



ISSN 1642 - 5065

STOWARZYSZENIE POLSKICH CHEMIKÓW KOLORYSTÓW



INFORMATOR CHEMIKA KOLORYSTY



ROK 2010

NR 15

Stowarzyszenie Polskich Chemików Kolorystów i Fundacja Rozwoju Polskiej Kolorystyki

uprzejmie informuje, że

XXVI SEMINARIUM

pod hasłem

„Chemiczna obróbka włókien – teraźniejszość i przyszłość”

odbędzie się w dniach 22-24 września 2010 r.
w hotelu „Paradiso” w Suchedniowie.

PROGRAM SEMINARIUM:

- Referaty plenarne
- Prezentacje firm podczas sesji promocyjnych
- Sesje panelowe

W sesji plenarnej między innymi zostaną wygłoszone referaty:

1. Możliwości nadawania tekstyliom cech antybakteryjnych w obróbce włókienniczej poprzez zastosowanie metalicznego nanosrebra.
Mgr inż. Izabela Oleksiewicz, mgr inż. Romualda Koźmińska,
Inż. Włodzimierz Dominikowski, dr inż. Andrzej Mościcki.
2. Antykleszczowe i antyowadowe wykończenia dzianin.
Mgr inż. Izabela Oleksiewicz, mgr inż. Romualda Koźmińska.
3. GENTLE POWER BLEACH – rewolucyjne rozwiązanie bielenia włókien celulozowych. Mgr inż. Henryka Gernand, mgr inż. Michał Pogoda.
4. Znajomość teorii procesów chemicznej obróbki włókien, a jakość naszego życia. Mgr inż. Zenon Grabarczyk.
5. Wykończenie dzianin o pożądanej stabilności wymiarów i innych walorach użytkowych.
Dr inż. Bogumił Gajdzicki, inż. Włodzimierz Dominikowski.
6. Barwniki syntenowe jako absorbery UV. Dr inż. Krzysztof Krysiak.
7. Włókna celulozowe typu Lyocell modyfikowane nanocząsteczkami srebra.
Dr inż. Piotr Kulpiński, mgr inż. Emilia Śmiechowicz.

Program merytoryczny będzie uzupełniony imprezami towarzyszącymi.

**UPRZEJMIIE ZAPRASZAMY
DO UDZIAŁU W SEMINARIUM.**



**STOWARZYSZENIE POLSKICH
CHEMIKÓW KOLORYSTÓW**

**FUNDACJA ROZWOJU
POLSKIEJ KOLORYSTYKI**

Afiliowane przy International Federation
of Associations of Textile Chemists and Colourists

INFORMATOR CHEMIKA KOLORYSTY

Rok 2010

nr. 15

ZESPÓŁ REDAKCYJNY:

inż. Włodzimierz Dominikowski –
redaktor naczelny
dr inż. Bogumił Gajdzicki
mgr inż. Alicja Kawiorska
mgr inż. Stanisław Pruś
mgr inż. Izabela Oleksiewicz
dr Katarzyna Sitkowska –
adiustacja

REDAKCJA:

STOWARZYSZENIE POLSKICH
CHEMIKÓW KOLORYSTÓW
90-007 Łódź, Pl. Komuny Paryskiej 5a
tel. 42 632-89-67
fax 42 632-50-03
www.kolorysty.org.pl
e-mail: kolorysty@kolorysty.org.pl

KOMITET NAUKOWY:

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

WYDAWCA:

FUNDACJA ROZWOJU
POLSKIEJ KOLORYSTYKI
90-007 Łódź, Pl. Komuny Paryskiej 5a
tel. 42 632-89-67
fax 42 632-50-03
www.kolorysty.org.pl
e-mail: kolorysty@kolorysty.org.pl
nakład: 150 egzemplarzy

SPIS TREŚCI:

1. III Kongres Stowarzyszenia Polskich Chemików
Kolorystów5
Stanisław Pruś
2. Włókna celulozowe.....7
Tadeusz Wódka
3. Jubileusz 65 – lecia Instytutu Włókiennictwa.....16
Jolanta Janicka, Katarzyna Grzywacz
4. Nowoczesne polimeryczne środki bakteriobójcze...20
Anna Kwiecień, Tomasz Górecki
5. Z historii kolorystyki.....27
Włodzimierz Dominikowski
6. Spotkanie koleżeńskie karnawałowe.....33
Stanisław Pruś

DRUK:

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

Fundacja Rozwoju Polskiej Kolorystyki

Dążąc do ujednolicenia zasad i metod oceny wytwarzanych w kraju barwnych wyrobów włókienniczych prowadzimy działania w zakresie ciągłej sprzedaży następujących artykułów do badań i oceny odporności wybarwień zgodnych z wprowadzonymi w Polsce normami europejskimi EN i ISO 105.

Lista oferowanych aktualnie artykułów jest następująca:

Szara skala do oceny zmian barwy PN EN ISO 105 A02.

Szara skala do oceny stopnia zabrudzenia bieli, PN EN ISO 105 A03.

ECE detergent w opakowaniach po 2 kg, PN EN ISO 105 C06.

Mydło do prania w opakowaniach po 2 kg, PN EN ISO 105 C01-C05.

Tkanina towarzysząca wiskozowa (w metrach), PN EN ISO 105 F02.

Tkanina towarzysząca poliamidowa (w metrach), PN EN ISO 105 F03.

Tkanina towarzysząca poliestrowa (w metrach), PN EN ISO 105 F04.

Tkanina towarzysząca poliakrylonitrylowa (w metrach), PN EN ISO 105 F05.

Tkanina towarzysząca wieloskładnikowa (pocięta w paczkach), PN EN ISO 105 F10.

Tkanina towarzysząca bawełniana (pocięta w paczkach), PN EN ISO 105 F02.

Tkanina towarzysząca wełniana (pocięta w paczkach), PN EN ISO 105 F01.

Tkanina towarzysząca bawełniana do badania odporności wybarwień na tarcie (pocięta w paczkach), PN EN ISO 105 F09.

Błękitna skala do badania odporności barwy na światło, PN EN ISO 105 B01 do B06.

Tkanina do oceny rzeczywistej wilgotności podczas badania odporności na światło, ISO 105 seria B.

Skala do wizualnej oceny głębokości wybarwienia.



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 7SD. Registration number 4309996. Registered in England

SDC Certificate Reference: 0784

Artykuły te są do nabycia w siedzibie Fundacji Rozwoju Polskiej Kolorystyki, Pl. Komuny Paryskiej 5a, pok. 403 tel.: 42 - 632 89 57 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.

Przykładowy wzór certyfikatu.

III Kongres Stowarzyszenia Polskich Chemików Kolorystów

Łódź , 17 maj 2010 r.

W życiu każdej organizacji, a więc i naszego Stowarzyszenia zachodzi potrzeba wyboru nowych władz, okresowego podsumowania prowadzonej działalności i wskazania celów na najbliższą przyszłość. Taką okazją stał się dla Stowarzyszenia Polskich Chemików Kolorystów III Kongres w Łodzi.

Obrady III Kongresu otworzył prezes SPChK dr inż. Bogumił Gajdzicki. Chwilą ciszy uczczono pamięć tych, którzy opuścili nasze grono. Zebranie poprowadził dr inż. Lucjan Szuster wybrany jednogłośnie przez uczestniczących w nim członków, zgodnie z przyjętym porządkiem:

1. *Wybór przewodniczącego zebrania.*
2. *Przyjęcie proponowanego porządku obrad*
3. *Wybór Komisji:*
 - *wyborczej,*
 - *uchwał i wniosków.*
4. *Sprawozdanie ustępujących władz z działalności Stowarzyszenia Polskich Chemików Kolorystów za okres 2006 - 2010r.*
5. *Sprawozdanie Komisji Rewizyjnej.*
6. *Udzielenie absolutorium dla ustępujących władz.*
7. *Wybór regulaminowych władz Stowarzyszenia Polskich Chemików Kolorystów:*
 - *prezesa Stowarzyszenia,*
 - *podjęcie uchwały o liczbie członków Rady Stowarzyszenia w III kadencji,*
 - *członków Rady Stowarzyszenia,*
 - *członków Komisji Rewizyjnej.*
8. *Informacja z działalności Fundacji Rozwoju Polskiej Kolorystyki.*
9. *Dyskusja.*
10. *Przyjęcie zgłoszonych uchwał i wniosków.*
11. *Zakończenie Kongresu.*

Obrady Kongresu były protokolowane przez kol.kol.: Teresę Basińską i Alicję Kawiorską.

Do Komisji Wyborczej zostali wybrani kol.kol.: Jolanta Janicka, Elżbieta Duńska i Henryka Pietrzak, a do Komisji Uchwał i Wniosków kol.kol.: Danuta Pruś i Emilia Śmiechowicz.

Sprawozdanie z działalności Stowarzyszenia złożył prezes Gajdzicki, który przedstawił działalność władz Stowarzyszenia za okres II kadencji, aktualną pozycję Stowarzyszenia w Federacji NOT, współpracę ze stowarzyszeniem czeskich kolorystów i federacją międzynarodową IFATCC. W okresie sprawozdawczym nastąpiło zmniejszenie liczby członków do 118 osób. Następnie przewodniczący obrad poprosił Komisję Rewizyjną Stowarzyszenia o złożenie sprawozdania z kontroli działalności ustępujących władz SPChK. Kol. Joanna Lewartowska poinformowała zebranych, że w wyniku dokonanej kontroli działalności statutowej i finansowej SPChK, Komisja nie stwierdziła żadnych nieprawidłowości i wnioskuje o udzielenie absolutorium ustępującym władzom II kadencji Stowarzyszenia.

W celu podjęcia uchwały o przyjęciu sprawozdań i udzieleniu absolutorium Przewodniczący obrad poprosił Komisję Wyborczą o stwierdzenie ważności zebrania. Kol. Jolanta Janicka jako przewodnicząca Komisji Wyborczej stwierdziła, że na zarejestrowanych na dzień 17.05.2010 r. 118 członków Stowarzyszenia na sali jest obecnych 33 członków, co zgodnie z §8 pkt 4 b) Statutu Stowarzyszenia stanowi quorum zebrania w drugim terminie,

że jest ono ważne i może podejmować uchwały związane z jego działalnością oraz dokonać wyboru władz Stowarzyszenia na III kadencję.

Po ustaleniu ważności zebrania zostały przeprowadzone wybory na funkcję prezesa; podjęto uchwałę, że w III kadencji Rada Stowarzyszenia będzie składać się z 10 członków oraz dokonano wyboru członków Rady Stowarzyszenia i członków Komisji Rewizyjnej.

Członkowie Stowarzyszenia uczestniczący w obradach III Kongresu wybrali w głosowaniu tajnym następujące osoby do władz na III kadencję:

prezesa SPChK:

dr inż. Bogumił Gajdzicki

do Rady Stowarzyszenia:

1. Stanisław Pruś
2. Alicja Kawiorska
3. Teresa Basińska
4. Lucjan Szuster
5. Włodzimierz Dominikowski
6. Jadwiga Sójka-Ledakowicz
7. Wojciech Czajkowski
8. Edyta Matyjas – Zgondek
9. Jerzy Szczeciński
10. Joanna Szkiela

do Komisji Rewizyjnej:

1. Włodzimierz Szczepaniak
2. Joanna Lewartowska
3. Zenon Grabarczyk

Przewodniczący obrad pogratulował wyboru

nowym władzom Stowarzyszenia, życząc im owocnej i aktywnej działalności.

Podczas obrad III Kongresu, prezes Fundacji Rozwoju Polskiej Kolorystyki kol. Włodzimierz Dominikowski, poinformował zebranych o wynikach działalności Fundacji dla dobra polskiej kolorystyki oraz podejmowanych działaniach wspierających działalność Stowarzyszenia Polskich Chemików Kolorystów.

Nie zgłoszono żadnych wniosków wymagających podjęcia uchwał przez zgromadzonych na III Kongresie.

Obrady III Kongresu w czasie przeznaczonym na liczenie głosów przez Komisję Wyborczą, uświetnił odczyt przeprowadzony przez dr Marię Wrońską-Friend pt. „Łączy nas wosk:- batik w Indonezji i w Polsce”. Dr Wrońska-Friend jest antropologiem kultury, zajmuje się od ponad 20 lat badaniami nad tkaninami i strojem mieszkańców Azji Południowo-Wschodniej. Po ukończeniu etnografii na Uniwersytecie Łódzkim przeniosła się do Papui Nowej Gwinei prowadząc tam przez 10 lat badania na północnym wybrzeżu wyspy, następnie przeniosła się do Australii, gdzie pracuje jako kustosz muzealny i wyklada na Uniwersytecie im. Jamesa Cooka w Cairns. Referentka przedstawiła zbiory azjatyckich i polskich tkanin barwionych techniką batiku oraz narzędzia do nanoszenia wosku.

Na zakończenie dr inż. Lucjan Szuster zamykając obrady podziękował wszystkim przybyłym na III Kongres, za aktywne w nim uczestnictwo.

