bawełny



Rys. 2. Zanieczyszczenia we włóknie bawełny: a) schemat łańcucha pektynowego (grupy kwasu pektynowego i estrów pektynowych); b) obraz wzrostu polimeru kutyny w ścianie włókna [1]; c) obraz degradacji łańcucha polimeru pektynowego kwaśną i alkaliczną pektynazą; d)[2] schemat mechanizmu rozerwania łańcucha pektynowego w reakcji z alkaliczną pektynazą: P⁻ - neutralizuje ładunek grupy karboksylowej, B⁻ - generuje zasadę, która odrywa proton od węgla C₅ i A - jest związany z przeniesieniem protonu do tlenu glikozydowego z wytworzeniem wiązania podwójnego

Zadaniem obróbki wstępnej jest przygotowanie materiału, pozwalające na uzyskanie dobrych jakościowo i powtarzalnych parametrów ułatwiających następne operacje technologiczne, które w zdecydowanej większości są prowadzone w środowisku wodnym.

L. Fras i współpracownicy [3] prowadząc prace analityczne stwierdzili, że w naturalnym włóknie celulozowym występują 2 rodzaje grup kwasowych o stałych dysocjacji $pK_a \approx 3,5$ i $pK_a \approx 5,5-5,7$. Pierwszy typ grup kwasowych o wartości $pK_a \approx 3,5$ odpowiada grupie karboksylowej silniejszego kwasu, typowej dla kwasów uronowych, która odpowiada grupie karboksylowej z utlenienia grupy hydroksylowej przy węglu pierwszorzędowym.

Drugi typ grup kwasowych o $pK_a \approx 5,5-5,7$ można przypisać do zanieczyszczeń obecnych

w naturalnych włóknach celulozowych. Obecnie nie ma jednoznacznych badań potwierdzających ściśle jakie są to grupy, ale uwzględniając rozpoznaną budowę chemiczną zanieczyszczeń bawełny, z dużym prawdopodobieństwem można wskazać, że są nimi grupy estrowe lub laktonowe pochodzące z komponentów o niższych stopniach polimeryzacji oraz z kwasów tłuszczowych prostych i rozgałęzionych. W przeprowadzonych badaniach ustalono, że udział tych grup stanowi ok. 10% wszystkich grup kwasowych obecnych we włóknie po obróbce wstępnej. Potwierdzeniem faktu, że nie są to grupy kwasowe obecne w strukturze łańcucha celulozy jest brak $pK_a \approx 5,5-5,7$ przy badaniu włókien sztucznych celulozowych (wiskozowe, Lyocel, Modal).

Oprócz grup kwasowych, także część grup hydroksylowych celulozy, przy pH powyżej 8 ulega jonizacji powodując wzrost ujemnego ładunku na powierzchni włókna.

Te negatywne ładunki na powierzchni włókna celulozowego powodują efekt odpychania substancji o tym samym ładunku przy próbach wprowadzenia ich na powierzchnię i do wnętrza włókna. Ponieważ w zdecydowanej większości procesów chemicznej obróbki włókna bawełnianego (obróbki wstępnej, bielenia, barwienia, drukowania i wielu wykończeń funkcjonalnych) stosowane środki, barwniki i substancje modyfikujące właściwości włókna bawełnianego są produktami o charakterze anionowym procesy te muszą być prowadzone w taki sposób żeby pokonywać bariery wzajemnego odpychania się jonów. Aby efektywnie przeprowadzić procesy technologiczne prowadzi się je w podwyższonych temperaturach, często pod ciśnieniem, także z zastosowaniem środków częściowo neutralizujących efekt odpychania, np. takich jak NaCl, Na_2SO_4 , Na_2CO_3 czy NaOH. Sole i alkalia stanowią później bardzo poważny problem w ochronie środowiska a procesy wysokotemperaturowe, generując znaczące ilości CO_2 , podwyższają łącznie koszty wytwarzania.

Kationizacja bawełny za pomocą związków amoniowych zdolnych do reakcji chemicznej z grupami hydroksylowymi celulozy jest jednym ze sposobów modyfikacji włókna celulozowego. Pozwala to na tworzenie nowych koncepcji kolorystyczno-użytkowych o poprawionej bądź ulepszonej jakości.

2. Metody badania zjawisk elektrokinetycznych włókien

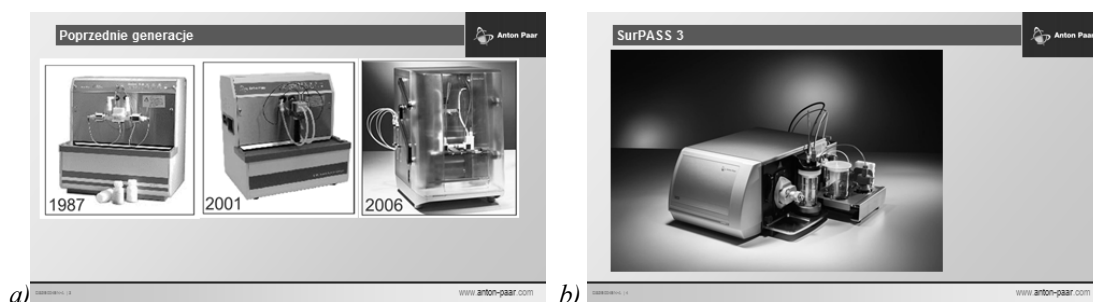
Przez zjawiska elektrokinetyczne rozumie się występowanie różnic potencjału elektrycznego podczas względnego ruchu substancji znajdujących się w różnych fazach, albo ruch faz względem siebie pod wpływem różnicy potencjałów.

Wszystkie materiały stałe obdarzone ładunkiem elektrycznym wytwarzają w wodzie podwójną warstwę elektrochemiczną składającą się z nieruchomej warstwy Sterna i mobilnej warstwy dyfuzyjnej. Spowodowanie ruchu, który doprowadzi do przesuwania się warstwy ruchomej względem warstwy nieruchomej wywołuje tzw. potencjał ζ (dzeta). Zwykle potencjał elektrokinetyczny ζ włókien jest wyznaczany na podstawie pomiarów za pomocą metody potencjału przepływu, przepływu prądu lub osmozy [4-10].

W badaniach materiałów celulozowych najczęściej są stosowane 2. metody pomiarowe oceny właściwości elektrokinetycznych.

2.1. Metoda pomiaru potencjału dzeta z wykorzystaniem urządzenia

EKA (Electro Kinetic Analyzer) Anton Paar GmbH [11-12]



Rys. 3. Zdjęcia aparatu EKA Anton Paar: a) modele klasyczne; b) SurPAAS 3

Najnowsze aparaty pozwalają na przeprowadzenie szerokiego zakresu badań:

Wielkość i rozłożenie cząsteczek

Dynamic light scattering (DLS)

Dynamiczne rozproszenie światła wzór Stokesa-Einsteina.

Pomiar zmian natężenia światła rozproszonego

Potencjał zeta

Electrophoretic light scattering (ELS)

Elektroforetyczne rozproszenie światła, Równanie Henrego

Prędkość przemieszczania się cząstek

Masa Molowa

Static Light Scattering (SLS) and Debye Plot

Statyczne rozproszenie światła i wykres Debaya

Pomiar natężenia światła

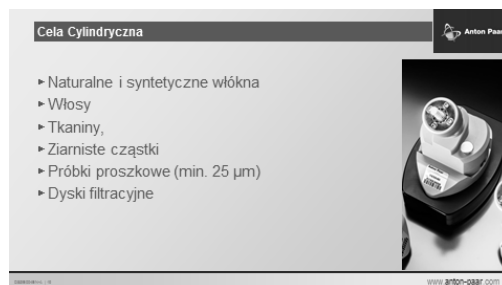
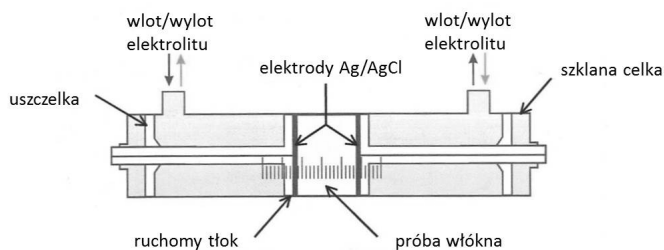
Transmitancja

Przepuszczalność światła - Pomiar natężenia światła

Współczynnik załamania światła

Przepuszczalność światła - Pomiar natężenia światła

Materiał włókienniczy do badań umieszcza się w cylindrycznej celce przez którą przemiennie tłoczony jest elektrolit, zwykle 0,001 N KCl, a wytwarzana różnica potencjału jest mierzona za pomocą dwóch siatkowych elektrod Ag/AgCl umieszczonych po obu stronach badanego materiału.



Rys. 4.. Schemat celki pomiarowej aparatu EKA Anton Paar (modele klasyczne i Sur PAAS 3)

Wartość potencjału ζ wylicza się z wzoru:

$$\zeta = \frac{dU}{dP} \times \frac{\eta}{\epsilon \times \epsilon_0} \times K$$

gdzie : $\frac{dU}{dP}$ – gradient zmiany napięcia w zależności od zmiany ciśnienia [mV/mbar]

η - lepkość elektrolitu, [mPa×s],

ϵ - stała dielektryczna elektrolitu,

ϵ_0 - przenikalność elektryczna w próżni,

K - przewodnictwo elektrolitu.

Potencjał elektrokinetyczny ζ dla bawełny na różnych etapach obróbki był przedmiotem badań wielu ośrodków i instytutów m.in.:

A.M. Grancarić et.al [4] K. Stana-Kleinschek [13-14]

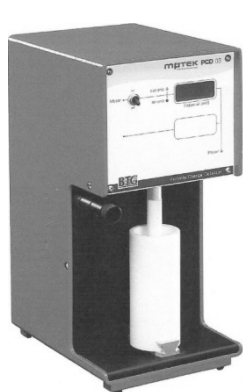
Bawełna :

- surowa	- 14 mV	- 14 mV
- obgotowana	- 19 mV	- 20 mV
- merceryzowana	- 22 mV	- 10 mV(sur. merc.)
- bielona	- 19 mV	- 16 mV(obg. biel.)

- bielona merceryzowana	- 21,5 mV	- 15 mV(obg, biel., merc.)
- po obróbce bioscouring	- 20 mV	- 15 mV(obg, merc.)
- po obróbce alkaliscouring	- 18 mV	
- bielona i po obróbce śr. kationoczynnym	- 5,8 mV	
- bielona, merceryzowana i kationizowana chemicznie	+ 6,7 mV	

Pomiary wykonane przy pH 10 w środowisku elektrolitu 0,001 N KCl.

2.2. Metoda pomiaru ładunku z wykorzystaniem urządzenia firmy Muetek GmbH



Muetek PCD-03 pH

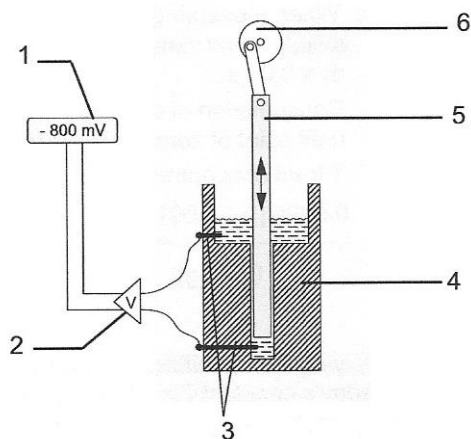


Muetek PCD-05 Smart



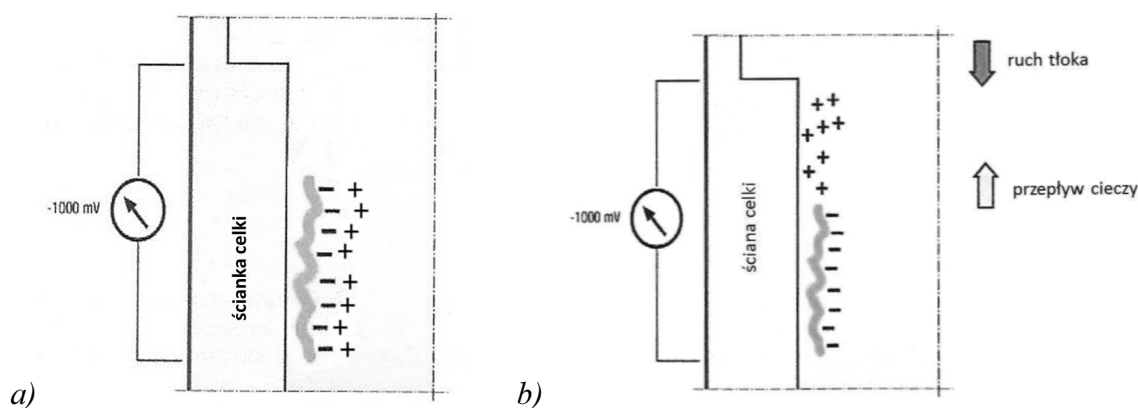
Muetek SZP-10 Standard

Praktycznie wszystkie rozpuszczone koloidalnie substancje i cząstki stałe w układach wodnych wytwarzają ładunki elektryczne. Prowadzi to do wytworzenia przeciwnonów (counter-ions). Jeżeli doprowadzimy do rozdzielenia tych przeciwnonów, zdysocjowane makromolekuły lub cząstki powodują przepływ prądu a wytworzona różnica potencjałów jest mierzona w mV. Potencjał wynoszący zero mV tzw. PZC (point zero charge) wskazuje, że wszystkie obecne ładunki w próbce są zneutralizowane. Jeżeli mierzony potencjał nie jest równy zero, to wskazania mogą być dodatnie lub ujemne. Zasada pomiaru na urządzeniu Muetek opiera się na tym, że jeżeli w celce pomiarowej zostanie umieszczona próbka, to rozpuszczone molekuly będą się adsorbować na plastikowej powierzchni tłoka i na ścianie celki z wykorzystaniem sił Van der Waalsa a ich przeciwnony pozostają w roztworze. Uruchomienie posuwisto zwrotnego ruchu tłoka wywołuje oddzielenie przeciwnonów od zaadsorbowanych molekuł i wywołuje wskazanie potencjału pomiędzy zainstalowanymi na stałe elektrodami ze złota, a odczyt wartości potencjału i jego znak odczytuje się na elektronicznym wyświetlaczu [15].



