



STOWARZYSZENIE POLSKICH CHEMIKÓW KOLORYSTÓW



INFORMATOR CHEMIKA KOLORYSTY





Stowarzyszenie Polskich Chemików Kolorystów
i Fundacja Rozwoju Polskiej Kolorystyki
uprzejmie informują, że



XXXVIII SEMINARIUM POLSKICH KOLORYSTÓW

**„Innowacyjne wykończalnictwo tekstyliów
szansą na wdrożenie zasad
Gospodarki o Obiegu Zamkniętym”**

odbędzie się w dniach 1-3 października 2025 r.
w Ośrodku Wypoczynkowym „Orle Gniazdo Hucisko”
ul. Orle Gniazdo 20, 42-421 Hucisko.

Uprzejmie prosimy
o uwzględnienie terminu Seminarium w Państwa planach.
Zapraszamy wszystkich zainteresowanych do kontaktu z nami w zakresie:
uczestnictwa, wygłoszenia referatów i zorganizowaniu sesji panelowych

[e-mail: kolorystci@kolorystci.org.pl](mailto:kolorystci@kolorystci.org.pl)

Organizatorzy



STOWARZYSZENIE POLSKICH
CHEMIKÓW KOLORYSTÓW

FUNDACJA ROZWOJU
POLSKIEJ KOLORYSTYKI

Afiliowane przy International Federation
of Associations of Textile Chemists and Colourists

INFORMATOR CHEMIKA KOLORYSTY

Rok 2025

nr 45

ZESPÓŁ REDAKCYJNY:

dr inż. Bogumił Gajdzicki
dr inż. Anetta Walawska
dr inż. Stanisław Pruś
mgr inż. Jolanta Janicka
mgr inż. Izabela Oleksiewicz

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 hab. inż. Lucyna Bilińska, prof. PŁ
prof. dr hab. inż. Wojciech Czajkowski
dr inż. Bogumił Gajdzicki
dr inż. Anetta Walawska
dr inż. Stanisław Pruś

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: 110 egzemplarzy

Przygotowanie edycji bieżącego numeru
Informatora Chemika Kolorysty:
dr inż. Stanisław Pruś

SPIS TREŚCI:

1. Wdrożenie norm ISO 4484 w ocenie emisji mikroplastiku w przemyśle tekstylnym – możliwości, ograniczenia i kierunki adaptacji <i>Lucyna Bilińska i współautorzy</i>	3
2. Audyt GOZ – krok w kierunku wdrożenia zasad gospodarki o obiegu zamkniętym w przedsiębiorstwie <i>Anetta Walawska i współautorzy</i>	5
3. Handel farbami naturalnymi w Państwie rosyjskim <i>Było to dawno</i>	21
3. Marian Ignatowicz (1923 – 1994) – wspomnienie	23
4. Barwienie włókien Polipropylenowych <i>Bogumił Gajdzicki</i>	25
5. Rewolucja w barwieniu denimu – nowa technologia „Indigood™” – barwienie w pianie <i>Stanisław Pruś</i>	29
6. Dyskusja ze sztuczną inteligencją (AI) nt. barwienia denimu wg. technologii „Indigood™” <i>Stanisław Pruś</i>	48
7. DLACZEGO ŁÓDŹ STAŁA SIĘ GŁÓWNYM MIASTEM OKRĘGU PRZEMYSŁOWEGO? Cz. II. „Lata rozwoju i początek dominacji” <i>Zenon Grabarczyk</i>	51
8. O bieleniu lnu <i>Było to dawno</i>	57
9. Zintegrowany proces oczyszczania ścieków włókienniczych z wykorzystaniem bioreaktora z wypełnieniem tekstylnym i filtracji membranowej <i>Martyna Gloc i współautorzy</i>	76
	80

Informacje:

1. XXXVIII Seminarium Polskich Kolorystów- Hucisko	2
2. Bal Karnawałowy 2025 – refleksje	4
3. „Woda bezcenny surowiec – działania na rzecz jej ochrony” <i>Ulotka reklamowa ŁIT-Sieć - Łukaszewicz</i>	83

DRUK:

PIKTOR POLIGRAFIA Sp. z o.o.
93-231 Łódź, ul. Gen. Jarosława Dąbrowskiego 247/249

Bal Karnawałowy 2025

25 stycznia 2025 roku wspólnie z koleżankami i kolegami Stowarzyszenia Włókienników Polskich spotkaliśmy się w restauracji „SATYNA” na Balu Karnawałowym zorganizowanym pierwszy raz w takiej formule. Po wielu „tłustych” latach, w których frekwencja kolorystów i sympatyków zapewniała na organizowanie Bali Kolorystów we „własnym” gronie, podjęliśmy taką próbę, aby nie zaprzestać ich organizacji i zdobyć nowe doświadczenia. Bal został otwarty przez głównych organizatorów kol. kol. Stanisława Prusia i Grzegorza Bednarskiego oraz Prezesów Stowarzyszeń, kol. kol. Anettę Walawską i Ireneusza Chabrowskiego.

W Balu Karnawałowym uczestniczyło 57 osób reprezentujących Stowarzyszenie Polskich Chemików Kolorystów i 24 osoby Stowarzyszenie Włókienników Polskich. Do tańca przygrywał nam DJ Adam, który stanął na wysokości zadania i zapewnił zadowolenie wszystkich uczestników. Zabawa trwała do godz. 3 rano. Wszyscy bawili się pięknie i spontanicznie bez względu na wiek, umiejętności i skład grupy na parkiecie. Nie było zastrzeżeń do serwowanego menu i nie brakło napojów rozweselających.



Załączone zdjęcia są świadectwem udanego Balu, który jak większość zgodnie orzekła, należy w tej formule powtarzać w kolejnych latach.



Osobny stół typu „wiejski stół” z mocną Koroną Polską z baryteccki, różnymi rodzajami herbat, kawą oraz słodkimi ciastami dopełniał posiłki serwowane na stoły.

Wdrożenie norm ISO 4484 w ocenie emisji mikroplastiku w przemyśle tekstylnym – możliwości, ograniczenia i kierunki adaptacji

Lucyna Bilińska, Norbert Florczak, Kamil Biliński

Zakład Włókienniczy Biliński, ul. Mickiewicza 29, 95-050 Konstantynów Łódzki

Streszczenie

Niniejsza praca dotyczy ilościowej oceny emisji mikrowłókien z wyrobów wykonanych z włókien poliestrowych podczas przemysłowych procesów barwienia oraz analizy przydatności norm ISO z serii 4484 jako podstawy metodycznej do prowadzenia takich badań w warunkach rzeczywistej produkcji. Przedmiotem badań były dwa niezależne procesy barwienia: konwencjonalny, realizowany z wykorzystaniem aparatu barwiącego THIS SOFT TRD oraz innowacyjny, przeprowadzany przy zastosowaniu aparatu barwiącego MCS SFT FLOW 18HT z odwróconym systemem cyrkulacji wsadu i kąpieli. Oba podejścia różniły się przede wszystkim charakterem transportu pasma, intensywnością oddziaływań mechanicznych oraz objętością stosowanego medium technologicznego.

Metodykę badawczą oparto na wytycznych normy ISO 4484-1, z zastosowaniem klasyfikacji rozmiarowej cząstek zgodnej z normą ISO 24187. Wyniki wykazały, że proces oparty na technologii innowacyjnej charakteryzował się ponad 40-krotnie niższą emisją mikrowłókien ($R_f = 16,8 \text{ mg/kg}$) w porównaniu do procesu konwencjonalnego ($R_f = 734,9 \text{ mg/kg}$). Uzyskane dane potwierdzają, że odpowiednia konstrukcja urządzenia barwiącego oraz ograniczenie intensywności oddziaływań mechanicznych mogą skutecznie redukować emisję mikrowłókien – nawet przy zredukowanej objętości kąpieli, co ma istotne znaczenie z perspektywy środowiskowej.

W trakcie badań zidentyfikowano również istotne ograniczenia wynikające z aktualnych zapisów normatywnych. W szczególności wykazano, że obowiązujące procedury nie zapewniają wystarczającej skuteczności w

detekcji cząstek o rozmiarach poniżej $10 \mu\text{m}$, co może prowadzić do systematycznego niedoszacowania rzeczywistej emisji. Problemy te wynikają zarówno z niedoskonałości technik filtracyjnych, jak i z ograniczonej rozdzielczości oraz precyzji dostępnych systemów do automatycznego zliczania cząstek. Obowiązujące normy nie odnoszą się również do jakości parametrów analitycznych stosowanych narzędzi, co ogranicza ich przydatność w zastosowaniach przemysłowych.

Wnioski z przeprowadzonych badań jednoznacznie wskazują na potrzebę rewizji obecnych standardów w kierunku ich dostosowania do rzeczywistych warunków operacyjnych przemysłu tekstylnego. Uzyskane wyniki mogą stanowić podstawę do dalszych prac nad dopracowaniem procedur pomiarowych oraz opracowaniem praktycznych rozwiązań służących skutecznej i wiarygodnej ocenie emisji mikrowłókien w skali przemysłowej.