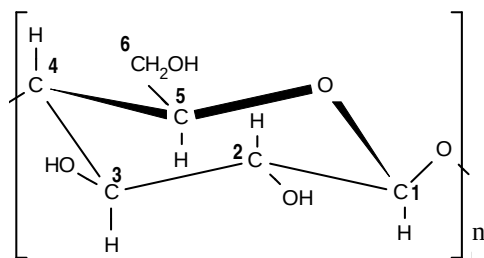
Stanisław Pruś

Włókna celulozowe

Tadeusz Wódka, *Politechnika Łódzka*

Celuloza

Celuloza jest polimerem naturalnym najszerzej rozpowszechnionym w przyrodzie. Corocznie w drodze fotosyntezy wytwarzane są miliardy ton tego typu polimeru jako podstawowego składnika roślin. W postaci drewna, papieru, włókien bawełnianych i z celulozy regenerowanej, folii celulozowej, pochodnych celulozy i w wielu innych zastosowaniach, włączając w to wykorzystanie tego polimeru jako źródło energii, człowiek zużywa tylko ponad 500 mln. ton celulozy rocznie. Celuloza jest polimerem liniowym glukopiranozy, w którym mery połączone są wiązaniami glikozydowymi w pozycji 1 i 4 przy zachowaniu konfiguracji β (rys. 1.):



Rys. 1. Wzór ogólny celulozy.

Stopień polimeryzacji n uzależniony jest od wielu czynników oraz od pochodzenia polimeru, zawiera się w granicach od 50 do ponad 5000. W wypadku celulozy natywnej, właściwości celulozy związane są z trzema poziomami jej struktury cząsteczkowej, nadcząsteczkowej, morfologicznej.

Większość procesów modyfikacji celulozy zachodzi w fazie stałej, stąd też struktura nadcząsteczkowa i morfologiczna

odgrywa w nich istotną rolę. Zdolność do dyfuzji reagentów w strukturę celulozy, jest uwarunkowana wielkością i rodzajem systemu kapilarnego, zawartością i rodzajem fazy o wyższym stopniu uporządkowania, oraz rodzajem i energią wiązań wodorowych typu wewnątrz- i międzycząsteczkowego. Decyduje zarówno o przebiegu reakcji modyfikacji tego polimeru, jak i o właściwościach użytkowych uzyskanych produktów. Wśród wielu parametrów struktury celulozy wpływających w istotny sposób na właściwości użytkowe celulozy i jej modyfikatorów wyróżnić należy m.in.:

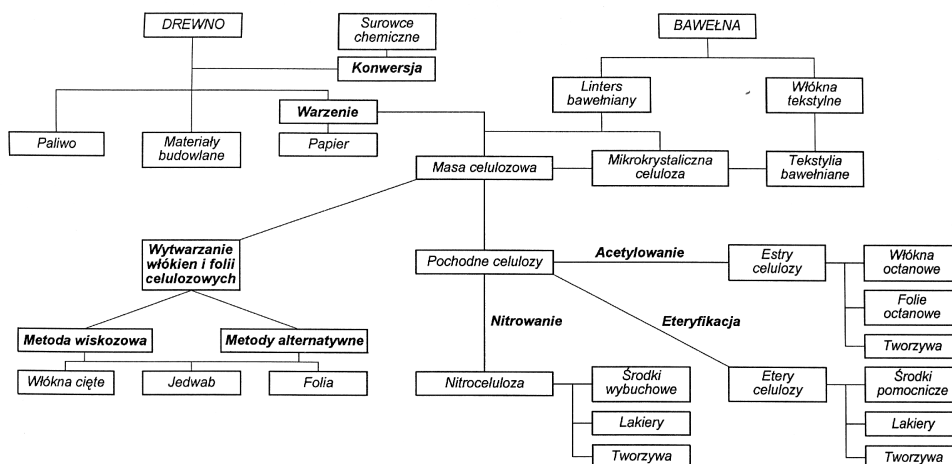
- ✓ średni stopień polimeryzacji, wpływający zwłaszcza na właściwości mechaniczne celulozy i jej modyfikatorów i zdolność celulozy do tworzenia roztworów o właściwościach pozwalających na ich formowanie,
- ✓ rozkład ciężaru cząsteczkowego (polimolekularność), będący istotnym parametrem zarówno użytkowym, jak i przetwórczym, wpływającym m.in. na równomierność innych właściwości celulozy, w tym wytrzymałość mechaniczną,
- ✓ rodzaj struktury krystalicznej i stopnia krystaliczności, oddziałujący na właściwości mechaniczne, termiczne, rozpuszczalność, degradowalność czy reaktywność,
- ✓ wielkość i rodzaj systemu kapilarnego, wpływające decydująco na

zdolność sorpcyjną, wybarwialność czy reaktywność.

Wymienione podstawowe parametry struktury celulozy decydują o jej właściwościach, w tym reaktywności chemicznej. Stąd też modyfikacja celulozy, prowadząca do otrzymywania wielu użytecznych i cennych produktów, jest skomplikowanym procesem, w którym

należy uwzględnić strukturę tego polimeru.

Techniczne wykorzystanie celulozy, wytwarzanej z dwu podstawowych surowców, tj. drewna i włóknistej bawełny, prowadzi do otrzymywania szeregu produktów końcowych (rys. 2.):



Rys. 2. Kierunki zastosowania celulozy.

Celuloza, oprócz zastosowania jako źródło energii, jako materiał budowlany, konstrukcyjny oraz jako papier, jest wykorzystywana przede wszystkim do wytwarzania włókien i folii, w których tworzywem jest celuloza, celuloza regenerowana bądź pochodne celulozy.

Celuloza rodzima jako substancja włóknista jest zbiorem elementarnych fibryl o średnicy 1,5-3,0 nm, i długości 100 nm, oraz ich agregatów mikro- i makrofibrylarnych, tworzących zorientowaną strukturę [1].

W mikrofibrili równolegle ułożone makrocząsteczki tworzą sieć krystaliczną, podzieloną obszarami amorficznymi o mniejszym uporządkowaniu.

Spójność interfibrylarna jest spowo-

dowana wiązaniami wodorowymi pomiędzy blisko położonymi makrocząsteczkami sąsiednich mikrofibril lub też wynika z przechodzenia makrocząsteczek z jednej do drugiej fibryli. Następstwem fibrylarniej budowy celulozy jest występowanie we włóknie licznych mikroporów i pustych przestrzeni inter- i intrafibrylarnych, odgrywających podstawową rolę w procesie sorpcji wody, pęcznienia i barwienia [3]. Aktywność chemiczna wynika z występowania w ogniwie glukozowym trzech grup hydroksylowych, mogących tworzyć wtórne wiązania wodorowe. Energia tych wiązań, rzędu ok. 25 kJ/mol, jest około 100 razy większa od sił Van der Waalsa (ok. 0,15 kJ/mol), ale wielokrotnie mniejsza od energii wiązań kowalencyjnych -O-H (460 kJ/mol) [4].

Grupy hydroksylowe cząsteczki celulozy mogą tworzyć dwa rodzaje wiązań wodorowych: intramolekularne, występujące pomiędzy grupami hydroksylowymi tej samej cząsteczki oraz intermolekularne, występujące pomiędzy położonymi obok siebie makrocząsteczkami [5].

Wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe są główną przyczyną stosunkowo dużej sztywności makrocząsteczki celulozy, wysokiej lepkości jej roztworów oraz tendencji do krystalizacji i tworzenia struktury fibrylarniej. Możliwość tworzenia wtórnych wiązań wodorowych w reakcjach chemicznych celulozy zależy od rzędowości grup hydroksylowych (pierwszorzędowych przy atomie węgla C_6 i drugorzędowych przy atomie węgla C_3 i C_2) oraz budowy elementarnej komórki krystalicznej. Wskutek gęstego upakowania makrocząsteczek podstawieniu ulegają najczęściej drugorzędowe grupy związane z atomem węgla C_3 . W krystalitach mikrofibril, intermolekularne wiązania wodorowe tworzą na tyle zwartą sieć, że możliwość penetracji tych obszarów nawet przez związki o charakterze hydrofilowym jest ograniczona.

Dostępne dla reakcji chemicznych są grupy funkcyjne makrocząsteczek celulozy usytuowane na powierzchni krystalitów oraz w ich mniej zorientowanych obszarach międzykrystalicznych.

Czynnikiem decydującym o reaktywności celulozy jest dostępność powierzchni wewnętrznej. Powierzchnia wewnętrzna suchej celulozy natywnej wynosi zaledwie 15-20 m^2/g , gdyż w tym przypadku obserwuje się dużą gęstość celulozy i tylko powierzchnia mikrofibril jest dostępna dla reakcji chemicznych. Czynniki powodujące pęcznienie celulozy rozluźniają strukturę, zwiększając wielkość dostępnej powierzchni do około 130 m^2/g . Powierzchnia wewnętrzna celulozy natywnej (15-20 m^2/g) wzrasta gwałtownie w czasie roztwarzania w procesie

otrzymywania masy celulozowej i wynosi dla niesuszonej i niebielonej celulozy siarczanowej około 1000 m^2/g [6].

Celem aktywacji celulozy jest zwiększenie dostępności wewnętrznych powierzchni celulozy i poprawa jej reaktywności. Fizyczne i chemiczne metody aktywacji polegają na otwarciu systemu porów, kanalików i przestrzeni międzyfibrilarnych, zmniejszeniu stopnia agregacji fibrylarniej, zmniejszeniu stopnia uporządkowania.

Pęcznienie celulozy w wodzie, rozcieńczonych kwasach i zasadach ogranicza się do rozluźnienia istniejącej struktury wewnętrznej. Reagenty o silnych właściwościach spęczniających, takie jak ług sodowy o stężeniu 5-10%, czy też roztwory chlorku cynku, wnikają do przestrzeni międzyfibrilarnych, zmniejszając gęstość wiązań wodorowych, powodując dezintegrację fibrylarną, wskutek czego wzrasta powierzchnia wewnętrzna i reaktywność celulozy. Ług sodowy o stężeniu merceryzacyjnym (18-19% wag.) nie tylko wnika do przestrzeni międzyfibrilarnych, ale również, wskutek dyfuzji wewnątrzkryształicznej, powoduje zmiany w siatce kryształicznej.

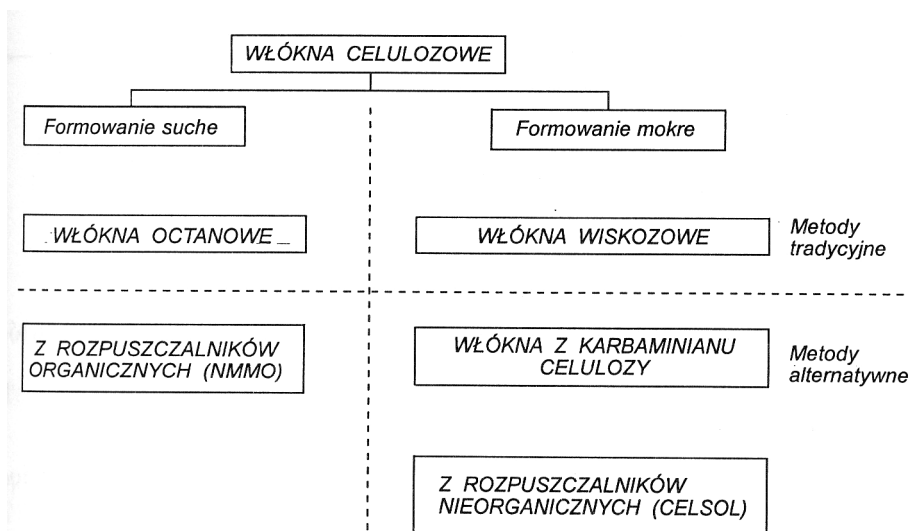
Inne metody aktywacji celulozy polegają na obróbce enzymatycznej, wysokoenergetycznym napromieniowaniu masy celulozowej lub działaniu przegrzanej pary wodnej pod wysokim ciśnieniem.

Wytwarzanie włókien.

Włókna celulozowe są ważnym surowcem dla przemysłu włókienniczego. W roku 1994 wytworzono w świecie ok. 20 mln. ton włókien chemicznych, w tym ok. 2,8 mln. ton (ok.14%) sztucznych włókien celulozowych. Znaczną ich część tj. 90% stanowiły włókna wytwarzane technologią wiskozową. Technologia wiskozowa, mająca już ponad 100 lat, jest rozpowszechniona na świecie, zaś włókna wiskozowe są cennym

surowcem w przemyśle włókienniczym. Wytwarza się je w postaci włókien ciętych, ciągłych oraz włókien technicznych - na kordy do opon samochodowych. Włókna wiskozowe

wytwarzane są dwoma technikami formowania (rys. 3.):



Rys. 3. Techniki formowania włókien celulozowych

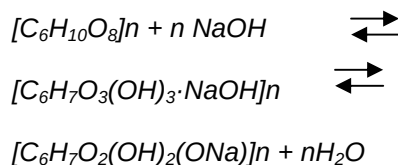
Technologia wiskozowa

Pierwszą czynnością w procesie wiskozowym jest obróbka masy celulozowej ługiem sodowym, zwaną ługowaniem lub merceryzacją. Merceryzacji dokonuje się poprzez zanurzenie masy celulozowej w ługu sodowym o stężeniu 18-19% wag.