- | |
|-------------------------------|
| 1- wyświetlacz (monitor) |
| 2- elektronika pomiarowa |
| 3- elektrody |
| 4- plastikowa celka pomiarowa |
| 5- tłok |
| 6- napęd tłoka |

Rys. 5. Schemat działania urządzenia Muetek (na przykładzie PCD-03 pH)



Rys. 6. Rozkład ładunków w celi: a) w stanie statycznym tłoka; b) podczas ruchu tłoka

W przypadku materiałów włókienniczych zbudowanych z długich włókien i dużych molekuł próbki nie mogą być umieszczone bezpośrednio w celi pomiarowej, również z tego powodu, że czas dochodzenia do równowagi z titrantem jest zbyt długi. W takim przypadku jest możliwość zastosowania tego urządzenia w miareczkowaniu odwrotnym – tzw. „**back titration**”.

Próbkę materiału włókienniczego miesza się używając magnetycznego mieszadła stosując w nadmiarze odpowiedni polielektrolit (anionowy lub kationowy), po czym filtruje się i miareczkuje elektrolitem o odmiennym ładunku do uzyskania wskazania potencjału zero.

Wielkość ładunku badanej próby wylicza się ze wzoru:

$$q = \frac{(V2 - V1)c}{m}$$

gdzie:

$V2 - V1$ - różnica pomiędzy ilością elektrolitu zużytego na odmiareczkowanie tzw. „ślepej próby” i elektrolitu po obróbce próby materiału włókienniczego [ml],

c - stężenie elektrolitu [eq/l],

m - masa próbki do badania [mg].

Przez pomnożenie wielkości ładunku wyrażonego w ekwiwalentach na gram włókna przez stałą Faradaya $F = 96485 \text{ C/eq}$ wartość ładunku będzie określona w C/g.

Miareczkowanie polielektrolitami jest oparte na tworzeniu kompleksów pomiędzy polikationami i polianionami. Jako polielektrolity firma BTG Muetek GmbH zaleca stosowanie gotowych roztworów [16]:

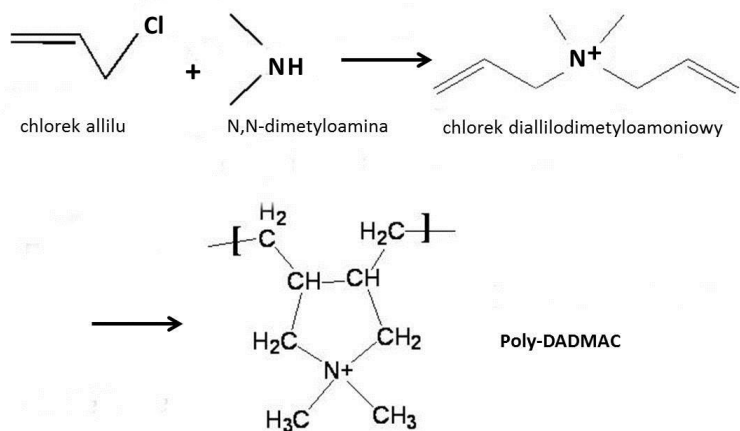
Poly-DADMAC [CAS 26062-79-3; $(C_8H_{16}ClN)_n$] [18] - polydimethyldiallylammonium chloride – kationowy polielektrolit,

PES-Na [CAS 25053-27-4; $(C_2H_3NaO_3S)_n$] [17] - polyethene sodium sulfonate – anionowy polielektrolit,

głównie z tego powodu, że ich gęstości ładunku są praktycznie niewrażliwe na pH.

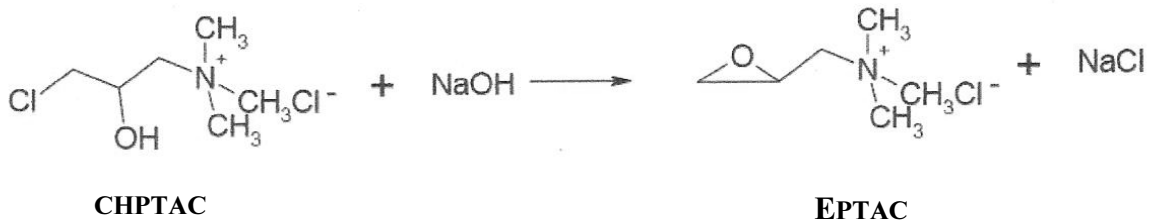
Poly-DADMAC w skali technicznej jest stosowany do kontroli zawartości substancji zanieczyszczających w procesie wytwarzania papieru [19], kationizacji wypełniaczy, polepszania pracy filtrów oraz do oczyszczania wody jako efektywny środek koagulujący i flokujący organiczne i nieorganiczne cząstki alg, bakterii i wirusów a przy wyższym stężeniu do usuwania naturalnych organicznych składników takich jak kwasy humusowe [20] i fulwinowe [21].

W analizie miareczkowej przy oznaczaniu ładunku celulozy Poly-DADMAC jest stosowany

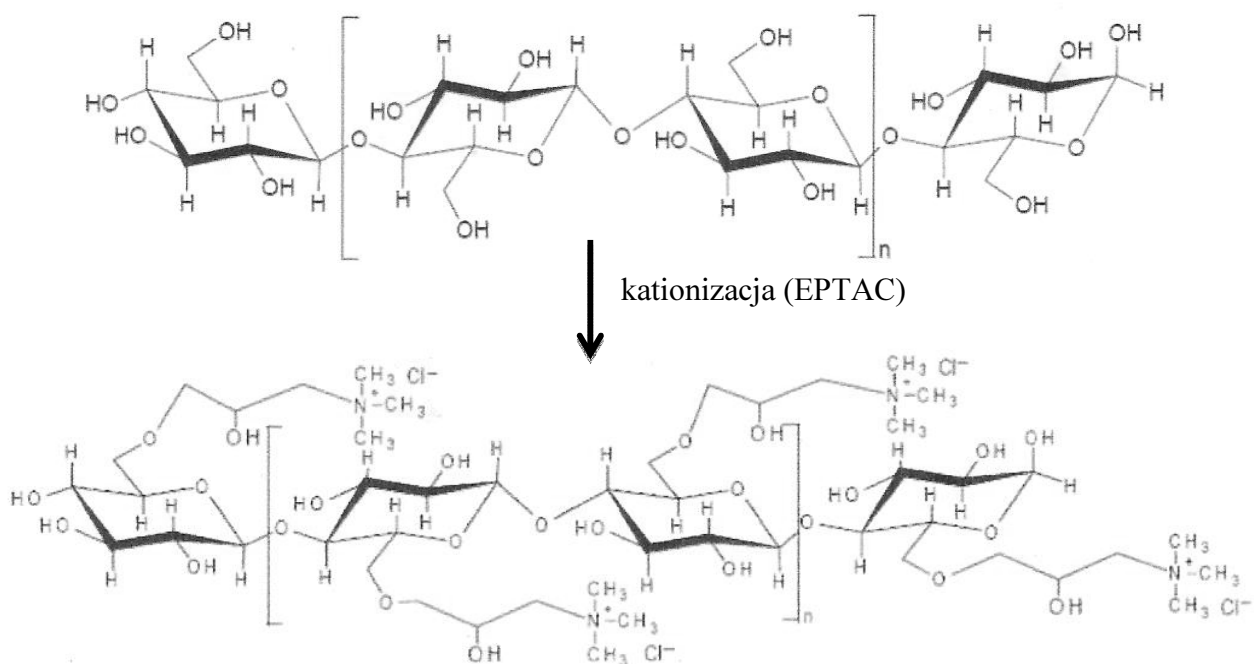


Rys. 7. Schemat syntezy poliektrolitu Poly-DADMAC

Jednym z ważnych kie



Rys. 8. Reakcja tworzenia reaktywnej formy EPTAC



Rys. 9. Utworzenie wiązania chemicznego z celulozą

Możliwa jest także konkurencyjna reakcja hydrolizy z wytworzeniem niereaktywnego diolu. Opublikowano wiele prac opisujących wyniki barwienia bądź drukowania materiałów bawełnianych poddanych kationizacji po procesie obróbki wstępnej alkalicznej lub enzymatycznej, po bieleniu, merceryzacji lub bezpośrednio w procesie merceryzacji [24-30]. Proces kationizacji można prowadzić metodami okresowymi i ciągłymi.

W 2012 r. szeroko reklamowano jako nowe rewolucyjne rozwiązanie „zrównoważonego” barwienia bawełny pod nazwą ColorZen® [24] pozwalające na ogromne oszczędności, potwierdzone badaniami przez Höhenstein Institut of America, które zostało wprowadzone przez specjalnie do tego celu założoną firmę LLC ColorZenz siedzibą w Nowym Jorku. Zgodnie z tymi informacjami Firma ta posiadała już instalacje produkcyjne zlokalizowane w Chinach, na których proces technologiczny ColorZen wykonuje się usługowo na całych belach bawełny surowej. Prowadzenie obróbki kationizującej surowego włókna bawełnianego (w beli) ma pozwolić na eliminowanie nierównomierności wybarwień, gdyż włókno przed przędzeniem może być dokładnie wymieszane, a poprzez oznaczenie zawartości azotu, będzie możliwość ustalenia maksymalnych ilości barwnika, wiążącego się z włóknem, co pozwoli na uzyskanie optymalnych trwałości. Nowatorska technologia została certyfikowana przez organizację Oeko-Tex, uzyskując certyfikat Oeko Tex Standard 100, wskazujący na nieobecność substancji szkodliwych. Dodatkową bardzo cenną informacją jest to, że bawełna poddana procesowi wg ColorZen może być barwiona na wszystkich dostępnych instalacjach barwiarskich bez dodatkowych kosztów, a uzyskane odporności wybarwień są trwałe i porównywalne do uzyskanych drogą konwencjonalnego barwienia przy użyciu 50% ilości barwnika z 97% stopniem wyczerpania na bawełnę, a woda może być wykorzystana w zamkniętym obiegu.

4. Część doświadczalna

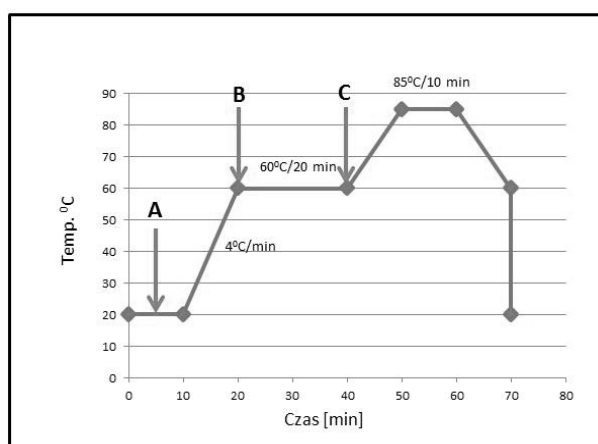
4.1. Materiał do badań

- Chlorek 3-chloro-2- hydroksypropylotrimetyloamoniowy w postaci 60%-owego wodnego roztworu (CHPTAC), (Sigma Aldrich),
- Tanaterge Advance (środek niejonowy), Tanazym EVO (alkaliczna pektynaza), z firmy P² Piotr Podogrocki (przedstawicielstwo NewTanatex Polska),
- EDTA·Na₂·2H₂O cz.d.a. (Firma PPH Standard Sp. z o.o.),

- NaOH, Na₂CO₃, cz.d.a (Politechnika Łódzka),
- Aparat do obróbki wstępnej i kationizacji - Ugolini 12 kubków o poj. 400 lub 150 ml, Politechnika Łódzka,
- Badanie zwilżalności wykonano metodą „drop test” wg Tegewa, przez nanoszenie za pomocą mikropipety 30 µl wodnego roztworu Błękitu metylenowego o stęż. 0,2%,
- Pomiar potencjału dzeta wykonano w aparacie EKA Anton Paar z użyciem celki cylindrycznej, elektrolit 0,001 N KCl z ustawianiem pH za pomocą 0,1 N KOH i 0,1 N HCl, na próbce dzianiny ca. 1 g zwiniętej w formie rolki o średnicy ca. 2 cm i grubości 1 cm. Kalibracja urządzenia wobec 3 buforów: pH 9, 7 i 4,
- Pomiar ładunku powierzchni włókna wykonano w aparacie Muetek PCD 03 pH w Politechnice Łódzkiej,
- Pomiar pH – pehametr Elmetron CP-401,
- Pomiar stopnia bieli i K/S wykonano w Instytucie Włókiennictwa na spektrofotokolorymetrze Datacolor 650/850,
- Zawartość azotu m. Kjeldahla wykonano w Lab. Prod. Spożywczych Wydz. Biotechnologii i Nauk o Żywności PŁ,
- Dżianina bawełniana surowa typu „single jersey” o masie powierzchniowej 145g/cm² z firmy „MIRWAL” Sieradz.

4.2. Obróbka enzymatyczna

Szczegółowy przebieg procesu opisuje poniższy schemat:



Rys. 10. Schemat ogólny procesu obróbki enzymatycznej dzianiny bawełnianej

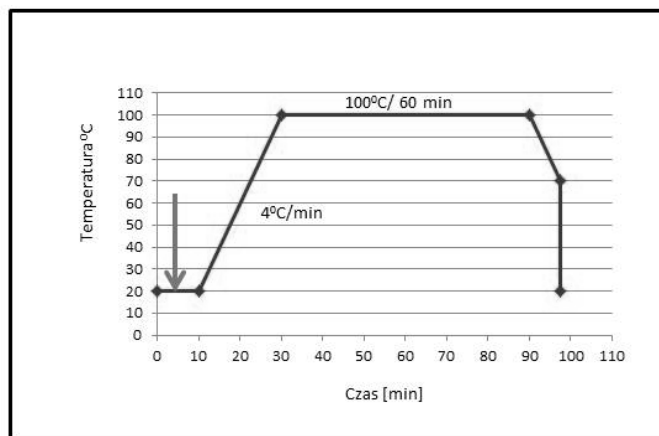
Skład kąpieli:

- A- 1,5 ml/l Tanaterge Advance
0,5 g/l Na₂CO₃
dzianina
- B- 1% owf Tanazym EVO
- C- 1% owf EDTA

LR=1:15, płukanie w wodzie o temp. 60 °C i w zimnej do pH 7.