Abstract

This study concerns the quantitative assessment of microfibre emissions from polyester-based textile products during industrial dyeing processes, as well as the evaluation of the applicability of ISO 4484 standards as a methodological foundation for conducting such assessments under real production conditions. The research encompassed two independent dyeing processes: a conventional one, performed using a THIS SOFT TRD-type traditional dyeing apparatus, and an innovative process conducted with an MCS SFT FLOW 18HT dyeing unit equipped with an inverted system for bath and fabric circulation. The two approaches differed primarily in the mode of fabric transport, the intensity

of mechanical interactions, and the volume of the process medium employed.

The experimental methodology was based on the guidelines set out in ISO 4484-1, incorporating particle size classification in accordance with ISO 24187. The results revealed that the innovative process yielded over 40 times lower microfibre emissions ($R_f = 16.8 \text{ mg/kg}$) compared to the conventional process ($R_f = 734.9 \text{ mg/kg}$). These findings confirm that appropriate dyeing equipment design, combined with reduced mechanical stress, can significantly mitigate microfibre release – even under conditions of reduced bath volume – which is of considerable environmental importance.

During the investigation, several critical limitations associated with the current normative framework were identified. It was determined that existing procedures lack sufficient effectiveness in detecting particles smaller than $10 \mu\text{m}$, potentially resulting in the systematic underestimation of actual emissions. These issues arise both from inadequate filtration performance and from the limited resolution and accuracy of commercially available automated particle counting systems. Furthermore, current standards do not specify requirements regarding the analytical precision and reliability of detection tools, which restricts their applicability in industrial settings.

The findings clearly indicate the need to revise existing standards to better align with the operational realities of the textile manufacturing sector. The results presented herein provide a foundation for further work aimed at refining measurement procedures and developing practical solutions for reliable, large-scale assessment of microfibre emissions in industrial contexts.

1. Wstęp

Przemysł włókienniczy odgrywa istotną rolę w gospodarce, zarówno pod względem produkcji, jak i zatrudnienia, będąc jednym z filarów globalnego sektora wytwórczego. Jednak dynamiczny rozwój tej branży wiąże się również z poważnymi wyzwaniami środowiskowymi. Jednym z nich jest emisja mikroplastiku – drobnych cząstek tworzyw

polimerowych o rozmiarach mniejszych niż 5 mm , które powstają w wyniku degradacji większych fragmentów plastiku lub są uwalniane bezpośrednio z produktów, np. podczas prania materiałów syntetycznych [1–3].

Mikroplastik może przedostawać się do środowiska wodnego, atmosferycznego i glebowego, gdzie charakteryzuje się wysoką trwałością chemiczną i fizyczną [4–6]. Ze względu na niewielkie rozmiary cząstki te są trudne do wychwycenia w konwencjonalnych systemach filtracyjnych, a ich usunięcie z ekosystemów jest wyjątkowo utrudnione [7]. W środowisku wodnym mikroplastik stanowi poważne zagrożenie – może być łatwo pobierany przez organizmy wodne, takie jak plankton, ryby czy bezkręgowce, prowadząc do uszkodzeń tkanek, zaburzeń metabolicznych, a w skrajnych przypadkach nawet do śmierci organizmu [8,9].

Dodatkowo mikroplastik wykazuje zdolność adsorpcji substancji toksycznych obecnych w środowisku, takich jak metale ciężkie czy trwałe zanieczyszczenia organiczne (np. pestycydy, polichlorowane bifenyle). Wraz z nimi może kumulować się w organizmach żywych i przemieszczać wzdłuż łańcuchów troficznych, potencjalnie stanowiąc zagrożenie również dla zdrowia człowieka. Coraz częściej mikroplastik wykrywany jest nie tylko w wodzie i pożywieniu, ale także w powietrzu wewnętrznym, w tym w środowiskach pracy i gospodarstwach domowych [10,11].

Z uwagi na jego trwałość, wszechobecność i zdolność do akumulacji w biosferze, mikroplastik uznawany jest obecnie za jedno z kluczowych wyzwań w zakresie ochrony środowiska i zdrowia publicznego [12].

W kontekście przemysłu tekstylnego głównym źródłem mikroplastiku są włókna syntetyczne, takie jak poliester, poliakrylonitryl czy poliamid. Drobne cząstki tych polimerów uwalniają się na różnych etapach cyklu życia wyrobów tekstylnych, zwłaszcza podczas prania materiałów syntetycznych. Zgodnie z danymi przedstawionymi przez Europejską Agencję Środowiska, w 2019 roku w Unii Europejskiej niezamierzenie uwolniono do środowiska od $1,6$ do $61,1$ kiloton

mikroplastików pochodzących z tekstyliów, co czyni tekstylia czwartym co do wielkości źródłem niezamierzonego uwalniania mikroplastiku w UE, po farbach, oponach i granulkach plastikowych [13].

W odpowiedzi na rosnące zagrożenie związane z zanieczyszczeniem mikroplastikiem, Unia Europejska podjęła szereg inicjatyw legislacyjnych mających na celu ograniczenie emisji tych cząstek. W ramach planu działania na rzecz gospodarki o obiegu zamkniętym oraz strategii „Zero zanieczyszczeń”, UE zobowiązała się do redukcji emisji mikroplastiku o 30% do 2030 roku. Dodatkowo, w 2022 roku Komisja Europejska przedstawiła Strategię na rzecz zrównoważonych i cyrkularnych tekstyliów, która przewiduje m.in.:

- wprowadzenie wymagań dotyczących projektowania tekstyliów w celu zwiększenia ich trwałości, łatwości naprawy i recyklingu,
- wprowadzenie obowiązkowego oznakowania produktów informującego o emisji mikroplastiku,
- obowiązkowe stosowanie filtrów mikroplastiku w pralkach,
- opracowanie zharmonizowanych metod pomiaru niezamierzonego uwalniania mikroplastiku.

Ponadto, w ramach inicjatywy dotyczącej ekoprojektowania produktów zrównoważonych (Ecodesign for Sustainable Products Regulation), UE planuje wprowadzenie wymagań dotyczących minimalnej zawartości materiałów z recyklingu oraz ograniczenia stosowania substancji niebezpiecznych w produktach tekstylnych [13].

Te działania mają na celu nie tylko ograniczenie emisji mikroplastiku, ale również promowanie bardziej zrównoważonego i odpowiedzialnego podejścia do produkcji i konsumpcji tekstyliów w Unii Europejskiej.

1.1 Standaryzacja pomiarów emisji mikroplastiku

Narastające zanieczyszczenie środowiska

mikroplastikiem, w tym mikrowłóknami uwalnianymi z tekstyliów syntetycznych, stanowi poważne wyzwanie ekologiczne i zyskuje coraz większą uwagę ze strony organów regulacyjnych, przemysłu oraz społeczeństwa. W odpowiedzi na potrzebę oceny oraz ograniczenia emisji tych zanieczyszczeń, międzynarodowe i regionalne instytucje rozpoczęły prace nad opracowaniem jednolitych norm technicznych.

Kluczową rolę w opracowywaniu norm dotyczących emisji mikrowłókien z tekstyliów odgrywa Międzynarodowa Organizacja Normalizacyjna (ISO) [14], odpowiedzialna za serię norm ISO 4484, które definiują metody pomiaru ilości mikrowłókien uwalnianych podczas prania wyrobów tekstylnych. W Europie normy te są wdrażane jako normy europejskie przez Europejski Komitet Normalizacyjny (CEN), który współpracuje z ISO w ramach wspólnego rozwoju standardów. Za merytoryczne opracowanie norm z tego obszaru po stronie CEN odpowiada Komitet Techniczny CEN/TC 248, zajmujący się tekstyliami i wyrobami tekstylnymi. W Stanach Zjednoczonych odpowiednie standardy opracowuje American Association of Textile Chemists and Colorists (AATCC [15]).