Pod działaniem ługu w celulozie zachodzi szereg procesów chemicznych i fizykochemicznych, które polegają głównie na rozluźnieniu wiązań międzycząsteczkowych, niewielkim obniżeniu stopnia polimeryzacji oraz na utworzeniu nowego związku chemicznego – alkalicelulozy. Poza tym przez obróbkę ługiem sodowym z masy celulozowej zostaje usunięta pewna ilość rozpuszczalnych substancji zwanych hemicelulozą (do hemiceluloz zalicza się te frakcje masy celulozowej, których stopień polimeryzacji jest mniejszy od 200, natomiast frakcje celulozy o stopniu polimeryzacji większym od 200

stanowią włóknotwórczy surowiec). Pod wpływem stężonych ługów następuje przemiana celulozy w nowe połączenie - alkalicelulozę, o czym świadczy zmiana rentgenogramu celulozy rodzimej.

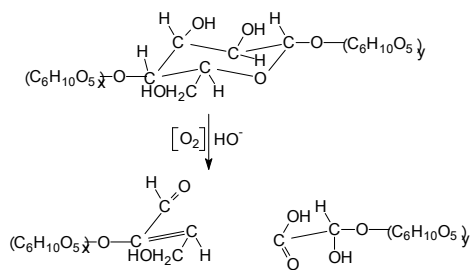
Przyjmuje się, że alkaliceluloza jest związkiem cząsteczkowym celulozy i wodorotlenku sodowego lub też związku o charakterze soli:



Po zakończeniu ługowania należy z alkalicelulozy usunąć nadmiar ługu. Dokonuje się tego poprzez odprasowanie alkalicelulozy. Następną operację, której poddaje się alkalicelulozę jest rozdrabnianie. Ma ono na celu rozwinięcie powierzchni wewnętrznej, co przyspiesza dojrzewanie i ułatwia

reakcję alkalicelulozy z dwusiarczkiem węgla. Rozdrobnioną alkalicelulozę poddaje się dojrzewaniu, którego istota polega na degradacji celulozy. Celem dojrzewania jest doprowadzenie średniego stopnia polimeryzacji celulozy do takiej wartości, aby płyn przędzalniczy (otrzymany z tej celulozy) dał się łatwo przefiltrować i wyprząść.

Reakcje alkalicelulozy z tlenem lub związkami oddającymi tlen mają odmienny charakter niż reakcje podstawienia grup funkcyjnych lub hydrolizy. Różnica polega na tym, że tlen atakuje pierścień glukozowy, powodując rozpad makrocząsteczki na krótsze fragmenty (degradacja). Tlen atakuje makrocząsteczkę celulozy w środowisku alkalicznym. Procesowi utlenienia mogą ulegać wszystkie atomy węgla posiadające grupy wodorotlenowe. Utlenienie zachodzące przy węglu 6 powoduje przemianę tej grupy na grupę karboksylową. Pierścień nie ulega jednak zmianie. Dopiero zaatakowanie atomów węgla w położeniu 2 i 3 prowadzi do rozerwania pierścienia glukozowego, powodując rozpad makrocząsteczki na dwa fragmenty (rys. 4.):

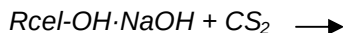


Rys. 4. Schemat reakcji rozerwania pierścienia glukozowego.

gdzie: $x + y = n$ – stopień polimeryzacji celulozy.

Dojrzałą alkalicelulozę poddaje się działaniu dwusiarczku węgla. W wyniku tego działania powstaje celulozoksantogenian so-

dowy, który jest estrem celulozy i kwasu sulfo-tięwglowego. Związek ten jest tylko produktem przejściowym w procesie wiskozowym. Będąc ciałem rozpuszczalnym w rozcieńczonym ługu, umożliwia on przeprowadzenie celulozy do roztworu, z którego formuje się włókna:



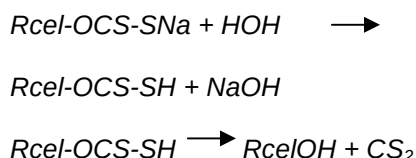
Otrzymany celulozoksantogenian, po rozpuszczeniu w rozcieńczonym ługu tworzy lepłą ciecz - płyn przędzalniczy (wiskoza). Oznaczenie ilości dwusiarczku węgla związanego przez włóknistą alkalicelulozę wykazuje, że nie wszystkie ogniwa glukozowe ulegają siarczkowaniu.

Produkty rozpuszczalne otrzymuje się nawet wówczas, gdy jedna cząsteczka związanego dwusiarczku węgla przypada na trzy ogniwa glukozowe. Stopień podstawienia alkalicelulozy wyraża się liczbą gamma (γ), określającą ilość moli CS_2 związanego ksantogenowo ze 100 molami bezwodnika glukozowego. Dla technicznych ksantatów γ ma wartość około 50. Przy tym stopniu podstawienia ksantogenian celulozy rozpuszcza się w rozcieńczonym ługu sodowym. Ksantogeniany celulozy tak jak inne estry celulozy, są produktami niejednorodnymi zarówno pod względem masy cząsteczkowej, jak również stopnia estryfikacji. Płyn przędzalniczy w procesie wiskozowym powstaje przez rozpuszczenie ksantogenianu celulozy w rozcieńczonym (ok. 4%) ługu sodowym.

Jedną z najbardziej charakterystycznych cech wiskozy jest jej nietrwałość. Rozpuszczony ksantogenian jako główny składnik wiskozy zaczyna rozkładać się natychmiast po utworzeniu, a proces postępuje dalej w wiskozie, wywołując szereg zmian chemicznych i fizykochemicznych

objętych nazwą dojrzewania wiskozy.

Jako sól słabego kwasu i mocnej zasady celulozoksantogenian ulega łatwo hydrolizie:



Procesy chemiczne zachodzące w celulozoksantogenianie podczas dojrzewania wiskozy cechuje stałe obniżanie się ilości siarki związanej z celulozą. Ogólnie przez dojrzałość wiskozy rozumie się jej zdolność do koagulacji pod wpływem elektrolitów.

Procesy fizykochemiczne wiążą się ze zmianą lepkości oraz wzrostem zdolności do koagulacji. Stosowaną najczęściej w praktyce przemysłowej metodą oznaczania stopnia dojrzałości jest umowna metoda Hotteorotha, polegająca na koagulacji wiskozy za pomocą chlorku amonowego.

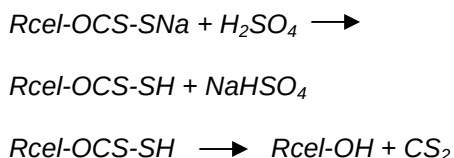
Formowanie włókien wiskozowych jest skomplikowanym procesem obejmującym szereg przemian chemicznych. Stan dyspersji celulozoksantogenianu w wiskozie nie jest jednorodny. Obok indywidualnych makrocząsteczek znajdują się w wiskozie ich skupienia o różnej wielkości i charakterze. W tak urozmaiconym układzie zachodzi proces dojrzewania, który pod względem fizykochemicznym można krótko scharakteryzować jako rozciągniętą w czasie przemianę zolu w żel, natomiast chemicznie jako hydrolizę celulozoksantogenianu, prowadzącą do zregenerowania celulozy. Włókna wiskozowe formuje się metodą wyłącznie metodą z roztworu na mokro. Podczas formowania zachodzą te same zjawiska jak w procesie dojrzewania wiskozy, jednak czas trwania zupełnej przemiany zolu w żel i regeneracji celulozy jest w tym wypadku bardzo krótki i wynosi ułamek sekundy. Warunki formowa-

nia włókien w kwaśnej kąpeli prowadzą do powstania żelu anizotropowego w postaci włókna, w którym elementy struktury są w mniejszym lub większym stopniu zorientowane równolegle do osi włókna. Orientację struktury osiąga się przez deformację (rozciąganie).

W procesie przędzenia przetłacza się wiskożę przez otworki dyszy przędzalniczej (filiery) do kwaśnej kąpeli, w której zachodzą reakcje chemiczne – rozkładu wiskozy oraz fizykochemiczne - wysalania i odwodnienia, czyli koagulacja wiskozy.

Głównymi składnikami kąpeli przędzalniczej są: kwas siarkowy i siarczan sodowy. Oprócz tych dwóch podstawowych składników kąpiel może zawierać jeszcze substancje umożliwiające regulację działania składników podstawowych. Do takich substancji zalicza się przede wszystkim siarczan cynkowy. Kwas siarkowy zubożnia zawarte w wiskozie alkalia oraz powoduje rozkład celulozoksantogenianu. Siarczan sodowy natomiast spełnia rolę czynnika odciągającego wodę ze strumyczka wiskozowego (desolwatacja) oraz wpływa na dysocjację kwasu siarkowego (regulator jonów H^+).

Główną reakcję można przedstawić następująco:



Kwas siarkowy reaguje z wodorotlenkiem sodu oraz powoduje rozkład zawartych w wiskozie związków siarki (Na_2CS_3 ; Na_2S i Na_2S_n).

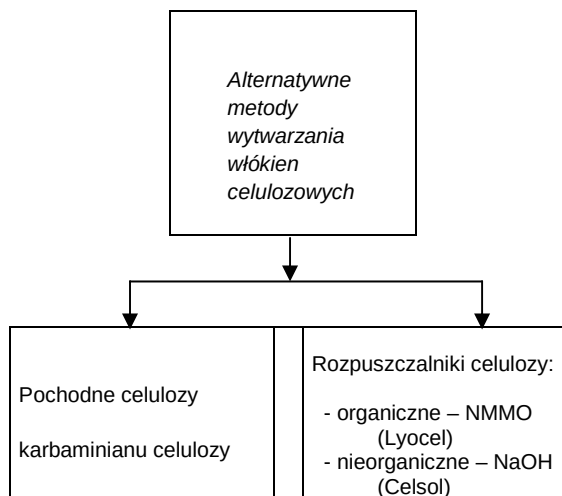
Po zetknięciu się strumyczka wiskozy z kąpielą koagulacyjną powstaje błonka zregenerowanej celulozy otaczająca strumyczek wiskozy. Przez tę błonkę dyfundują do środka strumyczka jony wodorowe oraz inne składniki kąpeli. Ze strumyczka wiskozy

dyfundują w kierunku przeciwnym jony wodorotlenowe, jony sodu, powstające produkty gazowe oraz woda. Dyfuzja ruchliwych jonów wodorowych do wnętrza strumyczka wiskozowego zostaje opóźniona dzięki zużywaniu ich w reakcji zobojętniania jonami wodorotlenowymi dyfundującymi w przeciwnym kierunku. Opóźnia to rozkład ksantogenu znajdującego się w środkowej części strumyczka wiskozowego.

Należy również pamiętać o tym, że duże stężenie soli siarczanowych opóźnia dysocjację kwasu siarkowego, zmniejszając ilość jonów wodorowych w kwaśnej kąpieli i opóźnia w ten sposób rozkład celulozokszantogenu.

Przemysł włókien wiskozowych produkuje włókna ciągłe (jedwab), włókna cięte, włókna modalne (HWM, Polynosic), włókna techniczne (kordy do opon samochodowych).

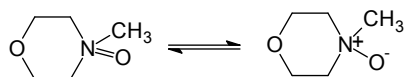
Uciążliwość produkcji włókien wiskozowych dla środowiska, jak i stale rosnące związane z nią koszty, powodują poszukiwanie nowych, alternatywnych w stosunku do technologii wiskozowej, metod wytwarzania włókien celulozowych. Alternatywne metody wytwarzania włókien celulozowych, mające obecnie praktyczne znaczenie pokazano poniżej:



Technologia NMMO

W ostatnich latach ukształtował się w literaturze pogląd, że największe znaczenie techniczne mają takie rozpuszczalniki celulozy, które rozpuszczają ten polimer stosunkowo szybko i mają zdolność tworzenia stężonych roztworów celulozy, tworząc roztwór dwuskładnikowy tj. taki, który składa się z celulozy jako polimeru włóknotwórczego i bezpośredniego rozpuszczalnika.

Takim rozpuszczalnikiem, spełniającym wyżej wymienione wymagania, nietoksycznym i dającym się łatwo regenerować jest N-tlenek-N-metylomorfoliny (NMMO) (rys. 5.):



Rys. 5. Wzór N-tlenku-N-metylomorfoliny.

Brytyjska firma Courtaulds wdrożyła na skalę przemysłową technologię, opartą na zastosowaniu do rozpuszczania celulozy N-tlenku-N-metylomorfoliny.

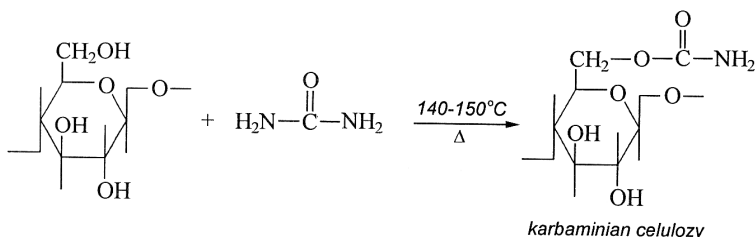
Wybudowany w Mobile (Alabama, USA) zakład produkcyjny wytwarza obecnie ok. 16 tys. ton włókien celulozowych o nazwie handlowej Tencel. Firma Courtaulds wybudowała nową instalację produkcyjną w Coventry (Wielka Brytania) o zdolności produkcyjnej kilkadziesiąt tysięcy ton włókien Tencel na rok. Równocześnie austriacka firma Lenzing A.G. rozpoczęła budowę instalacji produkcyjnej o wydajności około 20 tys. ton włókien o nazwie Lenzing Lyocel, opartą na technologii NMMO. Do przygotowania roztworów przędzalniczych w NMMO używa się przede wszystkim celulozy o stopniu polimeryzacji 600. Z uwagi na stosunkowo wysoką temperaturę rozpuszczania celulozy, wynoszącą 110-130°C i znaczny czas rozpuszczania celulozy, dochodzący nawet do 90 min., może zachodzić degradacja celulozy. Aby uniknąć

zbyt dużej degradacji stosuje się antyutleniacze w ilości 0,01-0,10 % wag. w przeliczeniu na celulozę (Tenox PG – ester propylowy kwasu galusowego).