Średnia z 5 prób: ubytek masy – $\Delta W = 3,28\%$; stopień bieli – $WI = 24,4$; zwilżalność Tegewa – ok. 3 sek

4.3. Obróbka alkaliczna



Rys. 11. Schemat ogólny procesu obróbki alkalicznej dzianiny bawełnianej

Skład kąpieli: 1,5 ml/l Tanaterge Advance

3 g/l NaOH (4% owf)

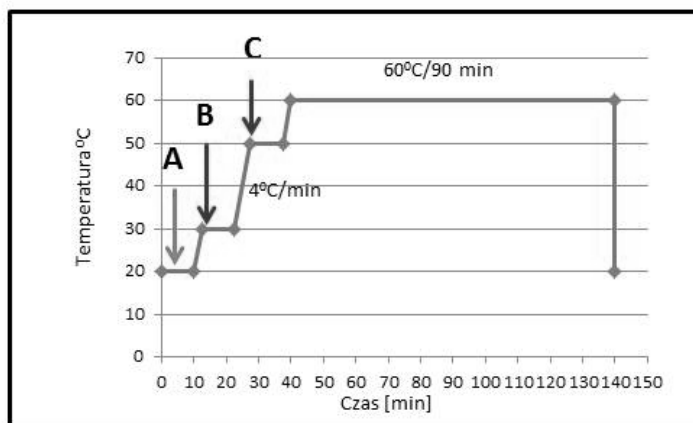
LR = 1:15, po procesie chłodzenie do 70 °C i płukanie w gorącej (70 °C) i zimnej wodzie.

Średnia wyników z 5 prób: ubytek masy - $\Delta W = 5,4\%$; stopień bieli - WI = 41,2;

zwilżalność Tegewa < 1 sek.

4.4. Kationizacja bawełny

Kationizację przeprowadzono metodą wyciągową na próbach dzianiny surowej, po obróbce enzymatycznej i alkalicznej:



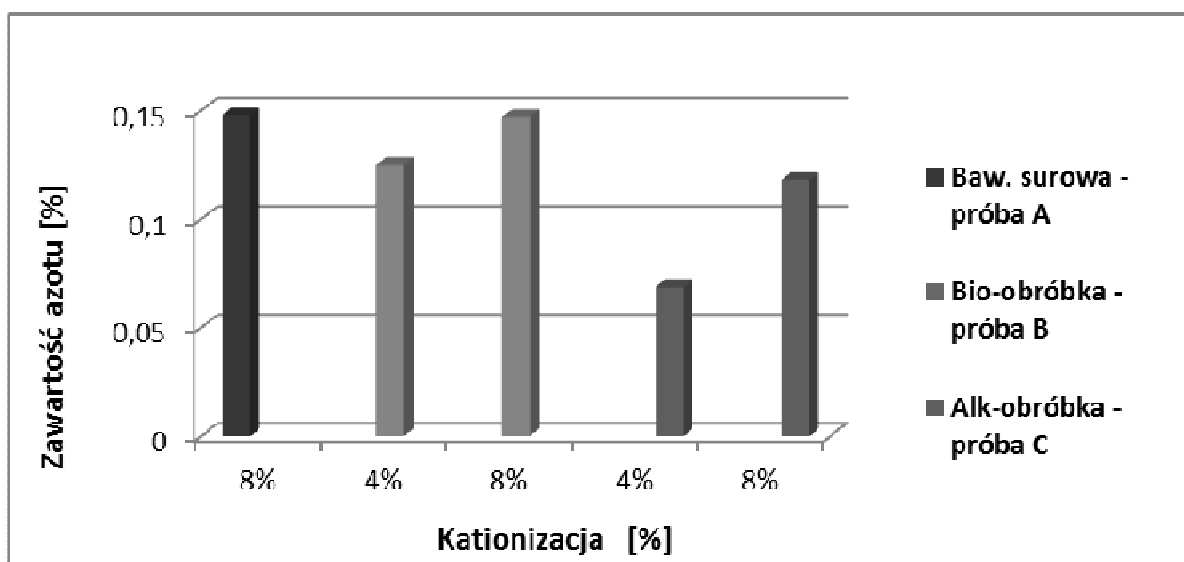
Rys. 12. Schemat ogólny procesu kationizacji dzianiny bawełnianej

Skład kąpieli:

A -Tanaterge Advance	- 0,5 ml/l	0,5 ml/l
A - CHPTAC	- 4 % owf.	8% owf.
dzianina (surowa, po obróbce bio- lub alkalicznej)		
B - NaOH (50%)	- 1,2 % owf.	2,4 % owf.
C - NaOH 50%	- 5,2 ml/l	5,2 ml/l

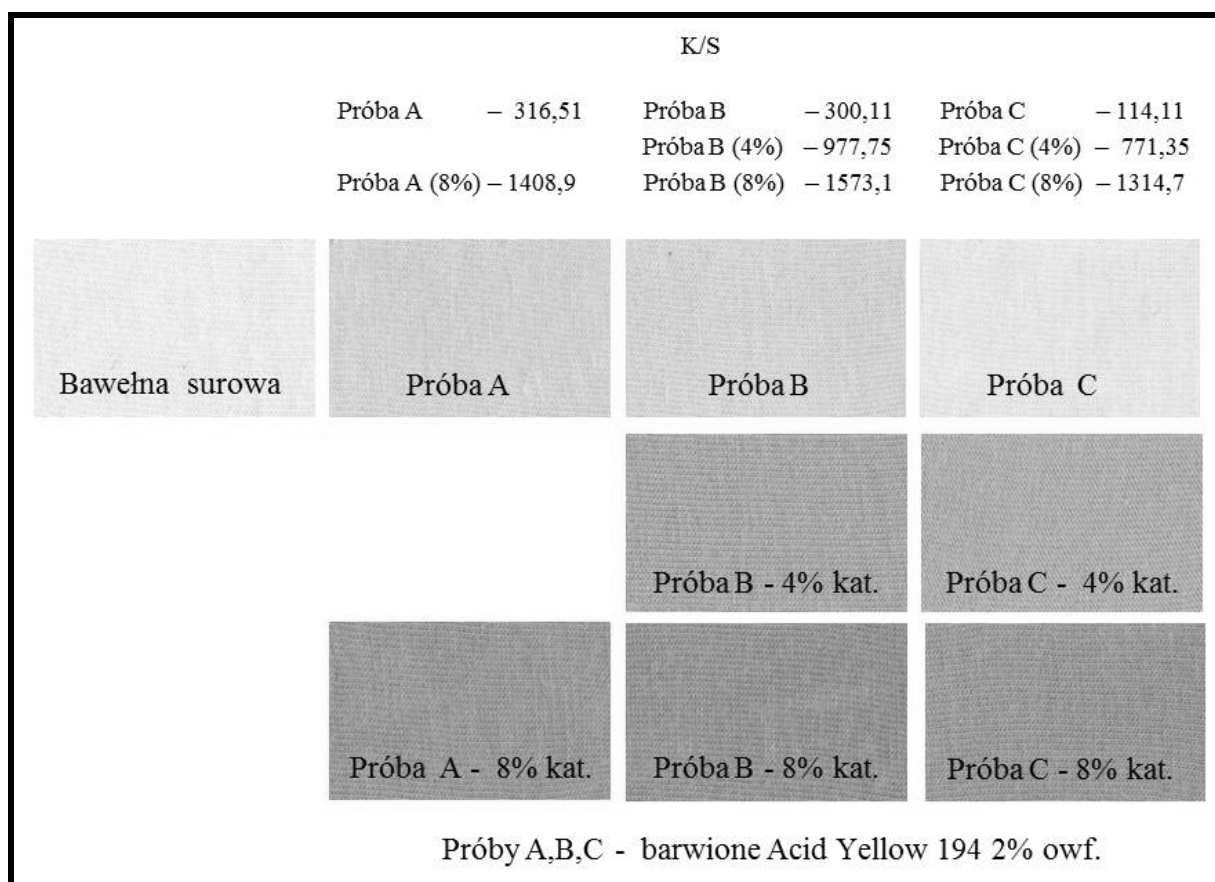
LR = 1:10, po procesie płukano ciepłą (60 °C) i zimną wodą do pH neutralnego.

W przeprowadzonych próbach po kationizacji oznaczono zawartość azotu:

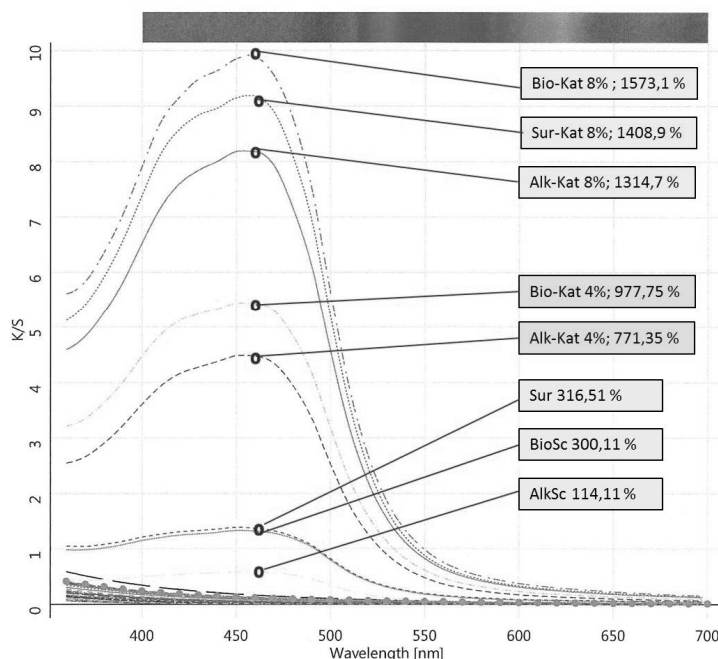


Rys. 13. Zawartość azotu po reakcji kationizacji

Próby po kationizacji barwiono Żółcienią gryfalanową RL (Acid Yellow 194) w kąpieli zawierającej barwnik o stęż. 2% owf, przy pH 5 przez 15 min w temp. 95 °C przy krotności LR = 1:50. Po barwieniu płukano w (70 °C) i zimnej wodzie do uzyskania bezbarwnej kąpieli, suszono i zmierzono K/S.



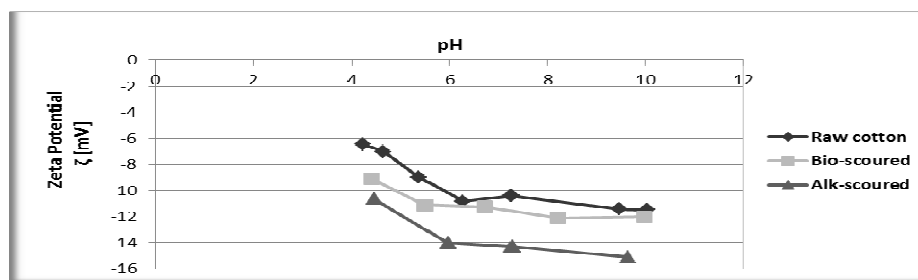
Rys. 14. Stopień zabarwienia prób po kationizacji



Rys. 15 Wykresy K/S zabarwionych prób w układzie widnowym

4.5. Oznaczanie zapotrzebowania na kationy dla prób przed i po kationizacji

Wstępne pomiary potencjału elektrokinetycznego ζ wykonano z wykorzystaniem aparatu EKA Anton Paar'a. Dla prób wyjściowych do kationizacji wyniki były następujące:



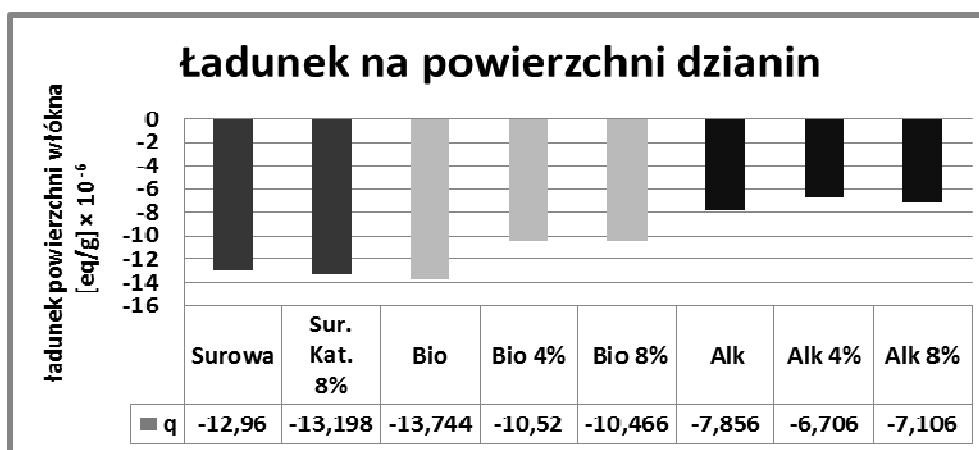
Rys. 16. Wykresy potencjału dzeta dla prób przed kationizacją

Otrzymane wyniki są zgodne z referowanymi w literaturze i wskazują, że najbardziej ujemny potencjał dzeta wykazuje próba po obróbce alkalicznej, a najmniej negatywny posiada próba bawełny surowej.

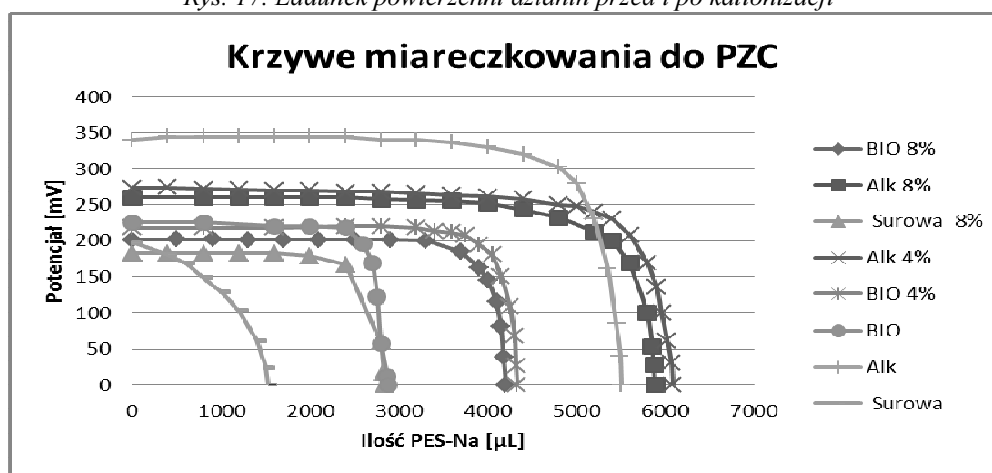
Dla pełnego zbadania ładunku prób przed i po obróbce wykorzystano metodę pomiarową „back titration” z wykorzystaniem aparatu Muetek PCD 03 pH i z użyciem polielektrolitów Poly-DADMAC i PES-Na. Próbkę dzianiny 0,25 g, pociętą na odcinki ok. 0,5×0,5 cm, zalewano 50 ml roztworu Poly-DADMAC o stęż. 0,0001 N w erlenmiejce i mieszano przez 1 godz. pod mieszadłem magnetycznym w temp. otoczenia. 10 ml filtratu analizowano w aparacie Muetek miareczkując polielektrolitem PES-Na do uzyskania potencjału zero. Uzyskane wyniki zestawiono w tabeli:

Tabela 2. Wyniki pomiarów ładunku powierzchni dzianiny przed i po kationizacji

	Surowa [eq/g]	Bio [eq/g]	Alk [eq/g]
Przed kation.	$-12,96 \times 10^{-6}$	$-13,744 \times 10^{-6}$	$-7,856 \times 10^{-6}$
Kation. 4%	-	$-10,52 \times 10^{-6}$	$-6,706 \times 10^{-6}$
Kation. 8%	$-13,198 \times 10^{-6}$	$-10,466 \times 10^{-6}$	$-7,106 \times 10^{-6}$



Rys. 17. Ładunek powierzchni dzianin przed i po kationizacji



Rys. 18. Krzywe miareczkowania „back titration” dzianin przed i po kationizacji

4. Wnioski

Przeprowadzone badania wykazały, że efekt kationizacji dzianiny bawełnianej jest zależny od ładunku powierzchni włókien. W tych samych warunkach procesu wyższy stopień przereagowania EPTAC z włóknem celulozowym uzyskano dla materiału wykazującego bardziej negatywny ładunek elektryczny. Fakt ten jest związany z tym, że reakcja przebiega dwuetapowo: najpierw następuje utworzenie wiązania jonowego pomiędzy ujemnym centrum na powierzchni włókna z kationowym czynnikiem reagującym, a w drugim etapie następuje reakcja przyłączenia układu epoksydowego do grupy hydroksylowej łańcucha celulozy. Przeprowadzone badania pozwalają na istotne poszerzenie możliwości kationizowania włókna bawełny.