Początkowym etapem prac standaryzacyjnych w obszarze mikroplastiku było ogólne rozpoznanie zagadnienia, czego wyrazem stał się techniczny raport **ISO/TR 21960:2020** [16], opracowany przez Międzynarodową Organizację Normalizacyjną (ISO). Dokument ten stanowi przekrojowe opracowanie aktualnego stanu wiedzy na temat obecności makro- i mikroplastików w środowisku oraz w organizmach żywych. Uwzględnia różnorodne matryce środowiskowe, takie jak woda, gleba, osady i powietrze, a także analizuje występowanie cząstek plastiku w łańcuchu pokarmowym. Raport prezentuje przegląd istniejących metod badawczych, obejmujących zarówno procedury pobierania i przygotowania próbek, jak i techniki analityczne, takie jak spektroskopia FTIR i Ramana, piroliza sprzężona z chromatografią gazową (py-GC/MS) czy mikroskopia. Szczególną uwagę poświęcono niespójnościom w stosowanej terminologii i klasyfikacji

cząstek plastiku – w tym mikro- i nanoplastików – oraz potrzebie ich jednoznacznego zdefiniowania. W dokumencie zaproponowano podział cząstek według rozmiarów i właściwości fizykochemicznych, a także wskazano główne luki badawcze i kierunki dalszych prac. **ISO/TR 21960:2020** stanowi zatem istotny krok w stronę harmonizacji podejścia do badań nad plastikiem w środowisku. Dzięki systematycznemu przeglądowi dostępnej literatury oraz sformułowaniu wstępnych zaleceń dotyczących standaryzacji, raport ten tworzy solidne podstawy pod rozwój spójnych, porównywalnych i naukowo wiarygodnych metod oceny zanieczyszczenia środowiska tworzywami sztucznymi [16]. W następstwie raportu technicznego **ISO/TR 21960:2020**, który zainicjował uporządkowanie wiedzy o obecności plastiku w środowisku i zaproponował ogólne kierunki standaryzacji, kolejnym krokiem Międzynarodowej Organizacji Normalizacyjnej (ISO) było opracowanie normy **ISO 24187:2023** zatytułowanej *"Principles for the analysis of microplastics present in the environment"* [17]. Dokument ten stanowi praktyczne rozwinięcie i uszczegółowienie wniosków zawartych w raporcie TR 21960, przechodząc od ogólnego rozpoznania problemu do wytycznych technicznych dotyczących prowadzenia analiz mikroplastiku w różnych matrycach środowiskowych.

ISO 24187:2023 koncentruje się na sformułowaniu zasad prowadzenia rzetelnych analiz mikroplastiku, obejmując cały łańcuch badawczy – od pobierania i przygotowania próbek, przez metody oznaczania, aż po interpretację wyników. Zawiera kluczowe definicje, w tym jednoznaczne określenie zakresu rozmiarowego mikroplastiku (1 μm – 1 mm), a także klasyfikację cząstek według siedmiu przedziałów wielkości (Tabela 1). Norma podkreśla znaczenie unikania zanieczyszczenia próbek plastikiem z otoczenia i wskazuje techniczne wymagania, np. stosowanie filtrów niezawierających polimerów syntetycznych czy ograniczenie temperatury suszenia próbek. Przedstawia również przegląd rekomendowanych metod analitycznych, takich jak spektroskopia FTIR, spektroskopia Ramana oraz piroliza sprzężona z

chromatografią gazową i spektrometrią mas (py-GC/MS), wraz z ich możliwościami i ograniczeniami [17].

W kontekście wcześniejszego raportu ISO/TR 21960, norma **ISO 24187** stanowi jakościowy postęp – przenosi zagadnienie mikroplastiku ze sfery badań przeglądowych do poziomu praktycznej, metodycznej standaryzacji. Umożliwia tworzenie jednolitych protokołów analitycznych, co jest niezbędne do uzyskiwania porównywalnych i powtarzalnych wyników w badaniach środowiskowych na całym świecie. Tym samym dokument ten stanowi kluczowy element w procesie budowania międzynarodowego systemu oceny i monitorowania zanieczyszczenia mikroplastikiem.

Klasyfikacja cząstek plastiku przedstawiona w normie **ISO 24187:2023** stanowi uporządkowany system podziału mikroplastiku według wielkości cząstek, mający na celu ułatwienie analizy i interpretacji danych środowiskowych. Oparta jest na siedmiu klasach rozmiarowych, obejmujących cząstki od 1 mikrometra do 5 milimetrów, z uwzględnieniem ich najdłuższego wymiaru. Każdej klasie przypisano przedział wielkości (np. 1–<5 μm , 10–<50 μm), średnią wielkość cząstki, a także oszacowaną masę pojedynczej cząstki, przy założeniu kulistego kształtu i gęstości 1 g/cm³.

Dodatkowo podano przybliżoną liczbę cząstek mieszczącą się w standardowej próbce o masie 14,13 mg, co pozwala lepiej zobrazować skalę zanieczyszczenia w zależności od dominującej frakcji. Klasyfikacja ta wspiera dobór odpowiednich metod filtracji i analizy, a także umożliwia porównywanie wyników między badaniami. Stanowi ważne narzędzie w ocenie oddziaływania mikroplastiku na środowisko oraz w rozwijaniu standardów monitoringu i regulacji [17].

Tabela 1. Klasyfikacja cząstek plastiku według ISO 24187:2023 i ISO/TR 21960:2020. Opracowanie własne na podstawie [16,17]

Klasa	Zakres wielkości	Typ cząstek	Opis / przykłady
Klasa NP*	<1 µm	Nanoplastik	Najdrobniejsze cząstki; mogą powstawać w wyniku degradacji mikroplastików lub celowego zastosowania w nanomateriałach.
Klasa 1	1 – <5 µm	Mikroplastik (MP)	Bardzo drobne cząstki, trudne do wykrycia standardowymi metodami.
Klasa 2	5 – <10 µm	Mikroplastik	Często wykrywane w wodzie pitnej i osadach.
Klasa 3	10 – <50 µm	Mikroplastik	Przykłady: drobiny kosmetyków, fragmenty włókien.
Klasa 4	50 – <100 µm	Mikroplastik	Widoczne pod mikroskopem, obecne w ściekach i osadach dennych.
Klasa 5	100 – <500 µm	Mikroplastik	Fragmenty tworzyw sztucznych z odpadów domowych i tekstyliów.
Klasa 6	500 – <1 000 µm	Mikroplastik	Górna granica klasycznego mikroplastiku.
Klasa 7	1 mm – 5 mm	Duży mikroplastik	Cząstki określane jako "large microplastics"; mogą obejmować granulaty przemysłowe.
Klasa MaP*	>5 mm	Makroplastik	Widoczne gołym okiem odpady z plastiku – np. fragmenty butelek, toreb, opakowań itp.

*NP - nanoplastik, MaP - makroplastik

1.2 Seria norm ISO 4484 jako narzędzie dla przemysłu tekstylnego

Seria norm **ISO 4484** stanowi bezpośrednią kontynuację wcześniejszych prac standaryzacyjnych prowadzonych przez ISO w zakresie zanieczyszczenia środowiska mikroplastikiem. Po ogólnym rozpoznaniu problemu w raporcie technicznym **ISO/TR 21960:2020** oraz ustanowieniu podstawowych zasad analitycznych w normie **ISO 24187:2023**, opracowanie serii ISO 4484 miało na celu przełożenie tych ustaleń na konkretne, praktyczne procedury pomiaru emisji mikrowłókien z tekstyliów – jednej z głównych źródeł mikroplastiku w środowisku wodnym. Normy te odpowiadają na rosnącą potrzebę oceny i ograniczania emisji z produktów tekstylnych w sposób zharmonizowany i porównywalny na poziomie międzynarodowym. Seria norm **ISO 4484** została opublikowana pod ogólnym tytułem „*Textiles — Microplastics from textile sources*” (*Tekstylia — Mikroplastik*

pochodzący ze źródeł tekstylnych) jako zbiór trzech części poświęconych standaryzacji metod oceny emisji mikrowłókien z wyrobów tekstylnych. W jej skład wchodzi: **ISO 4484-1:2023** [18], która określa zasady jakościowej i ilościowej analizy mikrowłókien uwalnianych z tekstyliów w warunkach środowiskowych i laboratoryjnych; **ISO 4484-2** [19] (obecnie na etapie opracowywania), dotycząca pomiaru ilości materiału traconego z tkanin podczas standardowego prania; oraz planowana **ISO 4484-3** [20], opisująca metody pomiaru emisji mikrowłókien z gotowych wyrobów tekstylnych przy użyciu procedur zbliżonych do prania domowego.

Norma **ISO 4484-1:2023**, zatytułowana w wersji oryginalnej *Textiles and textile products — Microplastics from textile sources — Part 1: Determination of material loss from fabrics during washing* (*Tekstylia i wyroby tekstylne — Mikroplastik pochodzenia tekstylnego — Część 1: Wyznaczanie ubytku materiału z wyrobu włókienniczego podczas*

prania), została opublikowana jako pierwsza część serii ISO 4484. Norma określa znormalizowaną procedurę badawczą, umożliwiającą ilościowe określenie materiału traconego z tkanin podczas standaryzowanego cyklu prania w warunkach laboratoryjnych. Zawiera szczegółowe wytyczne dotyczące przygotowania próbek, używanego sprzętu, warunków prania, filtracji, suszenia i ważenia uwolnionych cząstek. Efektem badania jest określenie masy utraconego materiału w przeliczeniu na kilogram suchego wyrobu. Norma uwzględnia także zalecenia dotyczące ograniczenia ryzyka zanieczyszczeń zewnętrznych oraz wskazówki statystyczne i przykładowe formularze raportowania [18].

Norma została zatwierdzona i opublikowana jako **EN ISO 4484-1:2023** przez Europejski Komitet Normalizacyjny (CEN) w sierpniu 2023 roku. W Polsce została przyjęta w tłumaczeniu (tylko częściowym) jako **PN-EN ISO 4484-1:2023-08**, również w sierpniu 2023 roku, przez Polski Komitet Normalizacyjny. Obowiązuje jako oficjalna norma krajowa, będąca implementacją europejskiej wersji normy ISO. Należy zaznaczyć jednak, że główny tekst standardu obejmujący procedurę badawczą nie jest dostępny w języku polskim [18].