Formowanie włókien z roztworów o dużym stężeniu odbywa się zazwyczaj w temperaturze 90-110°C przez dysze przędzalnicze o średnicy otworków 0,5-0,6 mm i długości kanalików ok. 3 mm. Utworzone strumyczki roztworu przędzalniczego po wyjściu z dyszy przechodzą przez strefę powietrzną o wysokości 10-18 cm, a następnie wchodzi do wodnej kąpeli koagulacyjnej (NMMO + H₂O), po czym kierowane są do kąpeli wodnej i odbierane na nawój szpulowy.

Wytwarzanie włókien metodą z karbaminianu celulozy

Wytwarzanie włókien z karbaminianu celulozy podjęto około 50 lat temu. Stwierdzono wówczas, że ta pochodna celulozy rozpuszcza się w wodnym roztworze wodorotlenku sodowego tworząc lepkie i błotnotwórcze roztwory. Głównymi surowcami do otrzymywania karbaminianu celulozy jest aktywowana masa celulozowa i mocznik. Metoda otrzymywania karbaminianu celulozy polega na tym, że w czasie ogrzewania surowców w temperaturze rozkładu termicznego mocznika, powstaje kwas izocyjanurowy, który reaguje z celulozą tworząc karbaminian celulozy (rys. 6.):



Rys. 6. Schemat reakcji tworzenia karbaminianu celulozy.

Powstały karbaminian celulozy, jest związkem trwałym, a po oczyszczeniu od produktów ubocznych i wysuszeniu można go dość długo przechowywać lub bezpośrednio stosować do otrzymywania roztworów w 9-10% roztworze wodorotlenku sodowego. W reakcji mocznika z celulożą podstawieniu ulegają grupy wodorotlenowe meru glukozowego głównie w pozycji C₆ oraz w nieznacznym stopniu C₂ i C₃. Karbaminian celulozy o zawartości 1-3% azotu łatwo rozpuszcza się w 7-9% wodnym roztworze wodorotlenku sodowego w temperaturze poniżej 0°C. Do formowania włókien stosuje się roztwory karbaminianu celulozy o stężeniu 5-10% wagowych. Z uwagi na podatność grup karbaminowych na hydrolizę w środowisku

alkalicznym procesy filtracji, odpowietrzania i przechowywania powinny odbywać się w niskich temperaturach. Formowanie włókien z alkalicznego roztworu karbaminianu celulozy przebiega dwuetapowo. W pierwszym etapie następuje koagulacja w kwaśnej kąpeli, najczęściej w roztworze kwasu siarkowego, a następnie w drugiej kąpeli, zawierającej około 4% NaOH, następuje hydroliza karbaminianu celulozy do celulozy zregenerowanej w postaci włókien, w temperaturze 80-90°C.

Nieorganiczne rozpuszczalniki celulozy, otrzymywanie stężonych roztworów włókien.

Nieorganiczne rozpuszczalniki celulozy były przedmiotem najwcześniejszego zainteresowania wielu ośrodków badawczych. Przebadano stosunkowo dużą liczbę rozpuszczalników z grupy kwasów, zasad i soli.

Kwasy nieorganiczne szybko rozpuszczają celulozę, jednak wraz z rozpuszczaniem zachodzi gwałtownie hydroliza, co w praktyce uniemożliwia otrzymanie roztworów celulozy nawet w niskich temperaturach. Najlepszymi rozpuszczalnikami celulozy okazały się stężone roztwory chlorku cynku, rodanku wapnia, a także wodorotlenku sodu.

Bezpośrednie rozpuszczanie celulozy w wodnych roztworach wodorotlenku sodu wydaje się być obiecującym, perspektywicznym sposobem dla przetwarzania celulozy na włókna, folie i inne produkty. Podstawą oryginalnej metody otrzymywania bezpośrednio rozpuszczonej celulozy jest jej biotransformacja. Proces ten opiera się na wykorzystaniu specyficznego działania na celulozę kompleksu enzymów celuloitycznych z grupy *Aspergillus Niger* IBT 90, dzięki któremu następuje, oprócz kontrolowanej degradacji, aktywacja tego naturalnego polimeru. W wyniku biotransformacji następuje istotne osłabienie wiązań II rzędu, zwłaszcza istniejących pomiędzy makrocząsteczkami wiązań wodorowych, prowadzące w rezultacie do otrzymywania produktu całkowicie rozpuszczalnego w wodnym roztworze wodorotlenku sodowego. Do wytwarzania włókien celulozowych, z roztworów w wodorotlenku sodowym tzw. metodą „Celsol” zastosowano degradowalną enzymatycznie celulozę o stopniu polimeryzacji 350-400, a do rozpuszczania stosowano 9% NaOH. Proces rozpuszczania prowadzony jest w tempe-

raturze około 0 °C w czasie wielu godzin. Otrzymany roztwór o stężeniu 5-7% celulozy poddawany jest formowaniu w kwaśnej kąpeli przedziałniczej, zawierającej najczęściej kwas siarkowy w charakterze czynnika koagulacyjnego. Uformowane włókno jest rozciągane kilkakrotnie w kąpeli koagulacyjnej i wodnej kąpeli płuczającej. Otrzymane w ten sposób włókna mają wytrzymałość 20-25 cN/tex, a wydłużenie 12-18%, co wskazuje, że ich parametry fizyko mechaniczne są na poziomie standardowych włókien wiskozowych.

Literatura.

1. A. Boryniec, T. Skwarski, Technologia włókien sztucznych. W.P.L i S. Warszawa 1969. Praca zbiorowa pod redakcją: Z. Florjańczyk, i S. Penczka.
2. Chemia polimerów t. III. Polimery naturalne i polimery o specyficznych właściwościach. Oficyna wydawnicza Politechniki Warszawskiej. 1998.
3. B. Łaszkiewicz. Wytwarzanie włókien celulozowych bez udziału dwusiarczku węgla. Łódź. 1997.
4. G. Włodarski. Włókna chemiczne. Poradnik WNT-Warszawa. 1977.

IW INSTYTUT WŁÓKIENICTWA

Textile Research Institute



Jubileusz 65-lecia Instytutu Włókiennictwa

W dniach **25-27 maja 2010 Instytut Włókiennictwa w Łodzi** obchodził uroczystość swój Jubileusz 65-lecia. Uroczystość ta wpisuje się w ramy obchodów Jubileuszu Łodzi Akademickiej, gdyż założyciel i pierwszy rektor Politechniki Łódzkiej – prof. dr inż. Bohdan Stefanowski był przewodniczącym pierwszej Rady Naukowej Instytutu Włókiennictwa, a sam Instytut był kuźnią kadry naukowej, która dała początek Wydziałowi Włókienniczemu Politechniki Łódzkiej, utworzonemu w 1947 roku.

Prace badawcze inicjowane i wykonywane przez Instytut Włókiennictwa miały bezpośredni wpływ na rozwój i późniejszą transformację przemysłu włókienniczego w Polsce. Od samego początku istnienia IW jego dorobek i kadra są uznawane w kraju i za granicą. Obecność przedstawicieli środowisk naukowych z różnych dyscyplin oraz firm z różnych gałęzi gospodarki, a także władz i administracji państwowej, świadczy o wszechstronnej działalności badawczo-wdrożeniowej IW oraz wartości jego pozycji naukowej.

Ramowy Program Jubileuszu obejmował uroczystość oficjalną w dniu 25 maja 2010 roku w Rąbieniu oraz „IX Międzynarodowe Sympozjum EL-TEX 2010 – Pola elektrostatische i pola elektromagnetyczne – nowe materiały i technologie” w dniach 26-27 maja 2010. Sympozjum EL-TEX jest od wielu lat okazją do prezentacji osiągnięć w dziedzinie technicznych aplikacji wyrobów włókienniczych oraz forum dyskusyjnym dla przedstawicieli nauki z obszarów chemii włókienniczej, telekomunikacji, elektrostatyki, informatyki, medycyny i ochrony pracy.

Uroczystości Jubileuszowe objęte były patronatem honorowym Prezydenta Miasta Łodzi, a także patronatem medialnym TVP Łódź, zaś samo Sympozjum patronatem honorowym Ministra Gospodarki.

W uroczystości Jubileuszu wzięło udział ok. 380 osób - goście oraz pracownicy Instytutu Włókiennictwa. Swoją obecnością zaszczycili nas przedstawiciele instytucji rządowych i administracji centralnej i lokalnej, reprezentanci uczelni i instytutów naukowych z kraju i zagranicy, firm i przedsiębiorstw współpracujących z IW.



Fot. 1. Sala pełna dostojnych gości.

Wszystkich uczestników tej podniosłej uroczystości powitała **dyrektor Instytutu mgr inż. Jolanta Mamenas** i przedstawiła rys historyczny, główne osiągnięcia i scharakteryzowała aktualny obszar działalności Instytutu.



Fot. 2. Powitanie gości przez dyrektor Instytutu Włókiennictwa mgr inż. Jolantę Mamenas.

Jak zawsze przy takich okazjach przywoływane były wspomnienia o ludziach, którzy „zapracowali” na taki jubileusz. Oto cytat z przemówienia inauguracyjnego:

„Sześćdziesiąt pięć lat działalności Instytutu Włókiennictwa musi przywoływać wspomnienia wielu osób pracujących dla jego rozwoju i dorobku. Zarówno pracownicy naukowci: profesorowie, docenci, adiunkci, asystenci, jak i inżynierzy-technicy, pomocnicy, producenci i administracyjni, każdy na

swój sposób wnosił wkład w kształtowanie tożsamości Instytutu, jego rangi naukowej i społecznej. Są wśród nich pracownicy, którzy całą lub większą część kariery zawodowej poświęcili pracy w Instytucie. Należy w tym miejscu wspomnieć o takich postaciach, jak: prof. dr inż. Wacław Ankudowicz - 56 lat pracy, doc. dr inż. Włodzimierz Jędrzejewski - 51 lat, prof. dr hab. inż. Ryszard Józwicki - 51 lat, inż. Stefan Lewandowski - 46 lat, dr inż. Artur Różycki - 43 lata, prof. dr hab. Edward Szucht - 49 lat.

Podwaliny kształtowania kadry naukowej Instytutu sięgają początków jego istnienia. W okresie tym Instytut stał się „kolebką” wybitnych fachowców - naukowców praktyków. Wielu z nich na przełomie lat czterdziestych i pięćdziesiątych rozpoczynało pracę będąc młodymi inżynierami lub studentami, a później pracownikami właśnie w Instytucie Włókiennictwa. Byli to tacy luminarze nauki, jak profesorowie: Marian Malinowski, Stefan Połowiński, Tadeusz Skwarski, Marian Stasiak, Janusz Szosland, Juliusz Zakrzewski, Witold Żurek, którzy odeszli z Instytutu do utworzonego na Politechnice Łódzkiej Wydziału Włókienniczego, ale zawsze byli związani z naszą placówką, służąc swą wiedzą i doświadczeniem.

W pierwszych latach istnienia Instytutu w szeregach pracowników naukowych znaleźli się tak znakomici naukowcy, jak profesorowie: Władysław Bratkowski, Wacław Fabierkiewicz, Aleksander Nowakowski, Aleksy Pietkiewicz.

W kształtowaniu pionu badawczego uczestniczyło wielu pracowników Politechniki Łódzkiej. Profesorowie: Tadeusz Jędryka, Mieczysław Klimek, Józef Meissner, Tadeusz Żyliński w różnych okresach czasu byli dyrektorami Instytutu.”

Natomiast informacja o dorobku Instytutu została przedstawiona liczbach:

*58 obronionych prac doktorskich,
3 obronione prace habilitacyjne,
2 uzyskane tytuły profesora
nadzwyczajnego,
34 powołanych docentów,
3 profesorów kontraktowych .*

Pracownicy Instytutu są autorami 3714 publikacji, wygłosili 1178 referatów uczestnicząc w licznych konferencjach krajowych i zagranicznych.

W okresie 65-letniej działalności Instytut Włókiennictwa uzyskał 379 patentów, w tym 48 zagranicznych .

W latach 1960-1970 przekazano do praktycznego wykorzystania 565 prac, zaś w latach 1971-1990 przekazano 330 prac i podpisano 260 umów wdrożeniowych.