Artykuł recenzowany

Literatura.

1. P.B. Agrawal; The performance of cutinase and pectinase in cotton scouring; Disertation; 30 September 2005, University of Twente, the Netherlands, ISBN 90-365-2243-9
2. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC34009/>
3. L. Frás; J. Laine; P. Stenius; K. Stana-Kleinschek; V. Ribitsch; V. Doleček; Determination of dissociable groups in natural and regenerated cellulose fibers by different titration methods; *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 92, 3186-3195(2004)
4. A. Tabruk, A.M. Grancarić, L. Marković, Interface phenomena of ecologically scoured cotton material Annals of DAAAM&Proceedings Publisher, 2007 Acc. No 177174831
5. A.M. Grancarić; A. Tarbuk; M. M.C.G. Warmoeskerken, Interface Phenomena

of Cationized Cotton with EPTAC,

6. A.M. Grancarić, A. Tabruk, T. Pusić, Electrokinetic properties of Textile Fabrics, *Color. Technol.* 121, (2005), 221-227
7. C. Bellmann, A. Caspari, V. Albrecht, T.T. Loan Doan, E. Maeder, T. Luxbacher, R. Kohl, Electrokinetic properties of natural fibres, *Colloids and Surface, A. Physicochem. Eng. Aspects* 267(2005) 19-23
8. L.A. Pothan, C. Bellman, L. Kailas, S. Thomas, Influence of chemical treatments on the electrokinetic properties of cellulose fibres, *J. Adhesion. Sci. Technol.* Vol. 16, No 2. pp. 157-178 (2002)
9. T. Luxbacher, M. Čurlin, I. Petrinić, H. Bukšek, T. Pusić, Assessing the quality of raw cotton knitted fabrics by their streaming potential coefficients; *Cellulose* (2014)21: 3829-3839, DOI 10.1007/s10570-014-0388-y
10. E. Rybicki, Zjawiska elektrokinetyczne we włókiennictwie, PAN Oddział w Łodzi, Komisja Włókiennictwa; Łódź 2003, ISBN 83-911012-0-7
11. C. Bellman, A. Caspari, T.T. Loan Doan, E. Mäder, T. Luxbacher, R. Kohl, Electrokinetic Properties of Natural Fibres, Int. Electrokinetics Conference, Pittsburgh, June 15, 2004
12. <http://www.asi-team.com/asi%20team/brookhaven/BI%20EKA.pdf>
EKA Electrokinetic Analyzer, Anton Paar, Technical Bulletin
13. K. Stana-Kleinschek, S. Strnd; V. Ribitsch; Surface Characterization and adsorbition abilities of cellulose fibers; *Polymer eng. and Science*, Aug. 1999, vol 39, No 8
14. A. Tarbuk; A.M. Grancarić; D. Derdević; M. Šmelcerović; Adsorption of plant extracts on cationized cotton; Zbornik radova Tehnološkog fakulteta u Leskoven; ISSN 0352-6542
15. BTG Muetek GmbH; Operation manual for Particle Charge Detector PCD 03 /PCD 03 pH, December 2003
16. <http://www.btg.com/en/products/products-by-type/laboratory/laboratory-detail/1372/>
17. http://www.caslab.com/Polyvinylsulfonic_acid_sodium_salt_CAS_25053-27-4/
18. <https://en.wikipedia.org/wiki/PolyDADMAC>
19. SCAN-CM 65:02 2002; Total acidic group content.
20. https://pl.wikipedia.org/wiki/Kwasy_humusowe
21. <http://urbol.com/shilajit-fulvic-acid/>
22. https://pl.wikipedia.org/wiki/Jednostka_masy_atomowej
23. Zhang Hongjie, Zhao Chengke, Li Zhiqiang, Li Jehui, *Cellulose* vol. 23, p. 163-173, Doi: 10.1007/s10570-015-0793-x
24. S. Pruś, B. Gajdzicki; „Zrównoważone” działania w uprawie i chemicznej obróbce bawełny, XXIX Seminarium Polskich Kolorystów, Piechowice 2013 r. str. 93-130, ISBN 978-83-927176-5-2
25. S. Pruś; Druk kationizowanej bawełny, XXX Seminarium Polskich Kolorystów, Zakopane 2014 r., str. 121-146, ISBN 978-83-927176-6-9
26. S. Pruś; Bielenie chemiczne włókien celulozowych, XXXI Seminarium Polskich Kolorystów, Ustroń-Jaszowiec 2015 r. , str. 129-154, ISBN 978-83-927176-7-6
27. A.M. Grancarić, N. Ristić, A. Tarbuk, I. Ristić; Electrokinetic Phenomena of Cationized Cotton and its Dyeability with Reactive Dyes; *FTEE* 2013, 21, 6(102), 106-110
28. S. Acharya, N. Abidi, R. Rajbhandari, F. Meulewaeter; Chemical cationization of cotton for improved dye uptake, *Cellulose*, DOI 10.1007/s10570-014-0457-2, 2014
29. M. Hashem, An Approach towards a single Pretreatment Recipe for Different Types of Cotton; *FTEE* April/June 2007, vol 15, No 2(61)
30. M. Hashem, P. Hauser, B. Smith, Reaction efficiency for Cellulose Cationization using 3-chloro-2-hydroxypropyl trimethyl ammonium chloride, *Textile res. J.* 73 (11), 1017-1023 (2003)

Środki zmiękczające i ich wpływ na właściwości użytkowe wyróbów włókienniczych

Softeners and their influence on the use properties of textile products

Bogumił Gajdzicki

Instytut Włókiennictwa,

Stowarzyszenie Polskich Chemików Kolorystów

Streszczenie

Użytkownicy wyróbów włókienniczych oczekują od odzieży i szeregu tekstylnych produktów stosowanych w gospodarstwie domowym nie tylko pożądaných efektów barwnych, ale również komfortu użytkowego: to jest przyjemnego chwytu, układalności, zmniejszonej przecieralności. Te wszystkie wymagania powodują, że technolodzy projektujący końcowe wykończenie tkanin czy dzianin poszukują coraz to innych środków chemicznych modyfikujących fizykochemiczne i mechaniczne właściwości wyrobu. Jedną z takich grup związków są środki zmiękczające. Obecnie do grupy klasycznych związków na bazie kondensacji alifatycznych węglowodorów tłuszczowych coraz szersze zastosowanie zyskują produkty pochodne silikonów. Środki zmiękczające są również stosowane z powodu ułatwienia przerobu półproduktów włókienniczych lub zmniejszenia problemów w procesie szycia odzieży. Szeroka gama różnie modyfikowanych środków zmiękczających oraz inne związki chemiczne zapobiegające przedwczesnej destrukcji czy rozwoju mikroorganizmów na wyrobie w czasie długiego transportu czy magazynowania, często w ekstremalnych warunkach klimatycznych, powoduje niepożądany efekt powstawania plam czy miejscowego żółknięcia. Z obserwacji wynika, że zjawisko to się nasila w ostatnim czasie, czemu sprzyja coraz większe zanieczyszczenie środowiska. Dlatego dokonując wyboru odpowiedniego środka zmiękczającego należy uwzględnić nie tylko uzyskanie właściwego efektu związanego z odczuciem dotyku, ale również rozważyć warunki w jakich może znaleźć się dany wyrób i jego dalsze wykończenie, aby uniknąć niepożądanego efektu. W opracowaniu przedstawiono charakterystykę środków zmiękczających oraz podano przyczyny powstawania zażółcenia wyróbów włókienniczych.

Summary

Textile users expect from the clothing and a range of household textile products not only the expected color effects, but also the comfort of use, that is a pleasant grip, consistency, reduced friction. All these requirements mean that technicians who design the finishing of fabrics or knits look for other chemicals that modify the physicochemical and mechanical properties of the product. One such group of compounds is softening agents. At present, with group of classical compounds based on the condensation of aliphatic hydrocarbons products obtain from silicones are increasingly used. Softeners are also used to facilitate the processing of textile intermediates or to reduce problems in the sewing process. A wide range of various softeners and other chemicals that prevent on fibres premature destruction or microorganisms grow on the product during long transport or storage, often under extreme climatic conditions, cause undesirable stain or local yellowing. Observation shows that this phenomenon has intensified recently, which is conducive to increasing environmental pollution. Therefore, when selecting the right softening agent, it is important to consider not only the proper touch sensation, but also the conditions under which the product can be found, its further finish to avoid undesirable effects. The paper presents the characteristics of softeners, the causes of yellowness of textile products are given.

1. Wstęp

Do produkcji tekstyliów na świecie ciągle stosuje się około 33% bawełny. Włókna syntetyczne takie jak poliamid, poliester, polipropylen czy włókna wysokoplastyczne to ponad 60% zużycia. Szwedzka Agencja do spraw chemikaliów zidentyfikowała ponad 900 różnych związków chemicznych stosowanych podczas produkcji odzieży, z których 165 klasyfikowanych jest w Unii Europejskiej jako niebezpieczne dla życia lub środowiska [1]. W UE 70% produkowanych tekstyliów wykorzystywanych jest w odzieżownictwie.

Mapa drogowa przyjęta przez Komisję UE w 2011 r. przewiduje do 2020 r. osiągnięcie poziomu zużycia wody na poziomie 20% istniejących zasobów naturalnych. W Europie 20 - 40% wody stanowią ścieki. Przyjmuje się, że wykorzystanie wody powinno być o 40% bardziej efektywne poprzez sprawniejsze technologie i urządzenia.

Energia zużywana w przemyśle włókienniczym jest szacowana w granicach od 3 do 3,5 kWh energii elektrycznej na przetworzenie 1 kg przędzy na wyrób finalny. Procesy wykończalnicze mają w tym zużyciu zdecydowanie największy udział.

Problem żółknięcia wyrobów włókienniczych jest jednym z najszerzej dyskutowanym od dawna zagadnieniem jakości wyrobów. Przyżółcenie odzieży jest widoczne bezpośrednio przez użytkowników i odnosi się zarówno do wyrobów białych jak i barwionych szczególnie na pastelowe kolory.

W sytuacji globalnego rynku, wyroby tekstylne podlegają długotrwałemu magazynowaniu lub przewożeniu wymaga stosowania różnych środków zabezpieczających. Wszystko to sprzyja pogłębieniu miejscowego lub zażółcaniu na całej powierzchni.

Bardzo często bezbarwne substancje chemiczne ulegają pod wpływem wielu czynników zewnętrznych rozkładowi, tworząc produkty od bardzo nieznacznie zabarwionych do brunatnych. Oczywiście, jeśli takie produkty znajdują się na wyrobie włókienniczym, bądź celowo są zastosowane lub uległy adsorpcji w inny sposób, może wystąpić niekontrolowany problemem żółknięcia wyrobu.

2. Środki zmiękczające

Produkcja środków pomocniczych dla przemysłu włókienniczego w skali światowej w 2017 r. jest szacowana na 2,58 miliona t. W porównaniu do roku 2016, kiedy wartość ta wynosiła 2,49 miliona t, nastąpił znaczący wzrost produkcji. Szacuje się, że wartość sprzedanych w 2017 r. środków chemicznych dla włókiennictwa osiągnie 7,76 miliarda dolarów. Oczywiście największą ilość środków zużywana jest w rejonie Azji – Pacyfiku (z wyłączeniem Japonii), gdzie szacuje się zużycie na poziomie 829 tysięcy ton w 2016 r. [2].

Środki zmiękczające stanowią bardzo istotną grupę związków chemicznych stosownych w końcowym wykończeniu wyrobów włókienniczych. Praktycznie nie spotyka się obecnie wyrobu odzieżowego lub do użytku domowego do wykończenia, którego nie zastosowano środka zmiękczającego. W ten sposób warunkuje się poprawne zachowanie wyrobu włókienniczego podczas procesu konfekcjonowania lub koryguje jego chwyt, sprawiając że jest on bardziej funkcjonalny i przyjemniejszy w stosowaniu.

Działanie zmiękczaczy włókienniczych polega na zorientowanej adsorpcji substancji aktywnej na powierzchni włókna. Standardowo organiczne środki zmiękczające zawierają hydrofobowe reszty tłuszczowe o długości łańcucha węglowodoru od C₁₆ do C₁₈. To te substancje odkładają się w sposób uporządkowany na powierzchni włókien. Dzięki temu pojedyncze włókna przesuwają się względem siebie o wiele łatwiej, a zmiękczony wyrób sprawia wrażenie zdecydowanie bardziej miękkiego od wyrobu niezmiękczonego.

Podstawowym celem stosowania środków zmiękczających jest:

- poprawa walorów estetycznych wyrobu co zwykle opisywane jest organoleptycznie jako miękki, gładki, puszysty, bardziej elastyczny chwyt,
- pozytywny wpływ na takie technologiczne cechy wyrobu jak antystatyczność, chłonność wilgoci, elastyczność, poprawa szwalności, przecieralność, zmniejszenie skłonności do pillingu itd.,
- dla wyrobów z włókien syntetycznych możliwość korekty chwytu upodabniając go do włókien naturalnych.