Norma **ISO 4484-2:2023**, zatytułowana *Textiles and textile products — Microplastics from textile sources — Part 2: Qualitative and quantitative analysis of microplastics*, stanowi drugą część serii ISO 4484 i koncentruje się na metodach analizy mikrowłókien uwalnianych z tekstyliów podczas prania. Dokument określa znormalizowaną procedurę identyfikacji oraz oznaczania ilości syntetycznych mikrowłókien uwalnianych w warunkach laboratoryjnych. Obejmuje to przygotowanie próbek, przeprowadzenie kontrolowanego prania, zebranie i filtrację materiału z wody odpływowej oraz jego analizę przy użyciu technik takich jak mikroskopia, FTIR lub spektroskopia Ramana [19].

W szczególności, norma zaleca przeprowadzanie prania zgodnie z wymaganiami określonymi w normie **ISO 6330** (punkt 6.1), która definiuje standardowe metody prania domowego do celów badawczych. Umożliwia to

zapewnienie powtarzalnych i porównywalnych warunków testowych w różnych laboratoriach. Oprócz ilościowej oceny włókien, ISO 4484-2 umożliwia także ich identyfikację pod względem rodzaju polimeru, co pozwala na odróżnienie mikroplastiku syntetycznego od włókien naturalnych lub sztucznych [19].

Norma została opublikowana w 2023 roku przez Międzynarodową Organizację Normalizacyjną (ISO) jako część rozwijającego się zestawu standardów służących ocenie emisji mikroplastiku z tekstyliów. **Norma ta nie została jeszcze (czerwiec 2025) przyjęta przez Polski Komitet Normalizacyjny (PKN)** jako Polska Norma i nie funkcjonuje w wersji PN. W związku z tym nie posiada oficjalnego polskiego tłumaczenia zatwierdzonego do stosowania w systemie krajowym.

Norma **ISO 4484-3:2024**, zatytułowana *Textiles and textile products — Microplastics from textile sources — Part 3: Test method for determination of microplastic shedding from finished textile products* (Tekstylia i wyroby tekstylne — Mikroplastik pochodzący ze źródeł tekstylnych — Część 3: Metoda badania określająca emisję mikroplastiku z gotowych wyrobów tekstylnych), stanowi trzecią część serii ISO 4484 i została opublikowana jako międzynarodowa norma w 2024 roku [20].

Dokument opisuje znormalizowaną metodę oceny ilości mikrowłókien uwalnianych z gotowych wyrobów tekstylnych — takich jak odzież czy tekstylia domowe — podczas prania w warunkach zbliżonych do rzeczywistych. Procedura obejmuje przygotowanie pełnowymiarowego produktu, pranie w standardowej pralce zgodnie z wymaganiami normy **ISO 6330**, zebranie wody odpływowej oraz analizę liczby i rodzaju uwolnionych mikrowłókien. W przeciwieństwie do ISO 4484-1 (skoncentrowanej na próbkach materiałów) oraz ISO 4484-2 (obejmującej analizę ilościową i jakościową mikrowłókien), niniejsza część normy rozszerza zakres badań na wyroby gotowe, pozwalając uwzględnić wpływ konstrukcji, wykończenia, szycia i dodatków na emisję mikroplastiku [20].

Norma została przyjęta przez Europejski Komitet Normalizacyjny jako **EN ISO 4484-3:2024**, a w Polsce zatwierdzona przez Polski Komitet Normalizacyjny jako **PN-EN ISO 4484-3:2024-03**, obowiązująca od marca 2024 roku jako oficjalna Polska Norma.

2. Praktyczne wykorzystanie norm ISO 4484 w ocenie emisji mikrowłókien w przemyśle tekstylnym

Celem przeprowadzonych badań było określenie wpływu parametrów procesu barwienia wyrobów z włókien poliestrowych, ze szczególnym uwzględnieniem oddziaływań mechanicznych wynikających z konstrukcji maszyn barwiących oraz wpływu redukcji krotności kąpieli barwiarzkiej na emisję mikrowłókien z wyrobów tekstylnych w warunkach przemysłowych.

W ramach analizy porównano dwie maszyny typu *soft flow jet* – **Thies SOFT TRD** oraz **MCS SFT FLOW 18HT** – stosowane do barwienia tkanin w formie pasm. Obie maszyny umożliwiają barwienie w temperaturze do 140°C i są przeznaczone do obróbki delikatnych dzianin oraz tkanin, w tym syntetycznych, np. poliestrowych. W obu przypadkach materiał przemieszcza się w zamkniętym poziomym obiegu, napędzany strumieniem kąpieli barwiącej i wspomagany przez haspel (kołowrót). Systemy te umożliwiają prowadzenie procesu z zachowaniem warunków niskiego naprężenia materiału, co jest kluczowe w kontekście ograniczenia oddziaływań mechanicznych, a co za tym idzie emisji mikrowłókien.

Maszyny różnią się jednak istotnie pod względem konstrukcyjnym. **Thies SOFT TRD**, szczególnie w wersji SII, pracuje przy stosunkowo wysokiej krotności kąpieli wynoszącej około 1:8 (wg założeń producenta, chociaż minimalna wartość rzeczywista to 1:11). Dla porównania, **MCS SFT FLOW 18HT** umożliwia standardowo prowadzenie procesu nawet przy krotności rzędu 1:4–1:5, co wynika z zastosowania kompaktowej konstrukcji kadzi typu „wanna w wannie”.

Pod względem budowy komory barwiarzkiej, Thies stosuje klasyczną kadełkę z profilowanym dnem, natomiast MCS wykorzystuje system

„wanna w wannie”, który pozwala na ograniczenie objętości kąpieli oraz redukcję zużycia mediów technologicznych. W związku z tym w MCS możliwe jest również prowadzenie kąpieli wyłącznie w kadzi wewnętrznej (wannie), w przeciwieństwie do Thiesa, gdzie kąpiel znajduje się w głównej komorze roboczej. Istotną różnicę konstrukcyjną pomiędzy analizowanymi maszynami stanowi położenie haspla i dyszy oraz wynikający z tego kierunek przepływu pasma tkaniny. W maszynie **Thies SOFT TRD** haspel **wprowadza pasmo do dyszy umieszczonej poniżej**, w dolnej części urządzenia. Oznacza to, że pasmo porusza się w tzw. **dolnym obiegu**. W przypadku maszyny **MCS SFT FLOW 18HT**, układ jest odwrotny – haspel wprowadza pasmo do dyszy, umieszczonej **w górnej części korpusu**, co skutkuje **górnym obiegiem pasma**. W efekcie, kierunek ruchu tkaniny w MCS jest przeciwny do kierunku w TRD.

W maszynie TRD haspel dodatkowo **aktywne podciąga pasmo z końcowego odcinka układacza**, co wymaga zwiększonej przyczepności. Z tego względu jego powierzchnia jest **przetłoczona w formie łopatek**, które umożliwiają efektywne „wyciąganie” pasma bez poślizgu. W przeciwieństwie do tego, w maszynie MCS haspel **prowadzi pasmo ułożone w przedniej części wanny**, a jego powierzchnia jest **gładka i perforowana**, co sprzyja **delikatniejszemu i bardziej płynnemu transportowi pasma**, przy mniejszych siłach mechanicznych.

Dodatkowym rozwiązaniem zastosowanym w MCS jest możliwość **uniesienia tylnej części maszyny pod kątem do 4°**, co wykorzystuje siłę grawitacji do wspomagania przepływu pasma w wannie. Takie pochylenie poprawia stabilność ruchu tkaniny i może dodatkowo redukować lokalne naprężenia.

Kolejną istotną różnicą dotyczy odcinka między dyszą a haspłem. W **Thies SOFT TRD** odcinek ten jest **dłuższy i prowadzony pod ostrzejszym kątem**, co zwiększa ryzyko deformacji struktury tkaniny oraz mechanicznego uszkodzenia włókien. W **MCS** odległość ta jest **znacznie krótsza i przebiega łagodnym łukiem**, co może ograniczać naprężenia

a zatem istotnie zmniejszać emisję mikrowłókien.

Warto również zauważyć, że **średnica ha-spla w MCS jest większa** niż w TRD, co sprzyja **łagodniejszemu prowadzeniu pa-sma** i dalszemu ograniczeniu oddziaływań mechanicznych. Wszystkie te cechy konstrukcyjne mogą mieć istotny wpływ na intensywność uwalniania mikrowłókien podczas procesu barwienia, co było przedmiotem niniejszego badania.