Wartość produkcji wykonanej w zakładach przemysłowych w oparciu o technologie opracowane przez Instytut Włókiennictwa wyniosła:

*w latach 1995 – 2004 - 37 400 tys. zł,
w latach 2005 – 2009 - 95 400 tys. zł."*

Obecny zakres działalności naukowo-badawczej Instytutu Włókiennictwa został ukierunkowany po **1 lipca 2007 r.**, w wyniku konsolidacji 4. jednostek badawczo – rozwojowych działających w obszarze włókiennictwa. Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Gospodarki / Dz. Ustaw Nr 115 poz. 799 z 20. 06. 2007 r. Procesem tym zostały objęte Instytuty:

**Instytut Włókiennictwa,
Instytut Inżynierii Materiałów Włókienniczych,
Instytut Technik i Technologii
Dziewiarskich „Tricotextil”,
Instytut Architektury Tekstyliów.**

Główne obszary działań skonsolidowanej jednostki to:

- zaawansowane technologie materiałowe,
- technologie polimerowe,
- chemia włókiennicza,
- biotechnologia (aplikacja enzymów w procesach włókienniczych),
- mikro- i nanotechnologia włókiennicza,
- ochrona środowiska (zintegrowane metody oczyszczania ścieków powstających w procesach włókienniczych, odzysk i ponowne użycie wody i energii, utylizacja odpadów włókienniczych),
- techniki i technologie włókiennicze (przędzalnicze, tkackie, dziewiarskie i wytwarzania włókna),
- nowe konstrukcje wyrobów włókienniczych,
- metody oceny właściwości wyrobów włókienniczych.

W nowej strukturze organizacyjnej Instytutu funkcjonuje: 5 zakładów naukowych, 6 laboratoriów badawczych, Zakład Certyfikacji, Zakład Produkcji Doświadczalnej oraz służby organizacyjne, finansowe, techniczne i pomocnicze.

W końcowej części swego wystąpienia dyrektor mgr inż. Mamenas wyraziła swe uznanie dla dokonań pracowników na przestrzeni lat działalności Instytutu w słowach:

„Na pewno nie udało się opisać wszystkich badań, prac i zdarzeń, które rzutowały na rozwój Instytutu ani wymienić wszystkich osób, które wiele lat życia zawodowego oddały naszej jednostce. Należy jednak pamiętać, że to pracownicy Instytutu

budowali jego pozycję i to oni byli twórcami jego sukcesów. Nie mniejszą rolę odegrali liczni przyjaciele Instytutu, wśród których było wielu luminarzy nauki polskiej, jak również liczne grono przedsiębiorców.

W tym miejscu pragnę podziękować wszystkim tym, którzy byli związani z Instytutem Włókiennictwa i wspólnie z nami tworzyli jego historię. Zostańcie Państwo z nami na następne 65 lat”.

Dla upamiętnienia dokonań Instytutu Włókiennictwa i ludzi tworzących jego historię przez 65 lat działalności naukowo-badawczej zostały wydane 2. monografie oraz 3 monografie Instytutów: Instytutu Inżynierii Materiałów Włókienniczych, Instytutu Techniki i Technologii Dziewiarskich „Tricotextil” i Instytutu Architektury Tekstyliów, których dorobek zapisał się również trwale na kartach historii przemysłu włókienniczego i nauki polskiej.

W części oficjalnej **Medalami za długoletnią służbę** udekorowano 20. pracowników IW,



Fot. 3. Wyróżnieni pracownicy IW.

które wręczały: Minister Grażyna Henclewska i Wicewojewoda Krystyna Ozga.

Jubileusz był także okazją do przekazania wyrazów uznania dla wyróżniających się pracowników i podziękowania za współpracę wielu instytucjom i firmom. Temu celowi służy **Odznaka 65-lecia IW**, która została wręczona pracownikom i przyjaciołom Instytutu.

W części artystycznej wystąpił zespół Lecha Rus prezentujący melodie i piosenki polskie i rosyjskie. Po koncercie uczestnicy uroczystości wznieśli toast i zaproszeni zostali na poczęstunek.

Opracowanie:

Jolanta Janicka, Katarzyna Grzywacz,
Instytut Włókiennictwa.

Nowoczesne polimeryczne środki bakteriobójcze

Novel polymeric antibacterial compounds

Anna Kwiecień*, Tomasz Górecki

Institut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu

Oddział Zamiejscowy Barwników i Produktów Organicznych

*95-100 Zgierz, ul. Chemików 2/4, * e-mail: aniaaakwiecien@gmail.com*

Streszczenie

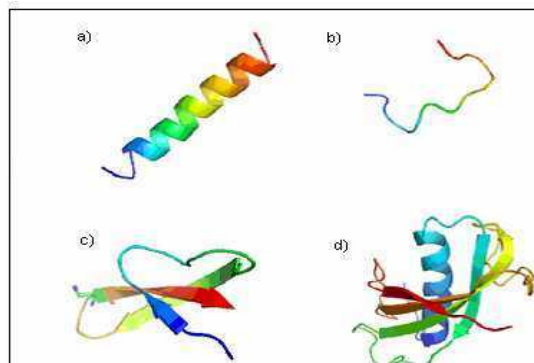
W organizmie człowieka występują naturalne peptydy chroniące przed bakteriami. Po przebadaniu ich budowy i sposobu działania rozpoczęto badania prowadzące do syntezy związków, które mają naśladować te cząsteczki, tj. budowę i działanie tych peptydów. W artykule opisano główne grupy tych substancji oraz przedstawiono sposoby ich badania i zakres wykorzystania.

Abstract

In human body there are natural peptides which role is to protect against bacteria. After testing their structure and mode of action the researches was made to synthesis compound which can mimic natural peptides - their constitution and mode of action. In this article was depicted main group of this compounds. Here is also presented test methods and range of use this substances.

W organizmie człowieka występują naturalne peptydy spełniające rolę ochronną przed szkodliwymi mikroorganizmami. Nazywane są one **HDPs**, czyli **Host Defense Peptides**. HDPs są wytworzonymi w wyniku ewolucji składnikami wewnętrznego systemu odpornościowego [1]. Peptydy antymikrobowe są unikalną i różnorodną grupą cząsteczek. Można je podzielić na grupy w zależności od budowy przestrzennej oraz aminokwasów, z których są zbudowane [2]. Mogą one przyjmować kształt:

- α -helikalny
- wydłużony
- arkusz β
- łączony



Rys.1. Przykładowe struktury peptydów antybakteryjnych [2].

Peptydy antymikrobowe zbudowane są zwykle z 12 do 50 aminokwasów. W swojej budowie zawierają często kationowe cząsteczki pochodzące od algininy, lizyny, histydyny (w środowisku zasadowym); ale często są one również hydrofobowe (>50%) [3].

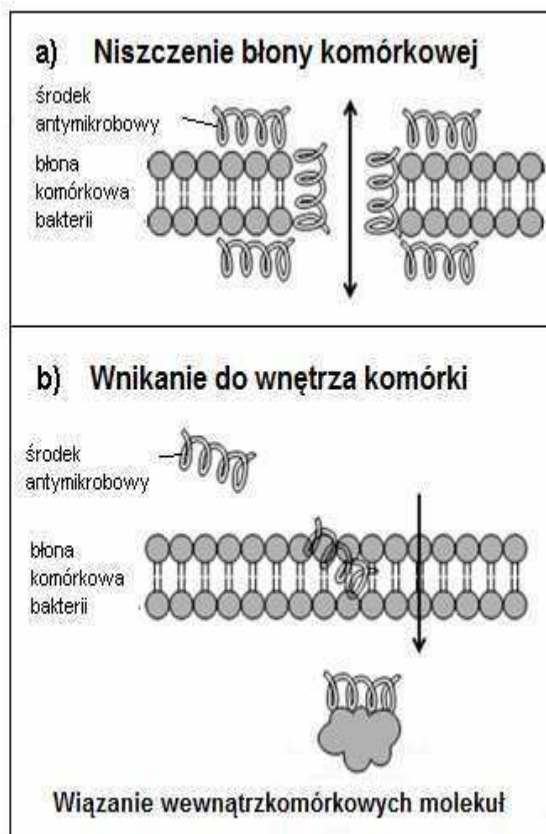
Wiele z tych peptydów ma budowę amfifilową, co oznacza, że zbudowane są z hydrofilowych aminokwasów z jednej strony i hydrofobowych aminokwasów z drugiej strony cząsteczki (rys. 6). Taka budowa pozwala na wnikanie tych związków do błony komórkowej, która stanowi membranę składającą się z dwóch warstw lipidów. Sposób działania antybakteryjnych peptydów jest różny i obejmuje [3]:

- niszczenie membrany,
- ingerowanie w metabolizm,
- zaburzanie prawidłowego działania cytoplazmy komórkowej.

Pierwszy kontakt środka antymikrobowego z komórką bakterii zachodzi za pomocą oddziaływania elektrostatycznego. Większość bakterii ma na powierzchni komórki ładunek ujemny, stąd łatwość ich przyciągania przez środki kationowe. Niszczą one błonę komórkową (Rys. 2a), lub wnikają do wnętrza komórki, gdzie wiążą molekuly istotne dla życia bakterii (Rys. 2b). Znane są trzy mechanizmy niszczenia błon [6]:

- „klepek beczki” (*barrel – stave*) – peptydy α -helikalne tworzą wiązkę w błonie z kanałem w jej centrum, co przypomina beczkę zbudowaną z klepek,
- „pierścieniowy” (*toroidal-pore*) – peptydy przeciwbakteryjne przenikają w dwuwarstwę lipidową błony i powodują, że monowarstwa lipidowa zagina się do wnętrza tworząc szczelinę,
- „dywanowy” (*carpet*) – peptydy kumulują się na powierzchni dwuwarstwy i usuwają stabilizujące błonę jony Ca^{2+} .

Wewnątrzkomórkowy model wiązania polega natomiast na zahamowaniu syntezy ściany komórkowej, zmianie budowy błony cytoplazmatycznej, aktywacji autolizy, zahamowaniu syntezy DNA, RNA i białek, oraz zahamowaniu działania różnych enzymów. Wnikanie środków bakteriobójczych do wnętrza komórki ułatwia ich skład aminokwasowy, amfifilowość, kationowość i rozmiar. Jednak w wielu przypadkach dokładny mechanizm ich działania nie został do końca poznany [2]. Aktywność działania środków bakteriobójczych mierzona jest zazwyczaj jako MIC - *minimum inhibitory concentration*, czyli najmniejsza ilość środka, przy której zahamowany jest rozwój bakterii [3].



Rys. 2. Przykładowe mechanizmy działania środków antymikrobowych.

Metody badania sposobu działania peptydów antybakteryjnych [2]:

- mikroskopowe,
- spektroskopia fluorescencyjna,
- metoda dichroizmu kołowego oraz zorientowanego dichroizmu kołowego
- spektroskopia w podczerwieni (ATR-FTIR)
- magnetyczny rezonans jądrowy (NMR)
- dyfrakcja neutronów
- inne (np. laserowe, termiczne)

Bardzo ważną cechą substancji antymikrobowych mających kontakt z komórkami

organizmu ludzkiego czy zwierzęcego jest selektywność (wybiórczość). Jest to zdolność środka do niszczenia komórek organizmów patogennych bez uszkodzenia komórek ssaków. Selektywność substancji bakteriobójczej wynika z różnic w ich budowie, głównie na poziomie błony komórkowej [2]:

- Cholesterol - w komórkach ssaków spełnia rolę stabilizatora membrany, w komórkach bakterii nie występuje. Jego obecność zmniejsza aktywność antybakteryjnych peptydów.
- różnice ładunku między dwoma warstwami fosfolipidów w błonie komórkowej: potencjał błony w komórce bakterii jest bardziej ujemny niż potencjał błony w komórce ssaków.

Mechanizm selektywności [2]:

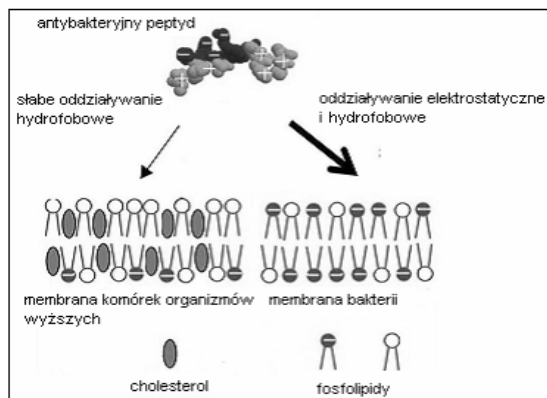
Komórka bakterii zawiera fosfolipidy (np. fosfatydiglicerol i kardiolipina) o dość dużym ładunku ujemnym. Komórka ssaków natomiast nie zawiera fosfolipidów w zewnętrznej warstwie, a obecny w membranie cholesterol wpływa na zmniejszenie jej przepuszczalności, oraz ogranicza ruchliwość molekularną łańcuchów węglowodorowych. Powoduje to większą stabilność i sztywność błony. W związku z różnicami w budowie, a także ładunku elektrostatycznym, cząsteczki peptydu antymikrobowego łączą się w znacznie większym stopniu z komórkami bakterii niż z komórkami ssaków. Selektywność przyjęto mierzyć następująco [3]:

$$S = \frac{HC}{I_{MIC}}$$

gdzie:

HC - *hemolytic concentration* – ilość, przy której 50% czerwonych krwinek ulega hemolizie,

MIC - *minimum inhibitory concentration* - minimalna ilość sprawiająca, że substancja hamuje rozwój bakterii.