Środki zmiękczające to nie tylko produkty stosowane do końcowego wykończenia wyrobu ale również w celu poprawy lub uzyskania właściwego efektu w takich procesach jak: sanforyzacja, drapanie, szycie czy przewijanie przędzy. Ich znaczenia nie sposób w tych procesach pominąć.

Środki zmiękczające stosowane we włókiennictwie powinny się charakteryzować następującymi cechami:

- łatwością stosowania (np. roztwór, stabilny po rozcieńczeniu),
- zgodnością i możliwością mieszania z innymi środkami chemicznymi stosowanymi w kąpielach wykończeniowych,
- stabilnością w wysokich temperaturach, (np. nietłoczne nie z parą wodną),

- nie powodować zażółcenia i aby same żółkły,
- nie powinny wpływać negatywnie na trwałości wybarwień,
- nie powinny zmieniać barwy wybarwień,
- nisko pnieć się i posiadać trwałość na siły ścinające,
- nie powinny odkładać się na powierzchni wałków napawarki,
- dla środków stosowanych w metodach okresowych posiadać dobre lub bardzo dobre powinowactwo do włókna,
- możliwości aplikacji metodą natryskiwania,
- posiadać nietoksyczne, nie powodować korozji,
- ulegać łatwo biodegradowalności,
- być przyjaznymi dla skóry i nie powodować uczuleń,
- nie wymagać specjalnych restrykcji przy transporcie drogowym i magazynowaniu (punkt zapłonu).

Praktycznie żaden z dostępnych obecnie na rynku produkt nie spełnia wszystkich wymienionych powyżej oczekiwań. Dlatego, z szerokiej palety dostępnych środków, dla nadania wyrobom oczekiwanych właściwości należy wybierać produkty wykorzystując istniejące w zakładzie warunki stosowania. Pierwszy historycznie środek zmiękczający zastosowano w początkach lat 1900 do tkaniny bawełnianej po barwieniu. Była to mieszanina zawierająca siedem części wody, trzy części mydła i jedną część naturalnego oleju z oliwek lub kukurydzy.

3. Budowa chemiczna związków stosowanych do zmiękczenia wyrobów włókienniczych.

Obszerną charakterystykę właściwości i charakteru chemicznego tej grupy związków szeroko stosowanych w uszlachetnianiu wyrobów włókienniczych opisano w literaturze [3,4,5]. Środki zmiękczające dla włókiennictwa stosowane są w postaci emulsji wodnych o zawartości produktu aktywnego w ilości od 15 do 25%. Poza podstawowym związkiem chemicznym produkt handlowy zawiera zwykle niejonowe związki emulgujące dyspergujące warunkujące stabilność emulsji w kąpeli (szczególnie na dodatek elektrolitów). Również stosuje się inne dodatki optymalizujące właściwości produktu w zależności od przeznaczenia.

W zależności od charakteru jonowego środki zmiękczające dzieli się na kilka grup:

- niejonowe – nie posiadające grup jonowych,
- słabo (pseudo) kationowe – w kąpeli kwaśnej wykazują słabo-kationowy charakter,
- kationowe – w kąpeli kwaśnej wyraźnie kationowy charakter,
- z grupami czwartorzędowymi – charakter kationowy niezależnie od pH kąpeli,
- amfoteryczne – w zależności od pH kąpeli zmieniają charakter od słabo-anionowych do słabo-kationowych,
- anionowe – w częściowo posiadają grupy anionowe.

Z niewielkimi wyjątkami nie silikonowe środki zmiękczające to grupa związków na bazie aminokwasów tłuszczowych (stearynowego $C_{17}H_{35}COOH$ lub palmitynowego $C_{15}H_{31}COOH$) [6]. W zależności od rodzaju zastosowanej aminy i jej ilości w stosunku do użytego kwasu, otrzymuje się produkty kondensacji o charakterze niejonowym lub kationowym. Produkty z czwartorzędową grupą amoniową otrzymuje się w wyniku dodatkowego procesu czwartorzędowania grupy aminowej.

Produkty niejonowe uzyskuje się w procesie kondensacji aminokwasów tłuszczowych z tlenkiem etylenu. Natomiast produkty anionowe wymagają odpowiedniego procesu sulfonowania lub wprowadzenia grup fosforanowych do związku tłuszczowego.

Ze względu na budowę chemiczną środki zmiękczające wykazują podobieństwo do związków powierzchniowo-czynnych. Prawie wszystkie środki powierzchniowo-czynne mogą powodować

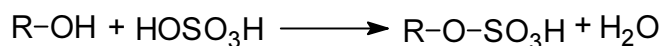
mniejsze lub lepsze zmiękczenie wyrobu włókienniczego, ale nie wszystkie handlowe środki zmiękczające mogą być detergentami.

3.1. Budowa chemiczna anionowych środków zmiękczających

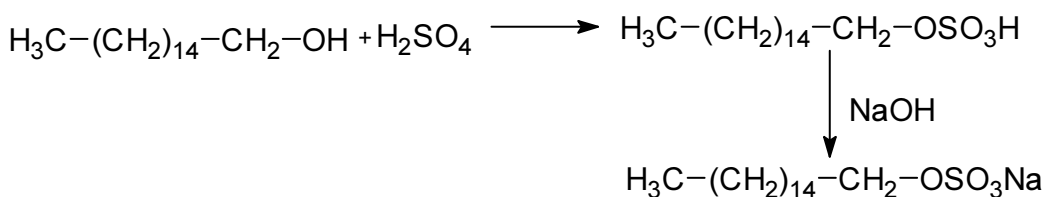
Anionowe środki zmiękczające charakteryzują się występowaniem negatywnego ładunku cząsteczki pochodzącego od takich grup jak karboksylowa ($-\text{COO}^-$), sulfonowa ($-\text{OSO}_3^-$) czy fosforanowa ($-\text{PO}_4^-$). Wyróżnia się tu szereg grup związków:

➤ Związki sulfonowe

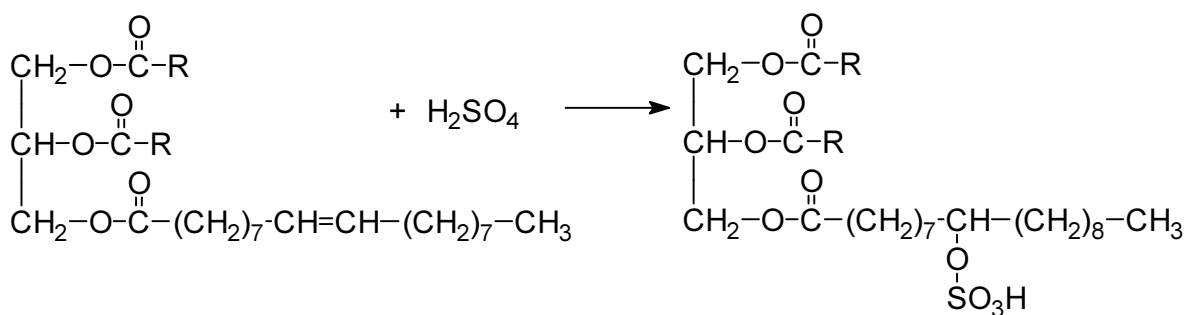
– sulfonowane alkohole tłuszczowe



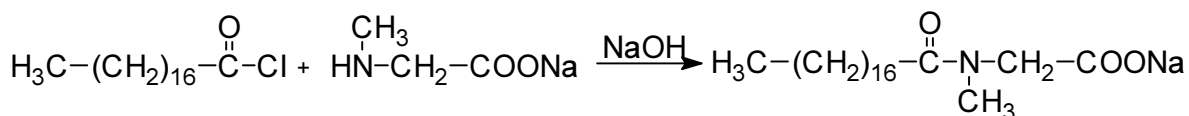
Siarczan cetylowy otrzymywany jest w wyniku reakcji kwasu siarkowego z alkoholem cetylowym a następnie po zobojętnieniu wodorotlenkiem sodu jest stosowany w postaci soli sodowej.



➤ Sulfonowane amidy lub estry kwasów tłuszczowych



Jako przykład może posłużyć kondensat chlorku stearoilu z solą sodową kwasu N-metyloaminooctowego – sarkozyną.



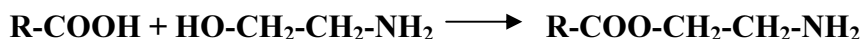
3.2. Budowa chemiczna kationowych środków zmiękczających

Kationowe środki zmiękczające to produkty otrzymywane w wyniku reakcji kondensacji amin alifatycznych z kwasami lub estrami tłuszczowymi. W literaturze wymienia się cztery grupy środków:

➤ Amino funkcyjne środki zmiękczające:

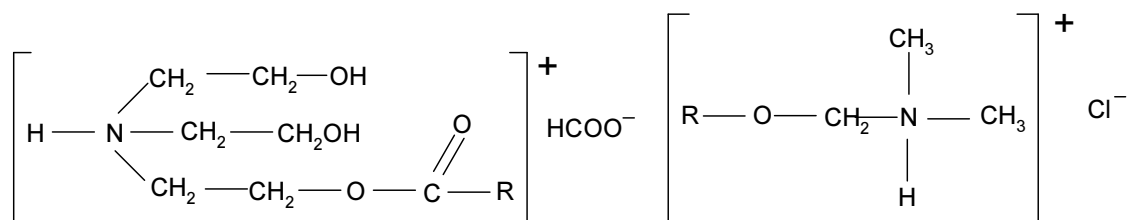
- I rzędowe aminy tłuszczowe o ogólnym wzorze $\text{R-CH}_2\text{-NH}_2$.
- II rzędowe aminy tłuszczowe o wzorze $\text{R-CH}_2\text{-NH-H}_2\text{C-R}$. W środowisku kwaśnym tworzą sole.
- diaminy tłuszczowe $\text{R-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$,

- Aminoestry tłuszczowe. (produkty reakcji alkoholi tłuszczowych z kwasami tłuszczowymi). Zawierają jedną lub więcej grup aminowych, w środowisku kwaśnym wykazują kationowy charakter proporcjonalny do ilości grup aminowych w cząsteczce. Ze względu na grupę estrową produkty są mało odporne na środki zasadowe.

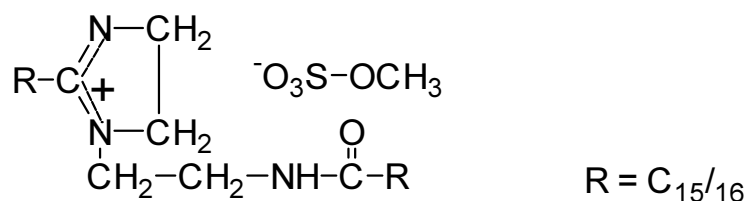


gdzie R oznacza długołańcuchową resztę alkilową,

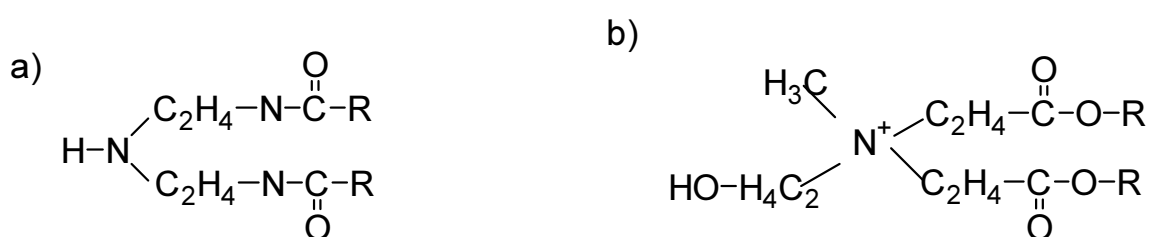
- Aminoamidy tłuszczowe. (produkty kondensacji poliamin z kwasami tłuszczowymi). Występują w postaci soli octanowych, chlorkowych czy siarczanowych.



- Imidazole. Imidazole wykazują mniejszą lepkość jak aminy, z których je otrzymano i w związku z tym charakteryzują się lepszym efektem zmiękczenia wyrobu włókienniczego. W mniejszym stopniu powodują zażółcenie, w porównaniu do ich produktów wyjściowych.



- Czwartorzędowe sole amoniowe



Powyżej przedstawiono przykłady kationowych produktów kondensacji kwasów tłuszczowych;
a) produkt z drugorzędowym atomem azotu o charakterze kationowym zależnym od pH kąpieli,
b) produkt z czwartorzędową grupą amoniową o charakterze kationowym niezależnym od pH kąpieli.

3.3. Budowa chemiczna niejonowych środków zmiękczających

Niejonowe środki zmiękczające posiadają ogólny wzór chemiczny $\text{R(OC}_2\text{H}_4)_n\text{OH}$, gdzie R = alkil. Ta grupa środków zmiękczających zawiera wiele różnych niejonowych komponentów, takich jak alkohole tłuszczowe, etoksyłowane alkohole tłuszczowe, etoksyłowane aminy tłuszczowe, parafiny czy utlenione woski polietylenowe jako składniki aktywne. Mogą być one z łatwo-

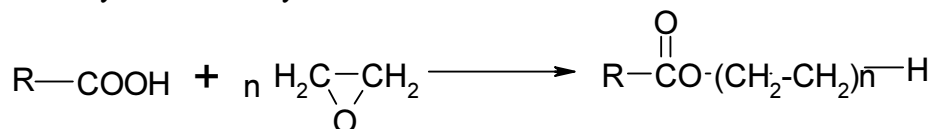
ścią łączone z innymi aktywnymi środkami, są odporne na wysokie temperatury i są prawie nie ulegają żółknięciu. Z tego powodu ta grupa związków jest idealna do wykończania optycznie rozjaśnionych białych tkanin czy dzianin [5].

➤ Emulsje polietylenowe

Typowe emulsje polietylenowych środków zmiękcujących, ze względu na stabilność emulsji w kąpeli wodnej, zawierają środki zasadowe. Typowy skład takiej kompozycji jest następujący: wosk polietylenowany 20%, emulgator 5%, KOH 0,5%, woda 74,5%.

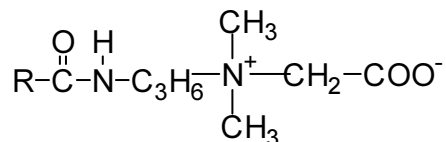
➤ Produkty etoksyłowane

– etoksyłowane kwasy tłuszczowe



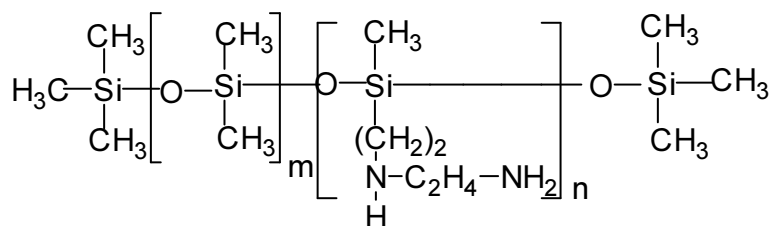
3.4. Budowa chemiczna amfoterycznych środków zmiękcujących

Amfoteryczne produkty kondensacji kwasów tłuszczowych, np. Betaina.