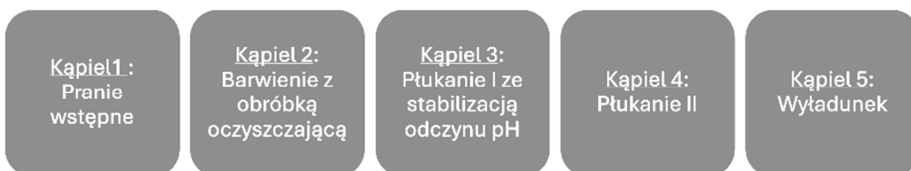
Eksperymenty przeprowadzono dla dwóch procesów barwienia z wykorzystaniem maszyn Thies SOFT TRD i MCS SFT FLOW 18HT, odpowiednio, w celu porównania wpływu ich konstrukcji na proces technologiczny pod kątem emisji mikrowłókien. Oba procesy wykonano w warunkach przemysłowych, z zastosowaniem tej samej receptury farbiarskiej oraz identycznego asortymentu tekstylnego. Zastosowano dwie zróżnicowane krotności kąpieli barwiarских, odpowiednio – 1:16 i 1:8,5 – wynikające z konstrukcyjnych uwarunkowań użytych maszyn.

Do określenia ilości oraz masy mikrowłókien uwalnianych w trakcie procesów barwienia wykorzystano metodykę opartą na wytycznych norm ISO serii 4484.

2.1 Ścieki. Pobór próbek

Badaniu poddano ścieki zawierające zawiesinowe barwniki w postaci handlowej z grup: Foron S (Archroma) i Dianix S (DyStar). Ponadto ścieki zawierały dyspergator jako środek pomocniczy (produkt CHT). Próby pobierano w trakcie przemysłowego procesu prowadzonego z wykorzystaniem dwóch typów maszyn barwiących (przeprowadzono dwie niezależne próby analogicznych procesów barwienia zgodnie ze schematem przedstawionym na Rysunku 1). Procesy prowadzono odpowiednio przy krotności standardowej – 1:16 i obniżonej krotności kąpieli, wynoszącej 1:8,5. W przypadku każdego barwienia pobrano 1L każdej kąpieli (kąpiele 1 – 5) składających się na szereg operacji w procesie produkcyjnym. Probki pobierano z pominięciem standardowych filtrów będących wyposażeniem barwiarki.

BAWIENIE PES z obróbką oczyszczającą Proces 1/ Proces 2



Rysunek 1. Sekwencja kroków technologicznych w Procesie 1 i Procesie 2 barwienia wyrobu z włókien poliestrowych z obróbką oczyszczającą

2.2 Metodyka analizy ilościowej mikrowłókn i klasyfikacji rozmiarowej

W badaniach ilościowych mikrowłókn zastosowano metodykę opartą na wytycznych normy **ISO 4484-1 [18]**, dostosowaną do warunków laboratoryjnych. Analizę przeprowadzono poprzez określenie liczby cząstek w badanych próbkach, z rozdzielaniem ich na klasy rozmiarowe zgodnie z klasyfikacją przyjętą w normie. Obserwacje mikroskopowe wykonano przy użyciu mikroskopu optycznego Olympus CX22LED, z wykorzystaniem obiektów o powiększeniu $\times 4$ i $\times 10$.

Zliczania włókn dokonano dwoma niezależnymi metodami. W pierwszym podejściu wykorzystano wbudowane oprogramowanie mikroskopu do pomiaru wymiarów poszczególnych cząstek, które następnie klasyfikowano ręcznie do odpowiednich klas rozmiarowych. W drugim podejściu zastosowano **autorskie oprogramowanie** opracowane specjalnie na potrzeby badań, napisane **w języku Python**. Program ten automatycznie identyfikował, mierzył i zliczał mikrowłókna, przypisując je do zdefiniowanych klas rozmiarowych zgodnie z kryteriami przyjętymi w ISO 24187

Wartości pomiarów przedstawiono jako średnią wartość z trzech powtórzeń z wartością błędu jako standardowy błąd wartości średniej – SE zgodnie z [18]

2.3 Metodyka analizy ilościowej (masowej) mikrowłókn

W ramach analizy ilościowej emisji mikrowłókn zastosowano podejście oparte na normie **ISO 4484-1:2024**, polegające na wyznaczeniu całkowitej masy włókn uwolnionych w trakcie badanego procesu przemysłowego barwienia. Procedurę zaadaptowano do warunków badania przemysłowego. Pominięto krok przygotowania próbki opisany w normie. Wykorzystano próbki pobrane z procesu przemysłowego (patrz p. 2.1). Próbki przefiltrowano wg procedury opisanej w normie w celu zebrania emitowanych cząstek. Użyto filtr ilościowy Munktell typ 389. Filtry zostały wysuszone i zważone w celu określenia masy zanieczyszczeń.

Na tej podstawie obliczono wskaźnik emisji mikrowłókn, tzw. **współczynnik strat materiałowych (Rf)**, definiowany w normie jako stosunek masy utraconych włókn do masy suchego wyrobu tekstylnego przed praniem, wyrażony w miligramach na kilogram.

$$Rf = \frac{M_f}{S_m} \left(\frac{mg}{kg} \right) [18]$$

Gdzie: **Mf** - masa mikrowłókn odzyskanych z kąpieli po zakończeniu procesu w mg, **S_m** - masa suchego wyrobu tekstylnego przed procesem w kg

3.1 Omówienie wyników badań

W pierwszym etapie badania przeprowadzono ilościową analizę mikrowłókn uwalnianych w dwóch niezależnych procesach barwienia, uwzględniając ich rozkład według klas rozmiarowych. Dane przedstawiono w Tabeli 2. Głównym celem tego etapu była nie tylko ocena poziomu emisji ogółem, ale także scharakteryzowanie struktury wielkościowej zanieczyszczeń obecnych w kąpieli barwarskiej oraz ocena wpływu objętości kąpieli i sposobu poboru prób na wyniki analizy.

Dla **procesu 1** (maszyna TRD – technologia konwencjonalna) zarejestrowano największą liczbę mikrowłókn w klasach o najmniejszych rozmiarach (1–10 µm, klasy 1 i 2). W kąpieli 2 liczebność cząstek wynosiła odpowiednio $28\,535 \pm 309$ (klasa 1) oraz $13\,814 \pm 383$ (klasa 2). Wraz ze wzrostem klasy rozmiarowej liczebność mikrowłókn systematycznie malała, osiągając wartości jednostkowe w klasach powyżej 500 µm. Obserwowany rozkład wskazuje na dominację frakcji drobnych, co może wynikać z powierzchniowego charakteru degradacji włókn, choć ze względu na brak danych porównawczych nie można tego jednoznacznie potwierdzić.

Tabela 2. Średnia liczba cząstek mikroplastiku ($\pm$ błąd standardowy) uwolnionych w procesie barwienia materiału PES w podziale na klasy wielkości wg ISO 4484, ISO 24187 [17]. Zliczanie automatyczne poprzez zastosowanie dedykowanego oprogramowania

Proces 1 (TRD)							
Klasa	1	2	3	4	5	6	7
Rozmiar, μm	1 -5	5-10	10-50	50-100	100-500	500-1000	500-1000
Kąpiel 1	9841 $\pm$ 271	12211 $\pm$ 845	310 $\pm$ 7	447 $\pm$ 7	199 $\pm$ 8	20 $\pm$ 1	3 $\pm$ 1
Kąpiel 2	28535 $\pm$ 309	13814 $\pm$ 383	728 $\pm$ 9	816 $\pm$ 46	319 $\pm$ 20	71 $\pm$ 3	2 $\pm$ 1
Kąpiel 3	16566 $\pm$ 317	9617 $\pm$ 64	383 $\pm$ 15	589 $\pm$ 22	121 $\pm$ 17	19 $\pm$ 1	2 $\pm$ 1
Kąpiel 4	7778 $\pm$ 452	5968 $\pm$ 245	140 $\pm$ 16	144 $\pm$ 5	71 $\pm$ 3	10 $\pm$ 1	1 $\pm$ 1
Kąpiel 5	6821 $\pm$ 297	5375 $\pm$ 141	75 $\pm$ 4	76 $\pm$ 4	51 $\pm$ 3	4 $\pm$ 1	0
Proces 2 (MCS)							
Klasa	1	2	3	4	5	6	7
Rozmiar, μm	1 -5	5-10	10-50	50-100	100-500	500-1000	500-1000
Kąpiel 1	11937 $\pm$ 316	17120 $\pm$ 1451	1673 $\pm$ 63	3143 $\pm$ 55	1331 $\pm$ 68	45 $\pm$ 3	28 $\pm$ 3
Kąpiel 2	44828 $\pm$ 1834	21263 $\pm$ 1196	4418 $\pm$ 54	8227 $\pm$ 54	24807 $\pm$ 459	587 $\pm$ 36	73 $\pm$ 2
Kąpiel 3	36247 $\pm$ 802	18631 $\pm$ 609	1772 $\pm$ 41	2723 $\pm$ 54	2888 $\pm$ 54	52 $\pm$ 7	13 $\pm$ 1
Kąpiel 4	27672 $\pm$ 514	16727 $\pm$ 268	1886 $\pm$ 24	2036 $\pm$ 51	2989 $\pm$ 50	59 $\pm$ 4	13 $\pm$ 1
Kąpiel 5	19732 $\pm$ 433	11166 $\pm$ 520	16801 $\pm$ 26	1833 $\pm$ 37	2786 $\pm$ 58	58 $\pm$ 1	9 $\pm$ 1

W przypadku **procesu 2** (maszyna MCS – technologia innowacyjna) liczba mikrowłókien we wszystkich klasach rozmiarowych była wyraźnie wyższa niż w procesie 1. Przykładowo, w kąpeli 2 liczba cząstek w klasie 5 (100–500 μm) wyniosła aż 24 807 $\pm$ 459. Interpretując te dane, należy jednak wziąć pod uwagę różnice technologiczne między procesami — przede wszystkim **znacznie mniejszą objętość kąpeli w procesie 2 (ok. 2 m³) względem procesu 1 (ok. 7 m³)**. W obu przypadkach pobór prób do analizy prowa-

dzono w objętości 1 litra, co oznacza, że próbki z procesu 2 miały wyższą koncentrację mikrowłókien w analizowanej objętości cieczy.