Rys. 3. Mechanizm selektywności substancji bakteriobójczych.

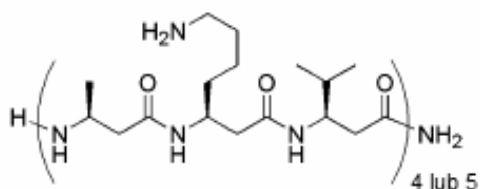
Wzorując się na naturalnych HDPs opracowano środki naśladujące ich działanie. Są to **AMMs, czyli Antimicrobial Macromolecules**. AMMs to związki, których aktywność biobójcza wynika z budowy fizykochemicznej, a także amfifilowości polimeru. Nie jest ona natomiast wynikiem bakteriobójczości cząstek zawartych lub związanych z cząsteczką. AMMs możemy podzielić na [3]:

- związki naśladujące peptydy (PM)
- polimery i oligomery amfifilowe (FA)
- polimery kationowe (KP).

Antybakteryjne związki naśladujące peptydy [3]

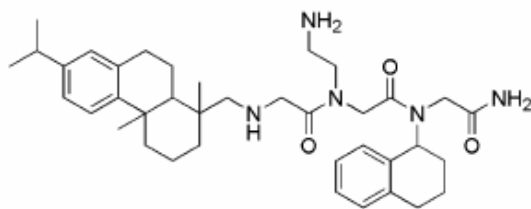
Większość z tych związków to oligomery połączone wiązaniami amidowymi. Środki te naśladują układ przestrzenny i sposób działania naturalnych peptydów antybakteryjnych. Związki te różni od HDPs to, że ich budowa nie jest ograniczona do 20 aminokwasów budulcowych organizmów żywych. Nadaje im to odporność na enzymy degradujące, a więc zwiększa ich stabilność.

- **β -peptydy**: w 1999 r. przebadano pierwsze β -peptydy. Były one wysoce aktywne przeciwko szczepowi *Escherichia coli*, jednak wysoce hemolityczne. Dalsze badania doprowadziły do opracowania analogów, takich jak przedstawiony na rysunku 4. Autor stwierdził, że brak selektywności poprzedniego środka wynikał z nadmiernej hydrofobowości.



Rys. 4. Przykład β -peptydu.

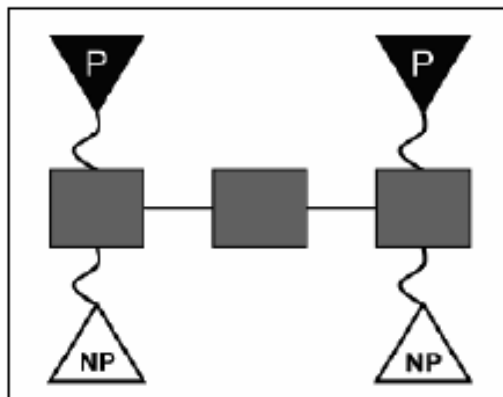
- **Peptoidy**: są to N-podstawione reszty glicyny. Przykładem peptoidu jest mały oligomer, przedstawiony na rysunku 5. Wykazuje on aktywność przeciw szerokiemu spektrum mikroorganizmów. Oddziałuje na membranę bakterii niszcząc ją.



Rys. 5. Przykład peptoidu.

- **Cykliczne peptydy**: zbudowane są z 6 do 8 reszt D (rzadki izomer) lub L (naturalnie występujący izomer) α -aminokwasów. Środki te powodują szybką śmierć komórki bakterii, a także komórek organizmów wyższych poprzez zwiększenie przepuszczalności błony komórkowej, a także niszczenie ujemnego potencjału komórki. Wytworzono pochodne mniej aktywne, które przetestowano na myszach. Otrzymano pozytywne rezultaty, bakterie nie wytwarzają odporności na te środki.

Amfifilowe polimery i oligomery



Rys. 6. Budowa polimeru FA [4].

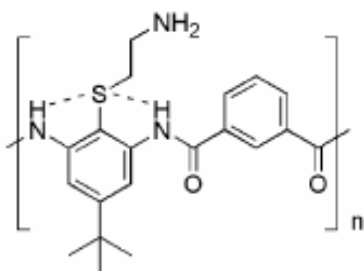
(P – grupy polarne, NP – grupy niepolarne)

Są to związki o wysokiej masie cząsteczkowej. Występują w nich zarówno grupy polarne, jak i niepolarne, które są oddzielone grupami „obojętymi”. Wszystkie grupy polarne zlokalizowane są po jednej stronie łańcucha głównego, natomiast niepolarne po jego drugiej stronie [4].

Polimerom łatwo nadać właściwości antybakteryjne. Wynika to z prostoty ich syntezy oraz możliwości uzyskania szerokiego przedziału mas. Pierwsze AMMs tego typu były całkowicie sterylnymi materiałami użytymi przez obróbkę polimeru lub mieszanie różnych syntetycznych polimerów [3].

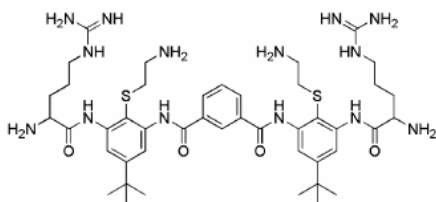
Środki te mają silne właściwości biobójcze oraz charakteryzują się wysoką selektywnością.

- **Oligomery aryloamidowe i analogi** - pierwsze związki amfifilowe. Wykorzystują one wiązanie wodorowe, aby wytworzyć ścisły szkielet.



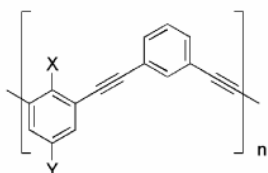
Rys. 7. Wzór ogólny oligomerów aryloamidowych.

Badania tego środka wykazały obiecującą aktywność przeciwko szerokiej gamie bakterii, ujawniły jednakże skłonność do hemolizy w pobliżu MIC, a więc niewielką selektywność. Kolejne próby wytworzenia związków amfifilowych doprowadziły do syntezy selektywnych substancji, takich jak przedstawiona na rysunku 8.

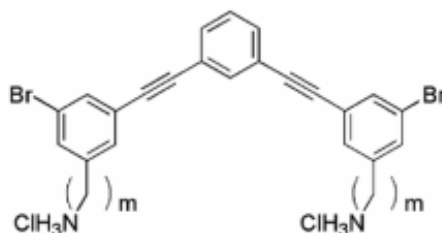


Rys. 8. Przykład selektywnego aryloamidu.

- **Fenyleneetyleny**: związki te są niezwykle aktywne wobec szerokiej palety mikroorganizmów, w tym także szczepów odpornych na antybiotyki. Nie są one toksyczne dla czerwonych krwinek, fibroblastów oraz komórek wątroby.



Rys. 9. Wzór ogólny fenyleneetyleny.



Rys. 9. Przykładowy wzór fenyleneetyleny.

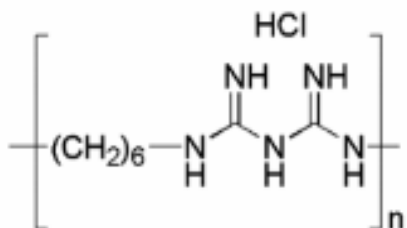
- **Polinorbornany**: podczas gdy selektywne aryloamidy i fenyleneetyleny są związkami o niskiej masie cząsteczkowej (<3000 g/mol), efektywne i selektywne polinorbornany można wytwarzać w szerokim przedziale mas (1600 - 25 000 g/mol). Ciekawostką w tych polimerach jest także fakt, że obie grupy (niepolarna i obdarzona ładunkiem) znajdują się w każdym merze polimeru, więc jest on amfifilowy już na poziomie monomeru.

- **Polimetakrylany**: powstają w trakcie polimeryzacji rodnikowej metakrylanu N-(tert-butoksykarbonylo) aminoetylu i metakrylanu butylu, przy różnych stosunkach substratów. Badania wykazały, że charakteryzują się one wysoką bakteriobójczością i selektywnością.

Kationowe środki bakteriobójcze [3]

Są to polimery zawierające kationowe grupy funkcjonalne, takie jak: biguanidyna, czwartorzędowe sole amoniowe, czwartorzędowe sole pirymidynowe lub sole fosfonowe.

- **Polimery zawierające biguanidynę**: poli-hexametylenobiguanidyna (PHMB)



Rys. 10. Przykład PHMB.

Jest to szeroko stosowana substancja bakteriobójcza, a także antygrzybiczna. W tych środkach aktywność rośnie wraz ze wzrostem długości łańcucha. Środek oddziałuje na komórkę i niszczy jej membranę cytoplazmatyczną.

- **Oligoguanidyny:** produkty polikondensacji soli guanidyny i diamin. W czasie syntezy powstają złożone liniowe i cykliczne oligoguanidyny o masie od 540 do 1250 g/mol. Podniesienie masy molowej powyżej 800g/mol skutkuje dobrą, a nawet bardzo dobrą aktywnością. Natomiast mniejsza masa molowa, czy użycie krótszych łańcuchów diaminowych lub soli karboksylowych guanidyny wpływa na zmniejszenie aktywności.

- **Polimery zawierające czwartorzędowe sole amoniowe lub czwartorzędowe pirymidyny:** popularny sposób nadawania bakteriobójczości, szczególnie dla polimetakrylanów i polistyrenów. Przebadano te polimery i stwierdzono, że zwiększenie ilości węgla z 6 do 8 w łańcuchu alkilowym zwiększa aktywność bakteriobójczą.

Metody wytwarzania biomateriałów [3]:

- **Modyfikacja powierzchni:** nanoszenie odpowiedniego środka na powierzchnię wyrobu i wiązanie go poprzez wiązania kowalencyjne (modyfikacja szkła czwartorzędowymi

solami amoniowymi, nanoszenie antybakteryjnego polimeru PVP na powierzchnię PA, HDPE, LDPE, PP itp.).

- **Mieszanie polimerów:** antybakteryjnego ze standardowym (np. mieszanie LDPE z antybakteryjnym poli[metakrylanem (2-tertbutyloaminoetylu)] (TBAM)). Metody badania próbek z naniesionymi AMMs użyte w badaniach wykonanych przez [3]:

- **Klibanov'a:** spryskiwanie próbek roztworem zawierającym komórki bakterii, które symuluje osadzanie się bakterii z powietrza. Po 2 min. suszenia próbki umieszcza się na szalce Petriego i zostawia do następnego dnia w temperaturze 37°C. Miarą bakteriobójczości jest liczba wyhodowanych kolonii bakterii.
- **Matyjaszewskiego:** kawałki papieru o wymiarach 2,5×2 cm z naniesionym środkiem są wytrząsane w roztworze zawierającym komórki bakterii przez 1 godzinę w temperaturze 37°C. Próbkę wyjmuję się i umieszcza na płycie z agarem w temperaturze 37°C do następnego dnia. Oblicza się liczbę wyhodowanych kolonii bakterii.
- **Kern'a (JIS Z 2801:2000):** badanie materiałów polimerowych. Roztwór komórek bakterii umieszczony jest w naczyniu, polimer natomiast kształtowany jest w formie tego naczynia. Umieszcza się go nad powierzchnią roztworu tak, aby powierzchnie się stykały. Całość przykrywa sterylnym przykryciem i utrzymuje w warunkach odpowiedniej wilgotności i temperatury (37°C) przez 24 godziny. Liczbę komórek bakterii oblicza się po umieszczeniu na pożywce z agarem

i wyraża w jednostkach tworzących kolonię.

AMMs są przykładem syntetycznych polimerów z aktywnością biochemiczną naśladującą naturalne białka. Dają one olbrzymią szansę dla naukowców z wielu dziedzin, takich jak np.: chemia polimerów, biologia, medycyna. Mogą być wykorzystywane jako składniki preparatów dezynfekcyjnych, modyfikatory materiałów włókienniczych i tworzyw sztucznych. Preparaty dezynfekcyjne zawierające AMMs stosowane są do odkażania pomieszczeń, basenów, oraz oczek wodnych. Zaletą tego rozwiązania jest brak zapachu, w odróżnieniu od popularnych preparatów na bazie chloru. Modyfikacja materiałów włókienniczych daje możliwość produkcji odzieży bakteriobójczej np. dla personelu medycznego i sportowców, a modyfikacja polimerów umożliwi wyrób opakowań do żywności, które przedłużałyby trwałość produktów. AMMs stanowią także nowoczesną, bardzo obiecującą alternatywę dla aktualnie stosowanych antybiotyków. Bakterie nie wytwarzają na nie odporności, a środki te charakteryzują się szerokim spektrum i krótkim czasem działania.