3.5. Budowa chemiczna silikonowych środków zmiękcujących

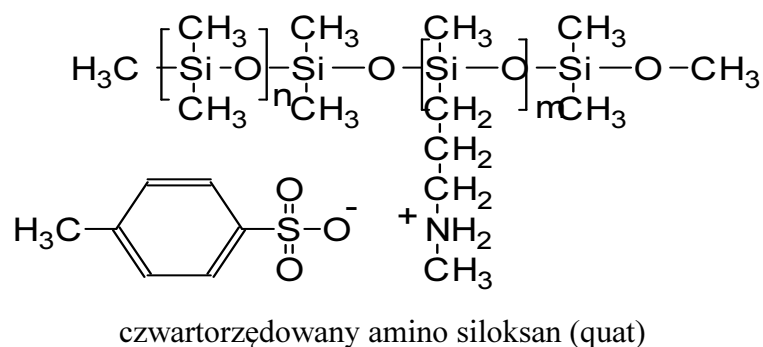
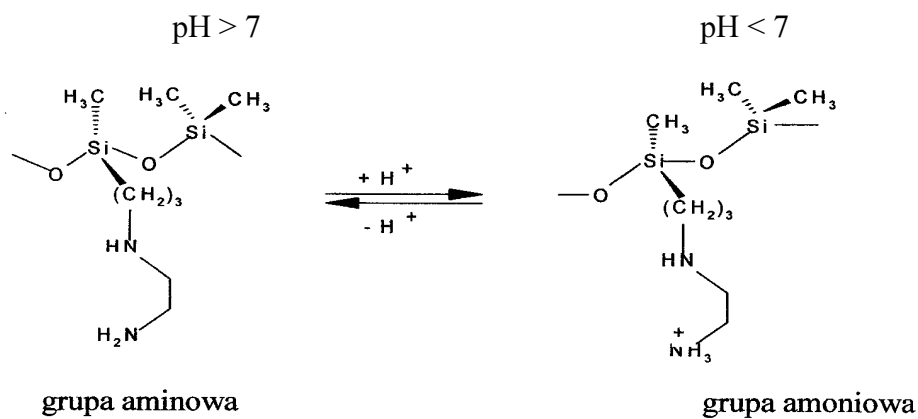
Odminną grupą związków zmiękcujących są silikony stanowiące szeroką grupę związków pochodnych polisiloksanów. Amino funkcyjne polisiloksany, ale również etoksyłowane czy propoksyłowane silikony, stają się obecnie jednymi z najczęściej stosowanych środków zmiękcujących we włókiennictwie.



Coraz częściej są stosowane środki silikonowe modyfikowane, zapewniając obok efektów zmiękczenia także pewną hydrofilowość wykończonych wyrobów. Efekt ten uzyskuje się przez wprowadzenie grup aminowych do bocznego łańcucha. Powoduje to nadanie wysokiej miękkości i działanie wygładzające.

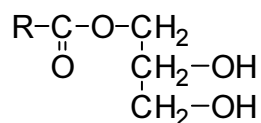
Drugim kierunkiem modyfikacji silikonów jest nadanie im postaci łańcuchów o strukturze $\alpha - \omega$ z grupami aminowymi, bądź hydroksylowymi na końcach. Środki takie oprócz miękkości, gładkiego chwytu nadają wyrobom elastyczność, bezproblemową przesywalność wyrobu i zmniejszenie gniotliwości połączoną z bardzo dobrą trwałością efektów na pranie i czyszczenie.

Środki silikonowe zawierające w cząsteczce IV rzędowe grupy amoniowe wykazują dużą odporność na działanie alkaliów a ich emulsje sił ścinających [7].

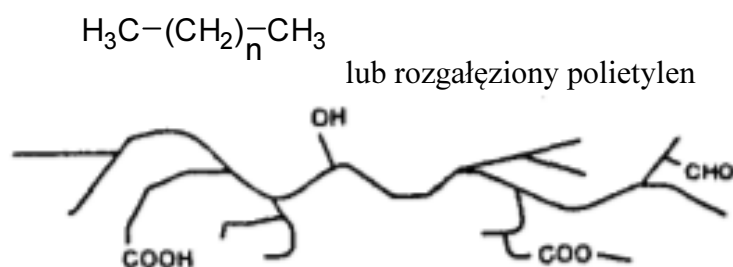


Obecnie polecane handlowe formuły środków zmiękczających to odpowiednio zoptymalizowane, dla uzyskania określonego, zwykle wąskiego celu, mieszaniny podstawowego związku chemicznego odpowiedzialnego za uzyskanie efektu zmiękczenia i różnego typu dodatków warunkujących uzyskanie np. stabilnych emulsji w procesie technologicznym czy podkreślenia specyficznych dodatkowych cech wykończenia. Takimi często stosowanymi dodatkami do aminokwasów tłuszczowych są estry kwasów tłuszczowych (woski i parafiny), które pozwalają uzyskać zwiększony efekt gładkości wyrobu włókienniczego. Bardzo interesujący jest dodatek parafin o długości łańcucha węglowego od C_{24} do C_{32} . Dodatki o krótszym łańcuchu węglowym mają zbyt niską temperaturę wrzenia, a te z dłuższymi łańcuchami tworzą stabilne emulsje typu o/w w warunkach podwyższonego ciśnienia. Poniżej wymieniono kilka, najczęściej stosowanych dodatków do handlowych postaci środków zmiękczających.

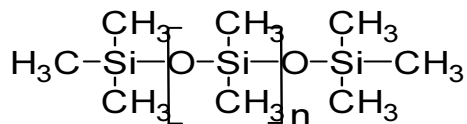
Estry kwasów tłuszczowych (woski) np. monoester gliceryny i kwasu stearynowego.



Polietylen i polietylen rozgałęziony z różnymi grupami funkcyjnymi w łańcuchach bocznych.



Również jako dodatki do środków zmiękczających stosuje się silikony.



silikon; dimetylopolisiloksan.

4. Zastosowanie związków zmiękczających w procesie technologicznym

Zwykle w kąpeli stosuje się 1 – 5% w stosunku do masy włókna środka zmiękczającego, a w kąpeli napawającej od 10 do 50 g/l w zależności od zawartości substancji czynnej w produkcie handlowym i rodzaju włókna.

4.1. Niejonowe związki zmiękczające

Niejonowe środki zmiękczające zwykle nie wykazują istotnego powinowactwa do włókna. Stosowane są najczęściej metodami poprzez napawanie wyrobu włókienniczego. Z racji na brak ładunku elektrycznego mogą być mieszane z większością innych środków chemicznych stosowanych w kąpeli wodnej. Są stabilne w podwyższonej temperaturze i zwykle nie powodują zażółcenia wyrobu, ale efekt zmiękczenia, jednorodnym niejonowym związkiem, nie jest zbyt zadowalający. Szczególnie polecane są do zmiękczenia wyrobów białych zawierających rozjaśniacze optyczne.

4.2. Kationowe związki zmiękczające

Kationowe środki zmiękczające wyróżniają się najlepszym, spośród klasycznych środków, zmiękczeniem wyrobu włókienniczego i stosunkowo dobrą trwałością na pranie. Ich właściwości zmiękczające wynikają z budowy opartej na wielkocząsteczkowych kwasach tłuszczowych w połączeniu z aminami. Dzięki takiej konfiguracji są one rozpuszczalne w wodzie i wykazują również własności antystatyczne, z przewagą cech hydrofobowości oraz dobre rozłożenie na włóknie, a nawet działanie antybakteryjne. Odznaczają się one bardzo dobrymi właściwościami wygładzającymi oraz ze względu na ich substancyjność do włókien są przydatne do prawie wszystkich rodzajów wyrobów, a zwłaszcza celulozowych, dając dobre efekty przy bardzo małych stężeniach. Mogą jednak powodować obniżenie trwałości na światło wybarwień bezpośrednich i reaktywnych oraz zwiększać skłonność do przybrudzenia [8,9].

Stosowane są często jako środki dodawane do kąpeli piorących w praniu domowym, ale bez wątpienia stanowią dużą grupę produktów stosowanych w przemyśle. Należy zachować ostrożność stosując w tej samej kąpeli środki o charakterze anionowym np. rozjaśniacze optyczne rozpuszczalne w wodzie. Jednym z istotnych problemów stosowania kationowych środków zmiękczających jest ich skłonność do przyżółcenia zmiękczonego wyrobu, szczególnie gdy na ten wyrób oddziałuje jednocześnie czynnik termiczny i tlenki azotu pochodzące np. z suszarek ogrzewanych gazem. W związku z tym zaleca się ich stosowanie do zmiękczenia wyrobów kolorowych, gdzie efekt zażółcenia jest mniej widoczny. W przypadku wyrobów białych, pastelowych, a szczególnie drukowanych, zmiękczenie powinno być wykonane jako ostatni etap procesu.

Produkty o pseudokationowym charakterze są klasyfikowane, pod względem uzyskiwanych cech wyrobu włókienniczego, między związkami niejonowymi, a kationowymi. Uzyskuje się stopień zmiękczenia na średnim poziomie, ale wykazują zwiększoną odporność na zażółcenie wyrobu w procesie obróbki termicznej.

4.3. Amfoteryczne związki zmiękczające

Amfoteryczne środki zmiękczające (aminy IV rzędowe i pochodne betainy) nadają tekstyliom słabsze zmiękczenie, ale zwiększają właściwości antystatyczne i hydrofilowość wyrobów. Są

przyjazne dla ludzkiej skóry i są często stosowane do artykułów higienicznych. Mieszaniny ze związkami amfoterycznymi są szeroko stosowane do wykończania aksamitnych ręczników [3,5]. Handlowe kompozycje takich związków są polecane do specjalnych celów. Efekt zmiękczenia nie zawsze jest zadowalający, ale z racji na ich charakter jonowy mogą być stosowane, z ostrożnością, w jednej kąpieli z anionowymi środkami np. rozjaśniaczami optycznymi. Pozytywnie wyróżniają się poprawą antystatyczności wyrobu i nie pogarszają zwilżalności. Poza tym ta grupa związków nie wykazuje negatywnego oddziaływania na skórę ludzką i w większości są stosowane do zmięszczania wyrobów higienicznych i ręczników. W większości są to produkty biodegradowalne.

4.4. Anionowe związki zmięczające

Środki te przeważnie nadają wyrobom włókienniczym pełny chwyt, posiadają odporność na obróbkę w wysokiej temperaturze (temp. 145-189 °C). Zwłaszcza siarczany alkilowe i produkty kondensacji kwasów tłuszczowych zachowują się korzystnie pod tym względem i praktycznie nie żółkną w zwykłych temperaturach dogrzewania. Większość anionowych środków zmięczających jest trwała w środowisku zasadowym przy pH do 9. Głównie są polecane do stosowania dla wyrobów poddawanych następnie wykończeniu mechanicznemu - sanforyzacji, opalaniu czy strzyżeniu. Nie pogarszają hydrofilności wyrobu włókienniczego. Nie posiadają powinowactwa do włókna o ujemnym potencjale dzeta i powinny być nanoszone na wyrób poprzez napawanie. Są wrażliwe na twardą wodę i elektrolity.

Ta grupa związków zmięczających jest relatywnie rzadko stosowana ze względu na nie najlepsze efekty zmięczenia, niewielką poprawę chwytu oraz niskie powinowactwo do włókien szczególnie celulozowych. Środki anionowe są polecane jednak dla specjalnych celów takich jak w procesie sanforyzacji, jako środki zmniejszające skłonność do tworzenia załamek. Znajdują również zastosowanie w procesie przygotowania wyrobu do drapania.

4.5. Emulsje silikonowe jako związki zmięczające

Silikonowe środki zmięczające pozwalają uzyskać nadzwyczajny stopień miękkości, elastyczności oraz elegancji i działają ze znacznie większą skutecznością w porównaniu z innymi środkami zmięczającymi. Cechy nadawane wyrobom włókienniczym, są związane bezpośrednio z bardzo wysoką elastycznością łańcucha polimeru silikonowego w połączeniu z niskim napięciem powierzchniowym, którego rezultatem jest nadzwyczajna zdolność błonotwórcza oraz silnie ograniczone tarcie między włóknami [10,11]. Polidimetylosiloksany i ich pochodne posiadają właściwości, które wyróżniają je od klasycznych polimerów organicznych.

Amino funkcyjne silikony zyskują obecnie coraz większe znaczenie w procesie nadawania końcowych efektów estetycznych wyrobów włókienniczych, szczególnie dzianin. Uzyskane efekty przewyższają wszystkie możliwe do uzyskania klasycznymi środkami zmięczającymi.

W zależności od wielkości rozdrobnienia cząstek emulsji w fazie ciągłej, jaką najczęściej obecnie jest woda, mamy do czynienia z mikro, makro i nanoemulsjami. Wizualnie charakteryzują się różnym stopniem rozpraszania światła dlatego mikro ($<0,01\mu$) i makroemulsje ($<0,1\mu$) posiadają wygląd mleczny, natomiast nanoemulsje są przezroczyste. Produkty handlowe zawierają, poza składnikiem aktywnym, odpowiednio dobrane emulgatory, które pozwalają na uzyskanie produktu łatwo penetrującego do pojedynczych włókien znajdujących się wewnątrz wyrobu włókienniczego, zapewniając doskonałą miękkość wewnętrzną, chwyt i gładkość wyrobu.

Silikony i ich chemiczne modyfikacje takie jak metylo lub dimetylosilikon, aminosilikon, silikon z segmentem zawierającym grupy eterowe, karboksylowe czy amidowe, łańcuch epoksydowy pozwala projektować zamierzone walory estetyczne i optymalny chwyt wykończonego wyrobu [12]. Aminosilikony pozwalają na uzyskanie najlepszego chwytu wyrobu, stosowane w kąpieli słabo kwaśnej zachowują się jak sole czwartorzędowe tworzące silne oddziaływania z wykazującą ujemny potencjał dzeta powierzchnią włókna celulozowego. Wadą aminosilikonowych środków zmięczających jest skłonność wykończonego wyrobu do żółknięcia.