W związku z tym **większa liczba zarejestrowanych cząstek w próbkach z procesu 2 nie może być utożsamiana z wyższą emisją ogólną** ani tym bardziej z różnicami w intensywności oddziaływań mechanicznych. Maszyna MCS została zaprojektowana w celu minimalizowania oddziaływań mechanicznych, a większe wartości liczebności

wynikają przede wszystkim z większego stężenia cząstek w mniejszej objętości kąpeli.

Z tego względu do rzeczywistej oceny emisji mikrowłókien zastosowano współczynnik **R_f**, który odnosi masę uwolnionych mikrowłókien do masy barwionego wsadu i jest niezależny od objętości kąpeli czy warunków próbkowania. Jak wykazano w dalszych etapach badania, mimo wyższych wartości liczebności w procesie 2, jego współczynnik **R_f** był istotnie niższy niż w przypadku procesu 1, co wskazuje na niższą emisję mikrowłókien w przeliczeniu na jednostkę masy wyrobu. Ze względu na fakt, że prezentowane eksperymenty stanowią jedno z pierwszych badań tego typu prowadzonych w warunkach rzeczywistych na skalę przemysłową, **brakuje dotychczasowych danych referencyjnych**, do których można by porównać uzyskane rozkłady liczebności mikrowłókien. Tym samym prezentowane wyniki stanowią materiał o charakterze wyjściowym i mogą stanowić punkt odniesienia dla przyszłych analiz.

Dane przedstawione w **Tabeli 3** dotyczą liczby cząstek mikroplastiku uwolnionych podczas procesu barwienia z zastosowaniem maszyny MCS (proces 2). Zliczanie

przeprowadzono w sposób automatyczny, przy użyciu oprogramowania skojarzonego z mikroskopem **Olympus CX22LED**, zgodnie z podziałem klas rozmiarowych wg ISO 4484. Wyniki te zostały uzyskane w ramach odrębnego podejścia pomiarowego niż te opisane wcześniej, co pozwala na ich krytyczną ocenę porównawczą.

W przypadku prezentowanych danych zauważalny jest istotny brak rejestracji cząstek w klasach **1 i 2** (1–10 µm), oznaczony jako "ppd" (poza poziomem detekcji). Tymczasem wcześniejsze analizy z wykorzystaniem bardziej zaawansowanej analizy obrazu wykazały, że to właśnie te klasy były liczebnie dominujące. Ich brak w pomiarze automatycznym może znacząco zaniżać całkowitą ocenę emisji mikrowłókien.

Pozostałe klasy rozmiarowe (3–7) wykazują wyniki ilościowo porównywalne z wcześniejszymi analizami, jednak również tu zauważalne są odchylenia – m.in. wyższe błędy standardowe oraz spłaszczenie różnic między kąpielami. Może to świadczyć o ograniczonej precyzji detekcji oraz klasyfikacji cząstek przez zastosowane oprogramowanie.

Tabela 3. Średnia liczba cząstek mikroplastiku ($\pm$ błąd standardowy) uwolnionych w procesie barwienia materiału PES (proces 2, MCS) w podziale na klasy rozmiarowe wg ISO 4484. Zliczanie automatyczne poprzez zastosowanie oprogramowania skojarzonego z mikroskopem Olympus CX22LED

Klasa	1	2	3	4	5	6	7
Rozmiar, µm	1 -5	5-10	10-50	50-100	100-500	500-1000	500-1000
Kąpiel 1	ppd	ppd	1415±37	2994±116	1719±68	69±5	48±2
Kąpiel 2	ppd	ppd	3693±114	7159±62	23355±133	660±36	78±4
Kąpiel 3	ppd	ppd	2026±72	2953±66	3253±79	76±5	17±4
Kąpiel 4	ppd	ppd	2020±31	2305±27	3207±40	71±2	15±2
Kąpiel 5	ppd	ppd	2001±64	2237±55	3142±88	70±4	13±2

Należy podkreślić, że obecnie **normy z serii ISO 4484 nie odnoszą się wprost do ograniczeń lub dokładności stosowanych systemów detekcji obrazu**, ani nie zawierają wytycznych dotyczących weryfikacji skuteczności algorytmów analizy. Tymczasem, jak wykazano w porównaniu, dostępne komercyjne systemy zliczania — szczególnie te zintegrowane z mikroskopami edukacyjnymi lub laboratoryjnymi klasy podstawowej — mogą nie być dostosowane do detekcji bardzo drobnych mikrowłókien (poniżej $10\ \mu\text{m}$), a także mogą zawężać zakres wykrywanych klas przez niedoskonałości algorytmów klasyfikacyjnych.

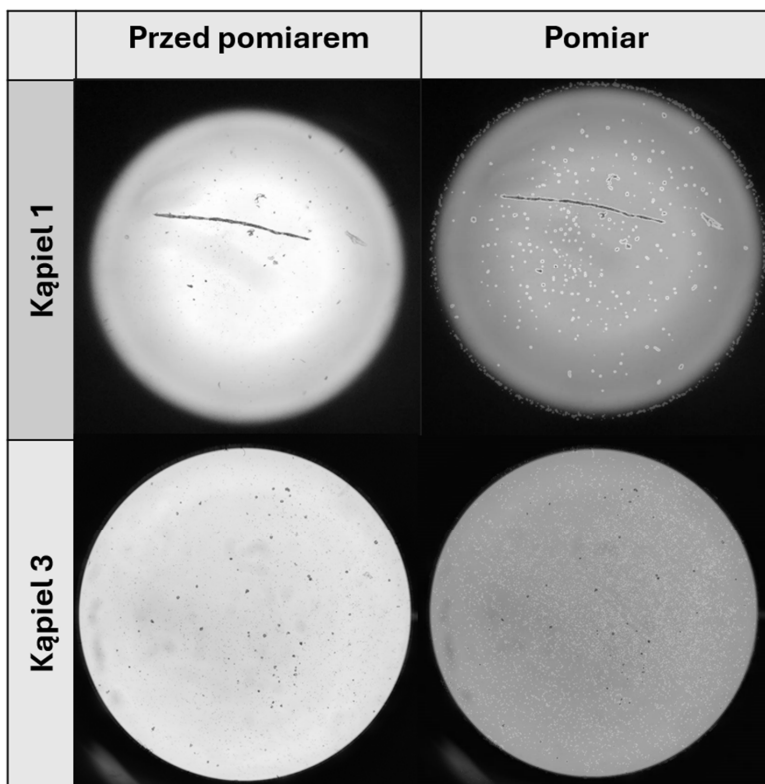
W związku z powyższym, uzyskane wyniki należy traktować jako szacunkowe i **niewystarczające do pełnej oceny emisji mikrowłókien**. Równocześnie dane te podkreślają potrzebę dalszego rozwoju metod pomiarowych oraz **aktualizacji norm metodycznych** w kierunku uwzględnienia precyzji i ograniczeń technologii cyfrowej analizy obrazu. W celu dalszego zweryfikowania przydatności narzędzi zliczających w analizie emisji mikrowłókien przedstawiono zarejestrowane przykładowe obrazy mikroskopowe. Na podstawie przedstawionych obrazów (Rysunek 2), sporządzonych z kąpieli 1 oraz kąpieli 3, można zauważyć wyraźne różnice w charakterze i liczbie cząstek obecnych w próbkach przed analizą i w trakcie pomiaru. Obrazy te zostały zarejestrowane przy powiększeniu 100-krotnym (obiektyw $\times 10$) i wykorzystują autorskie oprogramowanie do detekcji i zliczania mikrowłókien oraz cząstek stałych zawartych w filtracie pochodzącym z kąpieli barwiariskich.