Literatura

1. Nijnik A., Hancock R. Host defence peptides: antimicrobial and immunomodulatory activity and potential applications for tackling antibiotic-resistant infections. *Emerging Health Threats Journal*. 2009, 2:e1
2. http://en.wikipedia.org/wiki/Antimicrobial_peptides
3. Gabriel G. J. i in.: Infectious Disease: Connecting Innate Immunity to Biocidal Polymers. *Materials Science and Engineering: R: Reports*; 2007, 57 (1-6), 28-64
4. Arnt L. i in. Membrane Activity of Biomimetic Facially Amphiphilic Antibiotics. *Journal of Physical Chemistry B*. 2006, 110, 3527-3532
5. Yeaman M. R., Yount N.Y. Mechanisms of Antimicrobial Peptide Action and Resistance. *Pharmacological Reviews*. 2003, 55 (1), 27-55
6. Smolarczyk R. i in. Peptydy – nowa klasa leków przeciwnowotworowych. *Postępy higieny i medycyny doświadczalnej*. 2009, 63, 360-368.

Mgr inż. Tomasz Górecki – w 2008 roku obronił dyplom w Instytucie Technologii Polimerów i Barwników na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej. Obecnie pracuje w Instytucie Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu, Oddział Zamiejscowy Barwników i Produktów Organicznych w Zgierzu. W Zakładzie Syntezy i Aplikacji zajmuje się syntezą barwników oraz półproduktów dla przemysłu włókienniczego i przetwórstwa polimerów.

Mgr inż. Anna Kwiecień – ukończyła w 2008 roku studia na Wydziale Inżynierii i Marketingu Tekstyliów Politechniki Łódzkiej. Obecnie pracuje w Instytucie Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu, Oddział Zamiejscowy Barwników i Produktów Organicznych w Zgierzu. W Zakładzie Syntezy i Aplikacji specjalizuje się w aplikacji barwników i środków specjalnego zastosowania na włókno, oraz badaniem właściwości wyrobów włókienniczych z naniesionymi w/w środkami.

Przedruk artykułu za zgodą redakcji i autorów z czasopisma „Barwniki. Środki Pomocnicze” Nr 1/ 2010 r.

CHEMIK POLSKI

CZASOPISMO

POŚWIĘCONE WSZYSTKIM GAŁĘZIOM CHEMII
TEORETYCZNEJ i STOSOWANEJ

Nr 12, str. 272-275; Nr 13, str. 293-297; Nr 14-16, str. 327-330; rok 1910

Z historii kolorystyki.

Przez H. Drozdowskiego.

Piękność i różnorodność barw, które przyroda ozdabia swoje twory, muszą wywierać miłe wrażenie nawet na najniekulturalniejszego człowieka i to prawdopodobnie należy uważać za pierwszą pobudkę do naśladownictwa tych barwnych obrazów przyrody, które w następstwie stało się bez wątpienia podstawą powstania sztuki farbiarskiej.

Historia farbowania sięga najdalszych czasów i gdy dziś mamy farbowane materje jak najtańsze, niegdyś były one zaliczane do najdroższych i najwspanialszych upiększeń.

Od niepamiętnych czasów zajmują się Chin-
czycy, Indusowie, Persowie, Egipcjanie i Syryjczycy tą sztuką i w księgach Mojżeszowych spotykamy częste wzmianki o materjach niebieskich, purpurowych i szkarłatnych, które 1500 lat przed Narodzeniem Chrystusa były farbowane przez Egipcjan¹⁾.

Przedewszystkiem zaczęto odróżniać duchowieństwo od reszty obywateli; w ten sposób powstały różne stany i dostojności. Ażeby takowe i zewnętrznie można było odróżnić, zaprowadzono osobne znaki i symbole dla świętych, wesołych i smutnych. Zda-
wało się ludzkości, że najwięcej odpowiednimi będą barwy i ztąd pochodzi ta różnica barw

w odzieży już w starożytności - dla wodzów, sędziów, duchowieństwa i t. d. Plutarch opowiada, że odzienie Izydy było różnobarwne, a Osirisa - barwy błyszczącej. Junona, Wenus i Proserpina opisywane są przez dawnych autorów zawsze jako odziane w purpurę. W pierwszej księdze Mojżeszowej rozdz. 37 powiedziane jest, że Jakób lubił Józefa więcej, niż wszystkie inne swe dzieci i kazał mu zrobić odzienie farbowane. To odznaczenie wywołało nienawiść jego braci ku niemu, wskutek czego był sprzedany przez nich i odprowadzony do Egiptu. Najstarszą farbą, którą posiadamy jako zabytek starożytnych pamiątek przechowanych do naszych czasów, jest purpura. Według Gogneta odkrycie purpury należy się Tyryjczykowi Herkulesowi, który wręczył rezultaty swej pracy królowi - Fenicyan. Król był tak zachwycony, że postanowił używać purpury tylko jako nadzwyczajne upiększenie królewskie. Niektórzy uczeni twierdzą, że wynalazku purpury dokonano za panowania króla Tyrów - Feniksa X syna Agenorsa i brata Kadmusa, który w 1519 r. przed Narodzeniem Chrystusa przyszedł do Grecji. Inni znowu mówią, że wynalazek ten miał miejsce za czasów królowania Minosa na Krecie, t. j. około 1439 r. przed Narodzeniem Chrystusa²⁾. Według innej tradycji odkrycie purpury należy się

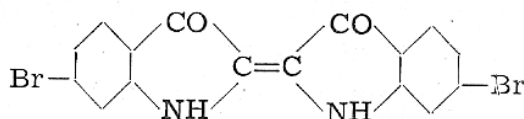
fenicyaninowi Melkartowi, który zwrócił uwagę na własności barwne ślimaków, rozgryzionych na brzegu morza przez psa. Wynalazek zatem farbowania purpurowego przyznają Fenicyanom, do których należeli i Tyryjczycy, uchodzącym za najlepszych farbiarzy. Jakiego sposobu farbowania używali w starożytności dokładnie nie jest wiadomem, lecz po większej części zgadza się z podaniem, że używano soku ślimaków (mięczaków), nazywanych przez Hebrajczyków - argaman, a przez Rzymian - purpurą. Według pergaminów i szczątków materii, które nam się dostały z dawnych czasów, widzimy bardzo różniące się odcienia, bo od czarno-fioletowego do jasnoniebieskiego. Farbowanie odbywało się u Fenicyan w ten sposób, że po zabiciu ślimaków krajano takowe na kawałki, nasypywano solą i wrzucano do gorącego kotła; przytem wydzieliał się sok koloru niebieskiego, żółtego lub czerwonego; mięsne części ślimaków wyławiano i w gorącej pozostałej cieczy farbowano. Barwa wywoływana była dopiero na słońcu, raczej na powietrzu przez utlenienie. Pliniusz twierdzi, że sok pierwotny jest koloru zielonego i z tego można sądzić, że najwidoczniej ma się do czynienia z kąpielą farbiarską podobną do indygowej. Barwnik zawarty w soku ślimaków jest prawdopodobnie w stanie zredukowanym, jako leuko-połączenie. To objaśnienie potwierdza się jeszcze i przez tę okoliczność, że z soku ślimaków, znajdujących na wybrzeżu morza, otrzymywano indygo w proszku³⁾.

Sok ślimaków był również wyparowywany do suchości. Czy zaś ten suchy proszek był stosowany przez proste rozpuszczenie w wodzie - jest wątpliwe, bo znajdujemy również wskazówki, że dodawano do kąpeli miodu (środek redukujący), przez co otrzymywano znacznie lepszą barwę.

Starożytna purpura nie była zatem koloru czerwonego, lecz odpowiadała całej

skali kolorów od niebieskawego do ciemnofioletowo-czerwonego; w naszym obecnym pojęciu czysto czerwonego koloru starożytne ludy wcale nie znały.

P. Friedländer⁴⁾ po dokonaniu wynalazku tioindygoczerwonej przypuszczał, że starożytna purpura była czemś podobnem i otrzymawszy od stacyi zoologicznej w Trieście 11000 *Murex braudaris*, wydobyl ze soku tych ślimaków barwnik, niezawierający, S, Cl i J, lecz zawierający N i Br. Po zanalizowaniu tego produktu okazało się, że jest to związek dwubromopochodny indygotyny lub indirubiny. Dalsze badania doprowadziły do wniosku, że jest to produkt bromopochodny indygowy symetryczny; stwierdzono jego tożsamość z dwubromoindygiem następującej budowy:



i spektralna analiza potwierdziła to mniemanie.

Z początku farbowano purpurą tylko wełnę, lecz za czasów Aleksandra Wielkiego wiedziano już jak farbować i len⁵⁾, a później, kiedy jedwab chiński dostał się do Rzymian, poczęto takowy również farbować purpurą. Ponieważ purpurowe ślimaki musiały być użyte zaraz po złowieniu ich, farbiarnie te znajdowały się po większej części na wybrzeżach morza, chociaż spotyka się takowe i wewnątrz kraju. Farbiarnie te prawdopodobnie używały produktu suchego, jak wspomniano już wyżej.

Oprócz purpury, według Pliniusza, znanymi były ludom starożytnymi inne farby. Gallowie np. wiedzieli jakim sposobem purpurę i inne barwy wydobywać z różnych traw, jednakże nie znali sposobu ich utrwa-

lania. Pliniusz podaje, że kobiety przy pewnych ceremoniach religijnych, nacierały całe swe ciało trawą „*glastrum plantagini simile*” i występowały nagie, tylko tym farbowaniem przystrojone. Trawa ta była prawdopodobnie nie czem innym, jak wajdem. Ten sam Pliniusz, w swej „*Historia naturalis*” mówi o rzadkiem malowaniu tkanin w Egipcie ⁶⁾: „W Egipcie malują również i ubranie w nadzwyczajny sposób pociągając białe towary po foluszu nie farbami lecz środkami wsiąkającymi w takowe, po czym niema jeszcze barwy na tkaninie; towar ten następnie jest zanurzony w kocioł, zawierający gotujący się barwnik i po jednym momencie farbowania, wyciągnięty. Dziwnem jest - pomimo że w kotle znajduje się tylko jedna farba, na tkaninie otrzymuje się różne, stosownie do własności zastosowanych środków i barwa ta nie może być wyprana; w ten sposób w kotle maluje się w czasie gotowania. Tak gotowane ubrania są w noszeniu trwalsze, niż nie gotowane”.

Jest to dowodem, że już wtedy miało zupełnie dobre pojęcie o zastosowaniu różnych zapraw. Pliniusz prawdopodobnie sam nie znał dokładnie charakteru środków stosowanych, gdyż nie działały one ani jako wsiąkające farbę, w tłomaczeniu na niemiecki przez Osiandera i Schwaba, lub gryzące, jak to w tłomaczeniu, na francuski Ajassau de Grandsagne mówi, lecz wprost przez swoją ścisłość farbę oddalały, t. j. rezerwowały. Jest to pytanie, czy Pliniusz widział wykonywanie tego rodzaju farbowania przez Egipcyan, czy też wiadomości swe zawdzięcza jakiemuś dziełu jednego z wielu pisarzy, z których czerpał wiedzę do swojej *Historii, naturalnej*. Że jego podania są wiarogodne dowodzi to, że te same sposoby techniczne używane są od setek lat w Indyach, na Jawie i t. d. i że dostarczone ostatnimi czasy starożytne materye z Egiptu mogły otrzymać swe barwy

i rysunki tylko sposobem farbowania opisanym przez Pliniusza. Ten sam sposób farbowania potwierdzają okazy znalezione w VI stuleciu, przedstawiające niebieskie lniańskie płótno z białymi figurami, ornamentami lub rysunkami. Białe płótno malowano bezbarwnym, odtrącającym farbę płynem; następnie zanurzano materyał na krótki moment do kotła, zawierającego gotujący się roztwór farby. Miejsca malowane bezbarwnym płynem zostały bezbarwne, a niemalowane - były zabarwione. Ten bezbarwny płyn był prawdopodobnie woskiem, jak to dowodzą druki XVII i XVIII stulecia, a także i Batiki z Jawy. Potwierdzeniem tego faktu są malowania egipskie i sposób opisany przez Pliniusza. Przy gotowaniu topi się wosk, nadając materyałowi te dobre własności, które Pliniusz, w końcu sposobu, opisanego przez siebie tak chwali: że tkanina po tej operacyi jest nie tylko farbowana, lecz i wygotowana i przez roztopiony wosk do tego stopnia nasyconą, można powiedzieć apreturowaną, że robi się trwalszą, niż przedtem. W rzeczywistości materyał znaleziony w grobie Ś.-go Cezariusza z Arles, biskupa zmarłego w 543 r. i opatrzonego oznakami odpowiedniami swej godności, jest niebieską lniańską, tkaniną z białymi kółkami, która przez nasycenie woskiem zachowała swój połysk i trwałość aż do teraźniejszych czasów. Barwa i rysunek są dowodem pochodzenia materyału z VI stulecia. Starożytna purpura nie była niczem innym, jak niebieską indygową z odcieniami czerwonymi, jak to już wspomniano wyżej, nic więc dziwnego, że Aleksander Wielki znalazł w Suzie dobrze zachowane dwóchsetletnie szaty; mogły one naturalnie bez dostępu światła przez tak długi czas zachować swoje barwy. Według Plutarcha między różnymi zjednoczeniami i cechami urządzonemi przez Numę w Rzymie był także i cech farbiarski

(Collegium tinctorum), który początkowo prawdopodobnie tylko z farbiarzy purpurą się składał; później jednakże podniosła się sztuka farbiarska i Rzymianie mieli już dostateczną ilość barw, które zaczęto rozdzielać na farby ogólne (principales) i szczególne (minus principales) stosowane do osoby, przez którą noszone, tak np. kolor szkarłatny był symbolem dostojności książęcej lub duchownej; żółty kolor był używany wyłącznie przez rodzaj żeński - na woal ślubny dla panny młodej.