Emulsje aminosilikonowe są wrażliwe na zmiany pH kąpieli. W środowisku kwaśnym grupy aminowe, po przyłączeniu protonu, tworzą grupę amoniową warunkującą stabilność emulsji. W kąpieli alkalicznej grupy amoniowe tracą proton co powoduje, że silikon staje się mniej polarny i zmniejsza się stabilność emulsji. Wówczas takie czynniki jak podwyższona temperatura, elektrolity czy też siły tnące w kąpieli mogą łatwo spowodować zniszczenie emulsji co skutkuje niewłaściwym efektem zmiękczenia. Może wystąpić wytrącenie związku zmiękczonego, który będzie osadzał się na wyrobie i powierzchniach maszyny.

Środki zmiękczące, przy zmięszczaniu wyrobów z włókien syntetycznych mogą wpływać na fizyczną strukturę tworzywa włókna - część hydrofobowa środka zmiękczonego może wnikać do włókna zmieniając jego uporządkowanie co skutkuje obniżeniem temperatury zeszklenia tworzywa włókna.

Silikonowe środki zmiękczące, z racji na możliwość ich znacznej modyfikacji chemicznej, określane są jako funkcjonalne i stosowane do uzyskania określonych cech powierzchni na różnych pod względem surowcowym wyrobach [13]. Zastosowanie spektroskopii fluorescencyjnej i potencjału przepływu wskazują, że transfer silikonowych środków zmięczających z emulsji na powierzchnię wyrobu włókienniczego jest znacząco lepszy z kąpieli o niższym pH. Postuluje się możliwość tworzenia na powierzchni włókna wielowarstwowo ułożonego środka silikonowego [13].

W tablicy 1. podano charakterystyczne zróżnicowanie podstawowych cech zmięczanego wyrobu włókienniczego w zależności od charakteru stosowanego środka zmięczającego.

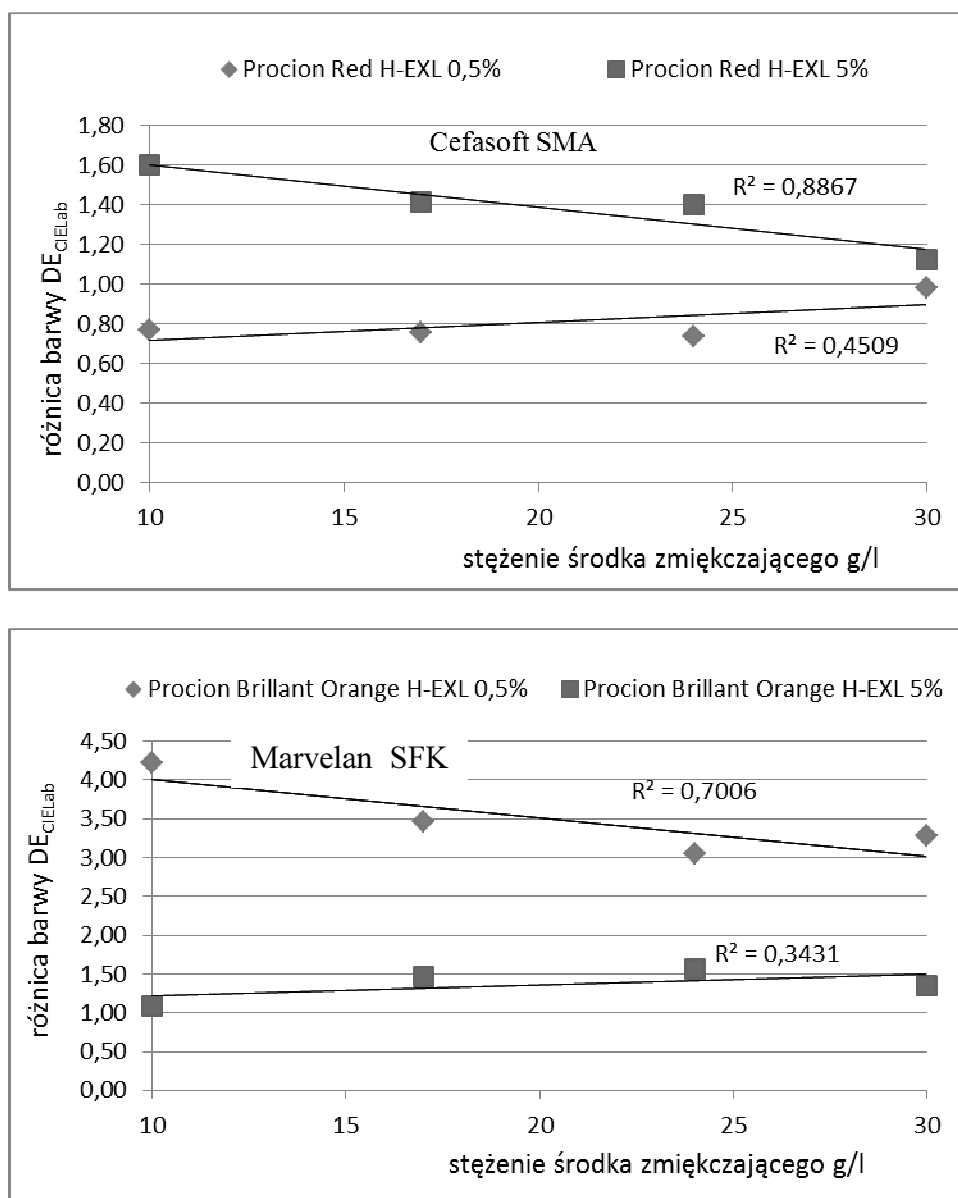
Tablica 1. Ważniejsze cechy środków zmięczających

Środek zmięczający	Efekt zmięczenia	Poślizg	Hydrofiliowość	Substancywność	Odporność na żółknięcie	Brak pienienia się
Anionowy	+	++	++	-	++	-
Kationowy	+++	-	-	+++	-	+
Amfoteryczny	++	-	+++	+	-	-
Niejonowy	+	++	++	++	+	-
Polietylenowy	+	+++	-	-	+	++
Silikonowy	+++	+++	- do +	+++	+++ do +	++

Środki zmiękczące z czwartorzędową grupą amoniową charakteryzują się dodatkowo właściwościami bakteriostatycznymi. Nancy Goodyear [14] przedstawił wyniki prania ręczników bawełnianych i z mikrowłókien poliestrowych, celowo zanieczyszczonych koloniami bakterii *Staphylococcus aureus*, w kąpieli tylko z detergentem i w kąpieli z dodatkiem środka zmięczającego z grupy czwartorzędowych soli amoniowych (Dipalmethyl Hydroxyethylammonium Methosulfate). Stwierdzono efektywne usuwanie bakterii, na obu rodzajach ręczników, już w kąpieli z detergentem na poziomie 81,28% i 89,83% odpowiednio dla ręcznika bawełnianego i z mikrowłókna. Natomiast zastosowanie środka zmięczającego dało dość zaskakujące rezultaty, gdyż stopień usunięcia bakterii wynosił odpowiednio dla ręcznika bawełnianego 94,93% i 72,00% z mikrowłókna. Zdaniem autorów badań może to świadczyć o wpływie charakteru włókna na skuteczność biobójczą środków zmięczających z grupy czwartorzędowych soli amoniowych.

Innym technologicznym zjawiskiem obserwowanym po procesie zmięszczania jest zmiana barwy wyrobów barwionych. Poniżej przedstawiono przykładowe wyniki badania zmiany barwy tkaniny bawełnianej po zastosowaniu środka zmięczającego Cefasoft SMA (niejonowy aminofunkcyjny polisiloksan - makroemulsja) i Marvelan SFK (środek kationowy). Taskin M., [15] stwierdził, że stosowanie silikonowych środków zmięczających w sposób istotny wpływa na zmianę, zwykle pogłębienie, barwy wyrobów dziewiarskich barwionych barwnikami reaktywnymi. W niewielkim stopniu zmiana barwy zależy od wielkości dyspersji silikonowego środka zmięczającego. Wykonane w Zakładzie Chemicznej Obróbki Włókna, w ramach pracy dyplomowej –

magisterskiej [16], badania wykazały znaczący wpływ obróbki wybarwionego wyrobu bawełnianego środkiem zmiękczającym, jednak trudno określić kierunek tych zmian w zależności od rodzaju środka i jego ilości.



Rys. 1. Zmiana barwy tkaniny bawełnianej barwionej barwnikiem reaktywnym po procesie zmiękczenia metodą napawania – suszenia [16].

Próbki wybarwionej tkaniny napawano w laboratoryjnej napawarce kąpielą o stężeniu środka zmiękczającego od 10 g/l do 30 g/l. Po napawaniu suszono w suszarce laboratoryjnej ogrzewanej energią elektryczną w temperaturze 140 °C w czasie 10 min. a następnie wykonano pomiary na spektrofotometrze Datacolor wyznaczając całkowitą różnicę barwy między próbką bez środka zmiękczającego i po procesie zmiękczenia. Przykładowe wyniki przedstawiono na rys. 1. Z obserwacji przedstawionych wyników widać istotne różnice w zmianie barwy wyrobu po procesie zmiękczenia. Zwykle jest to pogłębienie barwy, podobnie jak obserwuje się efekt zmiany barwy wyrobów po zwilżeniu wodą. Jak widać z powyższych wykresów zmiana barwy jest w zasadzie niezależna od ilości stosowanego środka zmiękczającego. W przypadku wybarwień o różnej intensywności wielkość całkowitej różnicy barwy DE_{CIEL*a*b*} zależy od charakteru jonowego zastosowanego środka zmiękczającego.

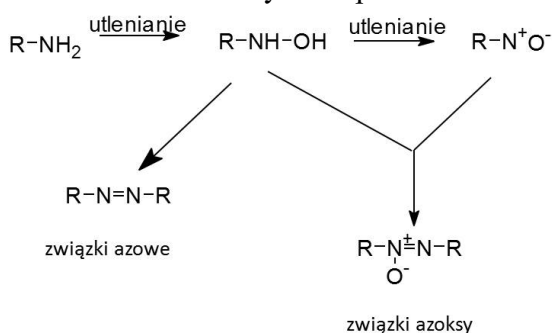
5. Żółknięcie wyrobów włókienniczych

Środki zmiękczające stosowane podczas obróbki wykończającej mogą powodować, w zależności od rodzaju produktu handlowego, mniejsze lub większe przyżółcenie wyrobu włókienniczego. Zjawisko to głównie występuje na wyrobach białych zawierających rozjaśniacze optyczne [17, 18].

Żółknięcie wyrobów włókienniczych wykończonych środkami zmiękczającymi jest niepożądanym efektem. Może występować pod wpływem podwyższonej temperatury albo po dłuższym czasie składowania. Problem żółknięcia wyrobów tekstylnych znany jest od bardzo wielu lat. W literaturze [19] rozważane są różne przyczyny powstawania takiego niekorzystnego zjawiska. Dotyczy to szczególnie wyrobów odzieżowych – białej i w pastelowych kolorach, gdzie efekt ten nasila się z czasem użytkowania. Ale zjawisko takie jest obserwowane również dla wyrobów np. dżinsowych już na etapie sprzedaży tych wyrobów w sklepie, gdzie są obserwowane przyżółcenia w różnych miejscach odzieży.

Jedną z naturalnych przyczyn żółknięcia wyrobu włókienniczego jest proces destrukcji czy rozpadu związku chemicznego, wewnętrznych zmian struktury włókna spowodowanych chemiczną lub biologiczną degradacją, starzeniem, działaniem zbyt wysokiej temperatury, działaniem promieniowania świetlnego, wzajemnym oddziaływaniem barwnika i innych chemikaliów na włóknie oraz oddziaływaniem zanieczyszczeń atmosferycznych takich jak tlenki azotu, ozon, tlenki siarki, siarkowodór itp [19]. Inną przyczyną żółknięcia może być stosowanie chloru lub jego związków np. w wodzie wodociągowej stosowanej do prania czy do procesu rozjaśniania wyrobów dżinsowych. Możliwą przyczyną jest również interakcja na wyrobie związków o różnej jonoowości zastosowanych do wykończenia. Dobrze znaną przyczyną niekontrolowanej zmiany barwy lub żółknięcia wyrobu jest stosowanie nadmiaru środków zmiękczających, poślizgowych, żywic polimerowych, środków optycznie rozjaśniających oraz soli metali.

Stosowanie środków zmiękczających zawierających grupy aminowe lub amidowe, na różnych etapach procesu wykończenia wyrobu włókienniczego może powodować ich utlenianie zwykle do grupy nitrowej wyraźnie zmieniającej barwę związku na bardziej brunatną. Może to nastąpić podczas procesu obróbki termicznej w temperaturze powyżej 150 °C. Szczególnie nieprzewidywalne efekty uzyskuje się wykonując obróbkę termiczną w suszarkach ogrzewanych gazem. Podczas spalania gazu ziemnego z 1m³ gazu emitowane jest średnio 0,08 g. tlenku siarki, 1,65 g. tlenków azotu oraz tlenek i dwutlenek węgla. Bezwzględnie sprzyja to możliwości powstania niekorzystnych zmian kolorystycznych na powierzchni wyrobu. Często są to zmiany widoczne w postaci smug nierównomiernie rozmieszczonych na powierzchni tkaniny czy dzianiny.



Rys. 2. Prawdopodobny mechanizm żółknięcia wyrobu włókienniczego podczas obróbki termicznej [19]

Wyniki badań [19,20] wskazują, że grupy aminowe w środku zmiękczającym mają skłonność do tworzenia związków od barwy żółtej do brunatnej podczas obróbki termicznej, natomiast związki na bazie emulsji polietylenowych są bardziej stabilne w porównywalnych warunkach termicznych. Obserwuje się większy wpływ czasu obróbki na przyżółcenie wyrobu bawełnianego jak wzrostu temperatury.

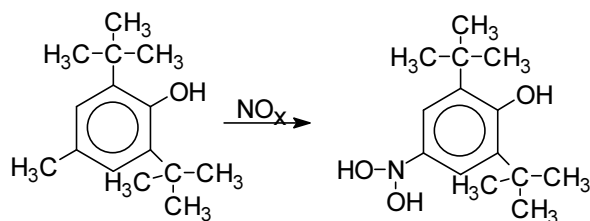
Stosowanie środków optycznie rozjaśniających do wyrobów białych może również powodować problemy z żółknięciem. Są to związki wrażliwe na działanie promieniowania świetlnego i skłonne do żółknięcia.