W przypadku **kąpieli 1**, przed pomiarem widoczne są pojedyncze, większe fragmenty włókien, które mogą być efektem intensywnych oddziaływań mechanicznych charakterystycznych dla konwencjonalnego procesu barwienia. Po zastosowaniu oprogramowania do detekcji (obraz po prawej stronie) obserwujemy wyraźny wzrost liczby zidentyfikowanych mikrowłókien i drobnych cząstek, co zostało potwierdzone konturami zazna-

czonymi na zielono. Obraz ten wskazuje na znaczne zanieczyszczenie kąpieli barwiariskiej uwolnionymi włóknami, co jest zgodne z wysoką wartością współczynnika **Rf1** uzyskaną dla tej próby i przedstawioną w tabeli.

W przypadku **kąpieli 3**, przed pomiarem próbka wydaje się zawierać mniejszą liczbę większych zanieczyszczeń, ale po analizie komputerowej (po prawej stronie) dostrzegalna jest gęsta siatka drobnych mikrowłókien. Chociaż wizualnie preparat wydaje się czystszy niż ten z kąpieli 1, liczba zarejestrowanych drobin jest wciąż znaczna, co znajduje odzwierciedlenie w nadal wysokiej wartości **Rf1 = 156,8 mg/kg**. Może to świadczyć o tym, że emisja mikrowłókien nie zawsze wiąże się z powstawaniem długich lub widocznych gołym okiem włókien, lecz raczej z licznymi mikroskopijnymi fragmentami oderwanymi od powierzchni wyrobu tekstylnego.

Omawiane obrazy pełnią funkcję poglądową, ukazując sposób detekcji i potwierdzając skuteczność metody analitycznej opartej na analizie obrazowej. Potwierdzają także trafność założeń metodyki badawczej zgodnej z ISO 4484-1 oraz korelację między ilością zidentyfikowanych cząstek a wartościami współczynnika emisji mikrowłókien **Rf** przedstawionymi w tabelach. Obrazy te stanowią więc istotne uzupełnienie danych liczbowych, umożliwiając wizualne porównanie poziomu zanieczyszczeń dla różnych warunków procesowych.



Rysunek 2. Obrazy mikroskopowe preparatów sporządzonych z Kąpeli 1 i Kąpeli 3 przed i w trakcie pomiaru za pomocą oprogramowania autorskiego. Powiększenia 100-krotne (obiektyw x10)

W kolejnej części badań przeprowadzono porównanie emisji mikrowłókien powstających podczas dwóch odrębnych procesów barwienia wyrobów z włókien poliestrowych. Proces pierwszy oparto na technologii konwencjonalnej, natomiast proces drugi wykorzystał innowacyjne rozwiązania technologiczne, mające na celu ograniczenie oddziaływań mechanicznych oraz zmniejszenie objętości kąpeli barwiarskiej.

Na potrzeby tej części badań wprowadzono metodykę oznaczania ilości uwalnianych mikrowłókien opartą na normie **ISO 4484-1**, która pozwala na ilościową ocenę emisji w odniesieniu do masy wyrobu tekstylnego. Wyniki przedstawiono w tabeli, a ich analiza umożliwia porównanie skuteczności obu podejść pod względem wpływu na środowisko wodne.

Tabela 4. Emisja mikrowłókien z wyrobów poliestrowych podczas dwóch procesów barwienia z zastosowaniem metodyki ISO 4484-1

Próba	Mf1, mg	Mf2, mg	Sm1, kg	Sm2, kg	Krot.1	Krot.2	Rf1	Rf2
Kąpiel 1	116808	85465,8	465	228	1:16	1:8,5	251,2	44,1
Kąpiel 2	25296	4457,4					54,4	2,3
Kąpiel 3	72912	30620,4					156,8	15,8
Kąpiel 4	64728	23449,8					139,2	12,1
Kąpiel 5	572880	21318					1232	11
Ogółem	852624	165311,4					734,9	16,8

Wyniki badań zaprezentowane w Tabeli 4 uwzględniają emisję mikrowłókien z dwóch niezależnych procesów barwienia: procesu 1 (Mf1), realizowanego z użyciem konwencjonalnej technologii, oraz procesu 2 (Mf2), przeprowadzonego z wykorzystaniem innowacyjnego rozwiązania technologicznego, ukierunkowanego na ograniczenie emisji mikrowłókien.

W przypadku procesu 1, łączna masa mikrowłókien uwolnionych do kąpeli barwiarskiej wyniosła 852 624 mg, co odpowiada skumulowanemu współczynnikowi emisji **Rf1 = 734,9 mg/kg**. Najwyższe wartości Rf1 odnotowano w kąpeli 5 (1232 mg/kg), a także w kąpielach 3 i 4 (odpowiednio 156,8 i 139,2 mg/kg). Wyniki te potwierdzają istotny wpływ konstrukcji maszyny oraz intensywności oddziaływań mechanicznych na degradację struktury włókien i tym samym na wzrost emisji. Proces konwencjonalny okazał się znacząco bardziej obciążający środowiskowo.

Z kolei proces 2, oparty na nowoczesnej technologii ograniczającej zarówno intensywność przepływu kąpeli, jak i jej objętość,

wyказаł wyraźnie niższą emisję mikrowłókien. Całkowita masa mikrowłókien wyniosła 165 311,4 mg, co przełożyło się na skumulowany współczynnik **Rf2 = 16,8 mg/kg** — ponad 40-krotnie niższy niż w przypadku procesu 1. Najniższe wartości Rf2 uzyskano w kąpielach 2 (2,3 mg/kg) i 5 (11 mg/kg), co potwierdza skuteczność zastosowanej technologii w ograniczaniu emisji.

Warto jednak zaznaczyć, że uzyskana wartość **Rf1 dla kąpeli 3**, mimo względnie licznych cząstek widocznych na analizowanych obrazach mikroskopowych, może być niedoszacowana. Zgodnie z wytycznymi normy **ISO 4484-1**, w badaniach zastosowano filtr o porowatości **1,6 µm**, co jest zgodne z zalecaną metodyką. Istnieje jednak prawdopodobieństwo, że bardzo drobne mikrowłókna — szczególnie należące do **klasy wielkości 1 i 2** — nie zostały zatrzymane na filtrze i mogły zostać utracone z punktu widzenia analizy ilościowej. Jak wykazano we wcześniejszych etapach badań, frakcje te były bardzo liczne, co mogło znacząco wpłynąć na zaniżenie wartości współczynnika Rf.

W związku z tym należy podkreślić, że **dalšie prace nad dopracowaniem metodyki badawczej są wysoce wskazane**, szczególnie w kontekście detekcji najdrobniejszych klas mikrowłókien, które mogą stanowić istotny udział w całkowitej emisji.

Porównanie wyników obu procesów jednoznacznie wskazuje, że technologia zastosowana w procesie 2 znacząco ogranicza uwalnianie mikrowłókien, stanowiąc skuteczne i perspektywiczne rozwiązanie w kontekście zrównoważonego rozwoju oraz ochrony środowiska wodnego. Redukcja współczynnika R_f z poziomu blisko 735 mg/kg do zaledwie 16,8 mg/kg potwierdza zasadność wdrażania innowacyjnych technologii w przemyśle tekstylnym.

3. Podsumowanie i wnioski

Przeprowadzone badania miały na celu ocenę emisji mikrowłókien poliestrowych w warunkach rzeczywistej produkcji tekstylnej z wykorzystaniem wytycznych norm ISO 4484, przy jednoczesnym uwzględnieniu ograniczeń wynikających z ich praktycznego zastosowania. Analizą objęto dwa różne procesy barwienia: konwencjonalny (z użyciem maszyny TRD) oraz innowacyjny (z wykorzystaniem maszyny MCS o obniżonej krotności kąpieli). Zastosowano metodykę opartą na ISO 4484-1 i klasyfikację rozmiarową według ISO 24187.

Wyniki wykazały jednoznacznie, że technologia o mniejszej objętości kąpieli (MCS) pozwala na istotne ograniczenie emisji mikrowłókien — współczynnik emisji R_f dla procesu 2 wyniósł 16,8 mg/kg, wobec 734,9 mg/kg dla procesu 1. Potwierdza to, że konstrukcja maszyny oraz redukcja objętości kąpieli mogą znacząco zmniejszyć wpływ procesu barwienia na środowisko wodne.

Jednocześnie badanie wykazało poważne ograniczenia metodyczne w zakresie stosowania norm ISO 4484, zarówno w warunkach przemysłowych, jak i laboratoryjnych. Standard ISO 4484-1 zaleca stosowanie filtrów o porowatości 1,6 μm oraz pomiarów z wykorzystaniem technik optycznych, jednak analiza wykazała, że takie podejście może skutkować **systematyczną utratą cząstek**

z najdrobniejszych frakcji (klasy 1 i 2), które – jak pokazują wyniki – dominują liczebnie w całkowitej emisji mikrowłókien. Dodatkowo, automatyczne systemy zliczania obrazów, często wykorzystywane w środowiskach badawczych i laboratoryjnych, wykazały ograniczoną zdolność detekcji cząstek poniżej 10 μm , a ich stosowanie może prowadzić do znacznego niedoszacowania emisji. Zatem **obecnie dostępne metody zalecane w normach ISO 4484-1 są niedostosowane do zastosowań przemysłowych i nie powinny być bezkrytycznie stosowane nawet w warunkach laboratoryjnych, ponieważ grożą utratą istotnych danych analitycznych wynikających z niedopracowanej detekcji frakcji drobnych oraz niewystarczającej efektywności filtracji**.