Według doniesień Herodota, narody żyjące nad brzegiem morza Kaspijskiego malowały różne figury, obrazy, zwierzęta, kwiaty i t.p. na płótnach za pomocą liści drzew, które moczone przedtem w wodzie.

U Hindusów i Chińczyków sztuka farbowania jest również odwiecznie znana i Hindusi posiadają jeszcze i teraz niektóre barwy odznaczające się tak nadzwyczajnym połyskiem i trwałością, że niełatwo takowe naśladować. Jeżeli pomyśleć jaką kulturę miały w tych dawnych czasach Indye i że ta kultura przez tysiące lat pozostawała na tym samym poziomie, to trzeba przypuszczać, że długi czas przed Aleksandrem Wielkim sztuka kolorowania w tem kraju była znana.

Bankroft podaje, że w Indyach używano pędzla i rysowanych patronów do barwienia materyi, to samo potwierdza Parkers⁷⁾. Podania historyczne twierdzą, że w Chinach używano jakichś modeli do drukowania w czasach, gdy w Europie nie myślano jeszcze o drukowaniu. Hongti, jeden z dawnych władców Chin nosił pierwszy okrycie niebieskie koloru nieba i żółte - koloru ziemi. Dla odróżnienia ludności według stanu i bogactwa w swoim kraju, kazał ubierać ich w różne kolory.

Persowie również znali sztukę farbowania i malowania rysunków na tkaninach. Według starszych tradycji nazywają w Persyi farbiarnię - Warsztatem Chrystusowym z tego powodu, iż wierzą, że Chrystus był farbiarzem. Według opowiadań Sikego Chrystus wstąpił jako uczeń do farbiarza, który kazał mu farbować towar na różne kolory. Chrystus włożył ten wszystek towar razem do kotła i gdy przestraszony farbiarz wyciągnął ten towar z kotła, ujrzał, że każdy kawałek miał właściwą pożądaną barwę. Jest to dowodem, że w tych czasach były już znane zaprawy. Według Clavigero ludność Meksyku wyrabiała bawełniane materye bardzo cienkie, często upiękzone różnemi farbami i obrazkami. Pomiędzy podarunkami, posłaniami przez Ferd. Corteza Karolowi V-mu znajdowały się różne bawełniane wyroby, płaszcze, dywany i t. p. wyróżniające się pięknnością barw, otrzymanych przez Meksykanów za pomocą indyga i koszenili.

Według Tacyta kobiety niemieckie znały sposób farbowania swej własnej odzieży lnianej na kolor purpurowy i chociaż niektórzy twierdzą, że farbowanie to było zanurzaniem odzieży w krew ludzką lub zwierzęcą, to uznać tego za wiarogodne nie można, ponieważ za pomocą, krwi nie otrzymują ani przyjemnego, ani trwałego odcienia, a prawdopodobnie Niemcy zasięgali swych wiadomości u Gallów, z którymi byli tak ściśle połączeni.

W V-ym stuleciu sztuka farbiarska zginęła na zachodzie i uprawianą była tylko na wschodzie. Tutaj jednak nie zwracano uwagi na wynalazki i ulepszenia sztuki farbiarskiej i zadawano się jedynie barwami już znanymi. Z tej przyczyny Saraceni i Grecy byli długi czas jedynymi posiadaczami sztuki farbiarskiej i zasilali zachód swoimi purpurowymi wyrobami, dopóki nie zmienił się gust i nie zaczęto dawać pierwszeństwa barwie

szkarłatnej, przez co w XII stuleciu purpura wschodnia poszła w zupełne zapomnienie i z tego czasu zaczynają być wiadome ślady nowych, przedtem nieznanych materiałów farbiarskich.

Ze starej kultury narodów znajdujemy jedynie tylko u chińczyków rzeczywistą literaturę technologiczną, z którą zapoznaliśmy się dopiero w ostatnich czasach i można przypuszczać, że zagłębiwszy się w te literackie skarby Chin, znaleźlibyśmy wiele objaśnień, tyjących się dawnego przemysłu włóknistego, ponieważ i to co nam z tego źródła jest teraz znane, jest bardzo ciekawe. Japonia posiada wprawdzie młodszą, lecz znacznie szerszą literaturę technologiczną.

Z odkryciem Ameryki (1492 r.) poznano w Europie kampsz, czerwone drzewo, quercytron i inne, które znacznie podniosły farbiarstwo, to też w 1540 r. ukazało się już pierwsze dzieło o farbiarstwie przez Giovani Ventura Rosetti, wzbudzające wielkie zainteresowanie w całej Europie. W początkach XVI stulecia holenderski alchemik Korneliusz Dreblel z Alkmar zastosował po raz pierwszy sól cynową do otrzymania szkarłatów z koszenili; otrzymane barwy rzeczywiście żywością i pięknnością swoich odcieni przewyższały dotychczasowe. W kilka lat później niejaki Gilles Gobelin farbował w Paryżu na kolor, znany przez długie lata jako „szkarłat Gobelinowy”. W 1743 r. niejaki Keppler urządził farbiarnię w Bow (Anglia), otrzymując ten sam kolor i nazywając go „Bow-kolor”.

Do Francji choć przeniknęły różne sposoby farbowania, niestety nie znalazły wielkiego poparcia i dopiero Colbert, minister Ludwika XIV, który interesował się specjalnie przemysłem włóknistym, wydał prawo, regulujące stosunki farbiarskie²). Colbert

nakazał zbadać urządzenia i błędy francuskich farbiarni niejakiemu Albo, który po dokonaniu swej pracy napisał referat, opublikowany w 1669 r. i wydrukowany w 1672 r. Nie poprzestano jednak na tem i wyznaczono specjalnych komisarzy, mających obowiązek śledzenia za wykonaniem różnych sposobów farbowania. Oprócz tego powierzono jednemu z członków akademii paryskiej zajęcie się wypracowaniem nowych sposobów i ulepszeń zastosowania barwników. Dokonane wynalazki były dawane do wiadomości i wypróbowania farbiarzom, wskutek czego powstały różne dzieła sztuki farbiarskiej francuskich uczonych, jak Du Faya w 1737 r., Hellota w 1750 r., Macquera w 1763 r. i Bertholletta w 1791 i 1804 r. Przy pomocy Du Faya prawo Colberta (raczej instrukcje) było ulepszone. Jest to dokument dla historii farbiarstwa wielce interesujący, dziś wydaje on się nam bardzo prostym, lecz przyznać trzeba, że oparty jest na doświadczeniach praktycznych i obejmuje wszystkie materiały farbiarskie, jakie były w tym czasie w użyciu⁸); tak np. dla trwałych i pięknych kolorów były uznane: waid, sumak, marzanna, koszenilla, kermes, kurkuma i indygo. Dla nietrwałych kolorów, zatem gorszych farbowań, można było stosować drzewo brazylijskie, kampszowe, żółte, lakmus, orlean, orseille, dziki szafran.

Znacznym postępem była zamiana zielonego koloru, otrzymywanego ze soli miedzi, żółtymi barwnikami, nafarbowywanymi na niebieskiej indygowej.

Uczeni XVIII stulecia przez różne swe prace starali się objaśnić sztukę farbiarstwa - wszystkie te prace były oparte na spostrzeżeniach, zawartych w prawodawstwie farbiarskiem, ogłoszonym przez Colberta i dopiero Macquer⁹) dał początek drukarstwu, wyjaśniając znaczenie bejcowania i rozróżniania barwników co do ich jakości. Potem

zjawiały się rozmaite prace i artykuły teoretycznej wartości, nieposiadające żadnego praktycznego znaczenia dla farbiarstwa i po większej części pozostały na poziomie uprzednim. Do poważnych prac ówczesnych zaliczyć można bielenie Bertholleta w 1785 r.¹⁰⁾, praktycznie wykonane dopiero w 1798 r. przez Tennanta, który wynalazł chlorek wapna.

Wprowadzone w 1747 r. do Francji farbowanie czerwienią turecką, trzymane dotychczas w Grecji w tajemnicy, było opublikowane przez rząd francuski w 1765 r. W początkach XVIII stulecia niemiecki alchemik Diesbach w Berlinie przypadkowo otrzymał lazur berliński, a Macquer ogłosił w 1749 r. sposób, w jaki można otrzymywać ten piękny barwnik wprost na tkaninie z siarczanu żelaza i roztworu, otrzymanego z wylugowania przepalanej masy, zawierającej krew i potaż. Tym sposobem otworzono pole do nowego działu przemysłu - drukarstwa, który rozwinął się w znacznie szerszym stopniu i bez porównania prędzej, niż samo farbiarstwo.

Przypisy literatury:

- ¹⁾ Speck - Handelsgeschichte des Altertums. I.Th.
- ²⁾ W.H. v Kurier – Druck u. Färbekunst. Wien, 1848,
- ³⁾ A. i G. de Negri - B. B. d. d. Ch. G. 9, 84.
- ⁴⁾ Ztschrft f. ang. Chemie 21. Fol. 092.
- ⁵⁾ Plinius - Historia naturalis 19, 1.
- ⁶⁾ Hisoire naturelle, par Ajasson de Grandsagne, Paris, 1833.
- ⁷⁾ Geschichite der Zeugdruckerei v. Dr. W. H. v. Kurzer,
- ⁸⁾ Status des Teinturiers donné par le Roi Louis XIV le 13 Aoiût 1669.
- ⁹⁾ Macquer - Art de la teinture, Paris 1763.
- ¹⁰⁾ Elements de l'art de lateinture - Berthollet.

(d.c.n.)

Teksty z Chemika Polskiego wybrał, z zachowaniem oryginalnej pisowni

Włodzimierz Dominikowski

Spotkanie koleżeńskie karnawałowe 2010 r.

Drogie Koleżanki i Koledzy!!!

5 lutego 2010 r. spotkaliśmy się tradycyjnie na koleżeńskej kolacji w gronie blisko 130 kolorystek, kolorystów i ich „sympatyków”.



Fot. 1. Sala w której bawiliśmy się była wypełniona po brzegi.

Po raz drugi odbyła się ona w restauracji „U Fabrykanta” - w najstarszym budynku dziewiętnastowiecznego kompleksu fabrycznego Scheiblera. Organizatorzy wybrali to miejsce spotkania na wyraźne życzenie tych wszystkich, którzy bardzo dobrze bawili się w nim w ubiegłym roku. Dopisała nam wspańska zimowa aura, więc nawet otaczający restaurację malowniczy park Źródłiska, zachęcał przybyłych do wesołej zabawy.

W imieniu nieobecnego prezesa - Bogumiła Gajdzickiego, toast za zdrowie, pomyślność i szczęście w 2010 roku wzniosł autor tej notatki, zapraszając wszystkich do spożywania wykwintnie podanych potraw i wesołej zabawy na parkiecie.

Jak zwykle bawiliśmy się w różnych gronach: towarzyskich, firmowych, koleżeńskich i rodzinnych.

Tradycją staje się, że na nasze spotkanie przybywają osoby z „naftowych” kra-

jów, a to wyraźnie budzi zainteresowanie naszych koleżanek.



Fot. 2. „Berek” na parkiecie.



Fot. 3. Zabawa „we dwoje i w kółeczko”.



Fot. 4. Nasz „nafciarz” Bogdan razem z Alą i Olą.

Okazało się, że w naszym gronie są również tacy, którzy poza umiejętnościami technicznymi i wiedzą o kolorystyce mają także zdolności w zakresie obsługi tak skomplikowanego instrumentu muzycznego jak fortepian. Przyznam szczerze, że tych umiejętności będę zawsze im zazdrościł.



Fot. 3. Witold Kirschner – pianista kolorysta.

Czas jak zwykle upływał za szybko, a bardzo miłej atmosferze na sali towarzyszył, podobnie jak w ubiegłym roku, przepiękny widok przez okna na park Źródłiska i padające płatki śniegu błyskające refleksami w świetle latarń. Muzyka serwowana przez didżeja, komponowała się z otoczeniem i zyskała aprobatę bawiących się gości. Niepostrzeżenie nadeszła północ, powoli jednak na Sali i na parkiecie robiło się luźniej. Do końca wytrzymała grupa ok. 30 - 35 osób, a spotkanie oficjalnie zakończyło się o 3. nad ranem. Taka wyborowa atmosfera naszych spotkań sprawia, że co roku znajdujemy na nie czas, i że dołączają do nas nowe osoby, poszerzając grono sympatyków coraz mniejszej niestety liczby kolorystek i kolorystów.

W imieniu organizatorów dziękujemy wszystkim uczestnikom spotkania za przybycie i dobrą zabawę.

Zachęcamy również do bliskiej współpracy i aktywnego włączania się także w inne nasze inicjatywy – odczyty, seminaria itp.

We wrześniu 2010 r. organizujemy kolejne - XXVI Seminarium Polskich Chemików Kolorystów – postaramy się, aby uczestniczyć w nim pomimo kryzysu. Do zobaczenia w Suchedniowie, w hotelu „Paradiso”, w dniach 22-24 września br.

Z pozdrowieniami

Stanisław Prus