Wielu producentów, sprzedawców czy użytkowników wyrobów włókienniczych stwierdza, że zjawisko żółknięcia obecnie się pogłębia. Jest to zrozumiałe, biorąc pod uwagę stosowanie w przemyśle włókienniczym różnego rodzaju nowych czy modyfikowanych włókien o mniejszej odporności termicznej np. włókna wysokoelastyczne. Stosowane środki do wykończenia są coraz bardziej skomplikowane chemicznie. Mogą wykazywać tendencje do żółknięcia/starzenia się w czasie przetrzymywania w niewłaściwych warunkach. Obserwuje się obecnie nasilenie zjawiska żółknięcia ze względu na wzrastające zanieczyszczenie atmosfery spowodowane rozwojem działalności przemysłowej w różnych rejonach świata. W fachowych publikacjach dotyczących tego przedmiotu z przyczyn żółknięcia wyrobów włókienniczych wymienia się:

- degradacja włókna – (chemiczna, biologiczna) ekspozycja na długotrwałe działanie temperatury lub promieniowania świetlnego,
- dodatki związków chemicznych lub wykończalniczych – dobrze znane zjawisko stosowania w nadmiarze niektórych związków takich jak środki zmiękczające, środki poślizgowe, żywice czy rozjaśniacze optyczne a także soli różnych metali powoduje zmianę barwy lub zażółcenie,
- zanieczyszczenie atmosfery - pochodzące ze źródeł naturalnych lub przemysłowych takie jak tlenki azotu, dwutlenek siarki i ozon to tylko niektóre z możliwych,
- migracja zanieczyszczeń czy związków katalizujących zmianę barwy wyrobu – może to mieć miejsce z różnego typu opakowań foliowych czy kartonowych,
- zanieczyszczenie w czasie użytkowania – dezodoranty, perfumy, kosmetyki, domowe i komercyjne środki piorące.

Tworzywo włókien zarówno naturalnych jak i syntetycznych w normalnych warunkach jest odporne na degradację, chociaż długotrwałe działanie podwyższonej temperatury powoduje żółknięcie bawełny a działanie promieni słonecznych jest przyczyną żółknięcia włókna poliamidowego. Długotrwałe przetrzymywane wyroby bawełniane stają się coraz bardziej żółte, tracą wytrzymałość mechaniczną i wykazują mniejsze powinowactwo do barwników. Podobnie mało odporne na warunki w czasie jest włókno wysoko elastyczne np. Spandex.

Dodatek pochodnych fenolowych (antyutleniaczy) do kąpieli ze środkiem zmiękczającym może wpływać na zmniejszenie skłonności do żółknięcia. Ale są również doniesienia o możliwej interakcji tlenków azotu (gazy spalinowe) z niektórymi pochodnymi fenolowymi stosowanymi jako antyutleniacze. Jest to zjawisko określane jako zażółcenie fenolowe (Phenolc Yellowing) spotykane często w odzieży zapakowanej w opakowania foliowe z polietylenu lub/i kartonowe, przygotowane do długiego transportu w różnych warunkach atmosferycznych. Opracowano znormalizowaną metodę PN EN ISO 105 X18 oceny skłonności wyrobu włókienniczego do tego rodzaju żółknięcia, stosując zalecane w przepisie odpowiednie papierowe nasączone pochodnymi fenolu wskaźniki. Dodatek antyutleniaczy coraz częściej jest stosowany również do niektórych włókien syntetycznych czy np. środków wykończalniczych w tym zmiękczających. Powoduje to dodatkowe źródło żółknięcia, trudne do zdiagnozowania w gotowym wyrobie włókienniczym.



Rys. 3. Prawdopodobny mechanizm powstawania żółtych produktów na powierzchniach zawierających antyutleniacze.

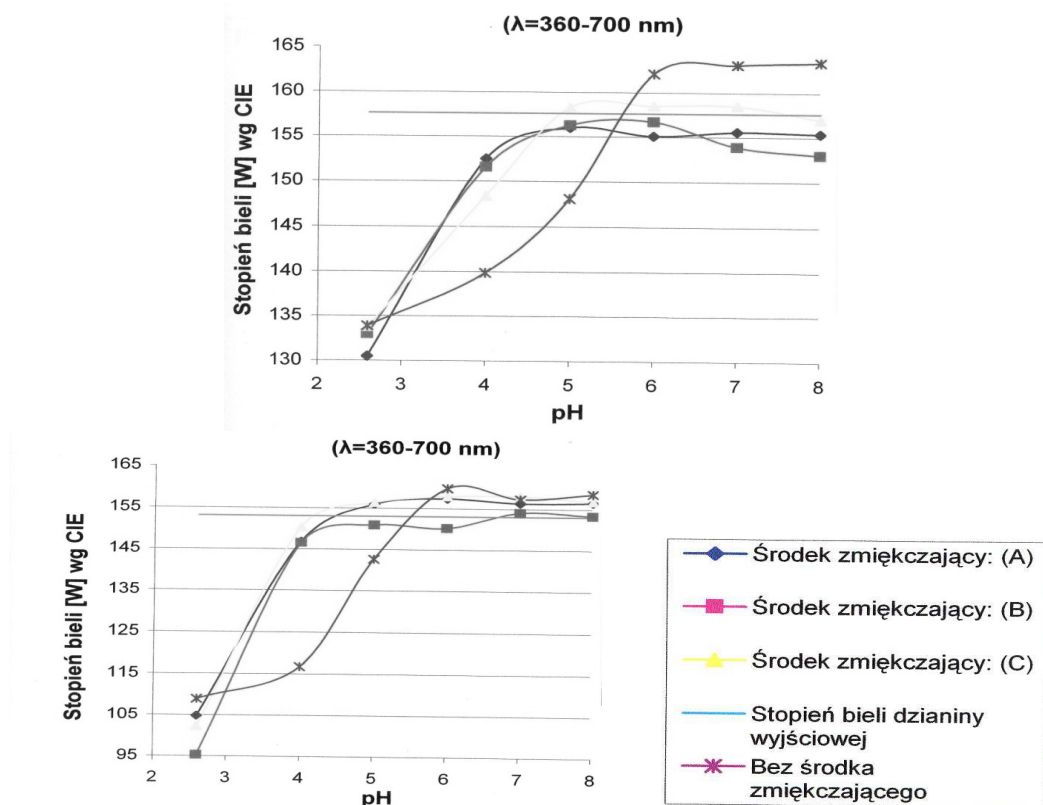
Jako antyutleniacze są stosowane dikrezylopropan, difenyloamina lub pochodne fenolu takie jak 2,6 dibutylo 4 metylo fenol [21].

W celu zminimalizowania zjawiska żółknięcia wyrobu włókienniczego powinno przestrzegać się poniżej przedstawionych zaleceń:

- stosować środki, szczególnie zmiękczające, bez dodatku antyoksydantów,
- stosować minimalną ilość, szczególnie kationowych środków zmiękczających,
- wyroby po wykończeniu powinny mieć lekko kwaśne pH ok. 6,
- nie pakować w torby foliowe czy kartony zawierające antyoksydanty,
- unikać stosowania w wyrobach odzieżowych elementów z tworzyw sztucznych zawierających antyutleniacze,
- w czasie procesów wykończalniczych unikać stosowania urządzeń emitujących do pomieszczenia znacznych ilości tlenków azotu czy tlenków siarki.

Bardzo ważnym parametrem kąpieli ze środkiem zmiękczającym wpływającym na efekt zmiękczenia, ale również na żółknięcie wyrobu jest pH roztworu. Często stosuje się środki buforowe, będące mieszaniną organicznych i nieorganicznych kwasów, które stosowane w dużym stężeniu mogą być przyczyną znacznego zażółcenia wyrobu [20].

W pracy wykonano obszerne badania wpływu trzech środków zmiękczających stosowanych na dzianinę białą rozjaśnianą rozjaśniaczem optycznym, metodą okresową (40°C , 20 min) z kąpieli o różnym pH (2,6; 4; 5; 6; 7 i 8). Proces bielenia trzech dzianin o splocie lewo-prawym z udziałem: a) 88% bawełny + 12% elastanu; b) 94% wiskozy + 6% elastanu; c) 100% bawełny wykonano w skali przemysłowej w zakładzie „Teofilów” z końcową aplikacją różnych środków optycznie rozjaśniających.

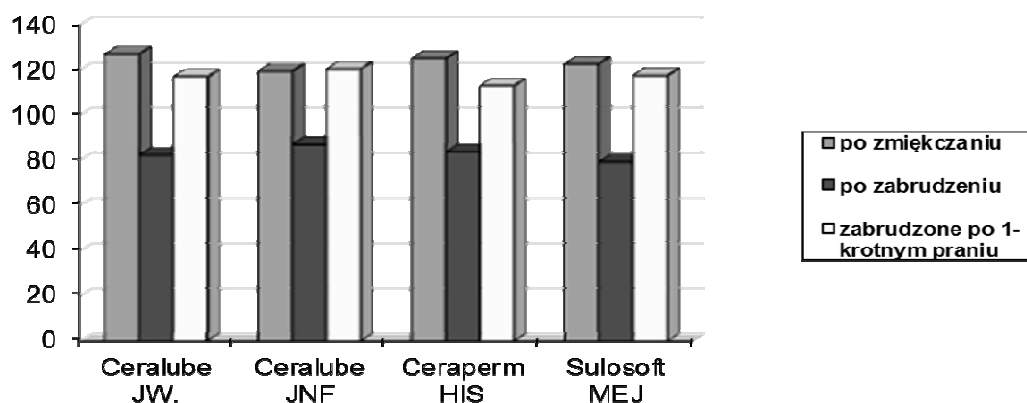


Rys. 4. Wpływ pH kąpieli zmiękczającej na stopień bieli (W_{CIE} – PN EN ISO105 J03) dzianiny 100% bawełna po procesie zmiękczenia. (A) – Rucofin GWA NEW – silikonowy, niejonowy; (B) – Tubingal RWM – produkt kondensacji kwasów tłuszczowych, pseudo kationowy; (C) – Aducinol GV – produkt kondensacji kwasów tłuszczowych, kationowy.

Charakterystycznym jest znaczne obniżenie stopnia bieli w stosunku do dzianiny bez środka zmiękczającego w kąpielu o pH 2,6 (od środka buforowego 2 g/l). Również kąpiel zmiękczająca o pH 4 (od kwasu octowego) powoduje obniżenie stopnia bieli bielonych dzianin w stosunku do stopnia bieli dzianiny niezmiękczonej. Jak widać z przedstawionych wyżej przykładowych wykresów optymalny zakres pH dla zmiękczenia zastosowanych dzianin trzema wybranymi środkami zmiękczającymi wynosi 5 – 6. Powyżej tego pH obserwuje się tendencję do nieznacznego obniżania wartości stopnia bieli. Opisane tu relacje występują w podobny sposób dla dzianin zawierających wszystkie użyte w badaniach środki optycznie rozjaśniające, niemniej jednak można zaobserwować wpływ konkretnego rozjaśniacza optycznego na mniejszą lub większą wrażliwość na żółknięcie zmiękczonej dzianiny jednym z trzech stosowanych środków zmiękczających. Badanie wpływu pH opisali również [22].

Tablica 2. Wskaźnik odporności na światło tkanin bielonych po zmiękczeniu [17].

Środek zmiękczający	Bez rozjaśniacza optycznego	Rozjaśniacz optyczny Daraphor B		Rozjaśniacz optyczny Daraphor R	
		0,18%	0,7%	0,2%	0,6%
CERALUBE JW	8	4-5	4-5	6	4-5
CERALUBE JNF	8	6	5	6	5
CERAPERM HIS	8	6	5	6-7	5-6
SULOSOFT MEJ	8	6	5-6	6	5



Rys. 5. Wpływ środków zmiękczających na skłonność do zaszarzenia tkaniny brudem pigmentowym w procesie prania [17].

Badanie wpływu pH w kąpielach ze środkiem zmiękczającym opisali również autorzy referatu wygłoszonego na XXV Seminarium Polskich Kolorystów [22].

6. Literatura

1. KEMI2013. Hazardous chemicals in textiles. Report of the government assignment, 3/13 Swedish Chemicals Agency.
2. <http://www.futuremarketinsights.com/press-release/textile-auxiliaries-market>.
3. Laskowski T. XXI Seminarium Polskich Kolorystów, Olsztyn 21-24. 09. 2005 p. 55-77. ISBN 83-9080-49-6-4.
4. Nostadt K., Zyschka R., Colorage, January 1997 p.53-58.
5. Wahle B., Falkowski J., Rev. Progres Coloration **32** (2002) p. 118-137.
6. Tomasino C., Chemistry & technology of Fabric Preparation & Finishing, 1992.
7. Haberer, P., Melliand Textilberichte, **5** (2002).
8. Jackiewicz-Kozanecka L. Chemiczne podstawy apretur szlachetnych, WNT, Warszawa (1985).
9. Michałowska J., Przegląd Włókienniczy nr **11** (2004).
10. Chattopadhyay D., P., Vyas D., D., Indian J. of Fibre & Textile Research, **35**, (2010) 68-72.
11. Michałowski W. Przegląd Włókienniczy nr **7** (2005).
12. Gokarneshan et al. Inter. J. of Applied Eng. & Tech. 2015, vol **5** (3).
13. Purohit P., S., Samasundaran P., J. of Colloid and Interface Sci. **426** (2014) 235-240.
14. Goodyear N. et al. American J. of Infection Control **42** (2014) p. 462-463.
15. Lota A., Praca dyplomowa magisterska, wykonana w Zakładzie ChOWW Instytutu Architektury Tekstyliów PŁ, 2007r.
16. Bugajny M., Praca dyplomowa magisterska, Instytut Architektury Tekstyliów, 2008 r
17. Chattopadhyay D., P., Vyas D., D., Indian J. of Fibre & Textile Research, **35**, (2010) 68-72.
18. Farzana N., SmritiS., A., Inter. J. of Current Eng. and Techn. Vol **5**, No. 1 (2015).
19. Pelińska M., Praca dyplomowa magisterska, wykonana w Katedrze ChOWW PŁ i ZTK "Teofilów", 2005r
20. Gajdzicki B., Wódka T., XXV Seminarium Polskich Kolorystów, Tarnów 23-26. 09. 2009 p. 108-124. ISBN 978-83-927176-1-4.
21. Skinner M., W., Qian C., Grigoros s., Halloran D., Zimmerman B., Text. Res. J. **69** (1999) 935-943.

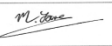
Fundacja Rozwoju Polskiej Kolorystyki

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 PN EN 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;
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 akrylowa (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 B;
Tkanina towarzysząca bawełniana (w metrach) PN EN ISO 105 F02;
Tkanina towarzysząca bawełniana (w metrach) PN EN ISO 105 F09;
Tkanina towarzysząca wełniana (w metrach) PN EN 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 Pilcliffe 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.

ISBN 978-83-927176-9-0