Warto również zauważyć, że norma ISO 4484-2 proponuje wykorzystanie wysoko zaawansowanych technik analitycznych, takich jak mikroskopia FTIR i spektroskopia Ramana, do identyfikacji rodzaju mikroplastiku. Choć rozwiązania te zwiększają precyzję analizy, to są **w praktyce niedostępne dla większości zakładów przemysłowych** ze względu na bardzo wysokie koszty aparatury, skomplikowaną obsługę oraz długi czas analizy. W obecnym stanie technologicznym i organizacyjnym przemysłu tekstylnego, wdrożenie takich narzędzi pozostaje poza zasięgiem operacyjnym wielu przedsiębiorstw, co czyni ich obowiązkowe uwzględnienie w standardach niepraktycznym.

Podsumowując, choć przyjęta w badaniach metodyka wykazała dużą przydatność jako model testowy, to **obowiązujące normy ISO 4484 w obecnej formie nie są dostosowane do realiów przemysłowych ani praktycznych możliwości laboratoriów stosowanych w sektorze tekstylnym**. Wymagają one istotnej rewizji i dostosowania, przede wszystkim w zakresie efektywnej detekcji mikrowłókien o rozmiarach poniżej 10 μm , standaryzacji filtracji oraz uznania ograniczeń dostępnych technologii analitycznych. Prezentowane badania stanowią zatem nie tylko ocenę konkretnego rozwiązania technologicznego, ale także wkład w dalszy rozwój praktycznej adaptacji norm mikroplastiko-

wych do rzeczywistych warunków procesów włókienniczych.

4. Literatura

- [1] T.S. Galloway, M. Cole, C. Lewis, Interactions of microplastic debris throughout the marine ecosystem, *Nat. Ecol. Evol.* 1 (2017) 1–8. doi:10.1038/s41559-017-0116.
- [2] M.A. Browne, P. Crump, S.J. Niven, E. Teuten, A. Tonkin, T. Galloway, R. Thompson, Accumulation of microplastic on shorelines worldwide: Sources and sinks, *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 9175–9179. doi:10.1021/es201811s.
- [3] M. Cole, P. Lindeque, C. Halsband, T.S. Galloway, Microplastics as contaminants in the marine environment: A review, *Mar. Pollut. Bull.* 62 (2011) 2588–2597. doi:10.1016/j.marpolbul.2011.09.025.
- [4] K.L. Law, Plastics in the Marine Environment, *Ann. Rev. Mar. Sci.* 9 (2017) 205–229. doi:10.1146/annurev-marine-010816-060409.
- [5] R. Dris, J. Gasperi, M. Saad, C. Mirande, B. Tassin, Synthetic fibers in atmospheric fallout: A source of microplastics in the environment?, *Mar. Pollut. Bull.* 104 (2016) 290–293. doi:10.1016/j.marpolbul.2016.01.006.
- [6] M.C. Rillig, L. Ziersch, S. Hempel, Microplastic transport in soil by earthworms, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1–6. doi:10.1038/s41598-017-01594-7.
- [7] F. Murphy, C. Ewins, F. Carbonnier, B. Quinn, Wastewater Treatment Works (WwTW) as a Source of Microplastics in the Aquatic Environment, *Environ. Sci. Technol.* 50 (2016) 5800–5808. doi:10.1021/acs.est.5b05416.
- [8] M. Cole, P. Lindeque, E. Fileman, C. Halsband, R. Goodhead, J. Moger, T.S. Galloway, Microplastic ingestion by zooplankton, *Environ. Sci. Technol.* 47 (2013) 6646–6655. doi:10.1021/es400663f.
- [9] M.L. Taylor, C. Gwinnett, L.F. Robinson, L.C. Woodall, Plastic microfibre ingestion by deep-sea organisms, *Sci. Rep.* 6 (2016) 1–9. doi:10.1038/srep33997.
- [10] R.C. Thompson, S.H. Swan, C.J. Moore, F.S. Vom Saal, Our plastic age, *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* 364 (2009) 1973–1976. doi:10.1098/rstb.2009.0054.
- [11] K.D. Cox, G.A. Covernnton, H.L. Davies, J.F. Dower, F. Juanes, S.E. Dudas, Human Consumption of Microplastics, *Environ. Sci. Technol.* 53 (2019) 7068–7074. doi:10.1021/acs.est.9b01517.
- [12] R. Geyer, J.R. Jambeck, K.L. Law, Production, use, and fate of all plastics ever made, *Sci. Adv.* 3 (2017) 19–24. doi:10.1126/sciadv.1700782.
- [13] A. Delre, Z. Perez Arribas, V. Senatore, E. Garcia John, V. Kouloumpis, L. Napolano, S. Moldovan, C. Molina, K. Mollá, E. Gallego, A. Balaguer, O. Wolf, Preparatory study on textiles for product policy instruments - 1st milestone, (2024).
- [14] International Organization for Standardization (ISO), <https://www.iso.org/home.html>, Int. Organ. Stand. (2025).
- [15] American Association of Textile Chemists and Colorists, <https://www.aatcc.org/>, Am. Assoc. Text. Chem. Color. (2025).
- [16] International Organization for Standardization (ISO), TECHNICAL REPORT ISO / TR 21960 Plastics — Environmental aspects — State of knowledge and methodologies, 2020.
- [17] International Organization for Standardization (ISO), Principles for the analysis of microplastics present in the environment (ISO 24187:2023), 2023.
- [18] International Organization for Standardization (ISO), Textiles and textile products - Microplastics from textile sources - Part 1: Determination of material loss from fabrics during washing (ISO 4484-1:2023) Textiles, 2025.
- [19] International Organization for Standardization (ISO), Textiles and textile products — Microplastics from textile sources — Part 2: Qualitative and quantitative analysis of microplastics (ISO 4484-2:2023) Textiles, 2023.
- [20] International Organization for Standardization (ISO), Textiles and textile products - Microplastics from textile sources - Part 3: Measurement of collected material mass released from textile end products by domestic washing method (ISO 4484-3:2023), 2025.

Audyt GOZ – krok w kierunku wdrożenia zasad gospodarki o obiegu zamkniętym w przedsiębiorstwie

Anetta Walawska, Magdalena Olak-Kucharczyk, Iwona Kucińska – Król, Edyta Sulak, Joanna Olczyk, Joanna Lewartowska, Renata Żyła

Sieć Badawcza ŁUKASIEWICZ - Łódzki Instytut Technologiczny, Centrum Gospodarki o Obiegu Zamkniętym

Jednym z priorytetowych obszarów Unii Europejskiej (UE) zawartych w ogłoszonym w czerwcu 2024 r. programie strategicznym na lata 2024–2029 jest obszar - *Dobrze prosperująca i konkurencyjna Europa*, gdzie duży nacisk kładzie się na powodzenie transformacji ekologicznej i cyfrowej w gospodarce [1]. Podejście takie stanowi kontynuację zasad priorytetu, który znajdował się w programie strategicznym UE na lata 2019-2024 *Budowanie neutralnej klimatycznie, ekologicznej, sprawiedliwej i socjalnej Europy*, który zakładał stworzenie wydajnej gospodarki o obiegu zamkniętym (GOZ) oraz dobrze funkcjonującego unijnego rynku energii, zapewniającego zrównoważoną, bezpieczną i przystępną cenowo energię [2].

Gospodarka o obiegu zamkniętym to model produkcji i konsumpcji, w którym produkty są projektowane w sposób umożliwiający ich dłuższe użytkowanie, ponowne wykorzystanie, naprawę i recykling. W ten sposób cykl życia produktu zostaje wydłużony, surowiec pozostaje dłużej w obiegu produkcyjnym, co w praktyce oznacza ograniczenie ilości odpadów do minimum [3].

Jednym z kluczowych kroków/etapów/elementów w procesie transformacji przedsiębiorstw w kierunku GOZ jest przeprowadzenie audytu GOZ. Jego celem jest identyfikacja obszarów, w których możliwa jest poprawa efektywności środowiskowej, ograniczenie zużycia zasobów i materiałów oraz wdrożenie działań na rzecz zrównoważonego rozwoju. Wyniki audytu stanowią podstawę do opracowania planu działania i mogą być niezbędne do ubiegania się o dofinansowanie wdrażania rozwiązań GOZ z programów/w ramach programów ogłaszanych m.in. przez Komisję Europejską, Polską

Agencję Rozwoju Przedsiębiorczości (PARP) czy Narodowe Centrum Badań i Rozwoju (NCBR).

Celem audytu GOZ jest kompleksowa analiza procesów produkcyjnych, logistycznych oraz zużycia energii, wody i innych zasobów w przedsiębiorstwie, a także identyfikacja możliwości redukcji generowanych odpadów i optymalizacji wykorzystania surowców. Audyt GOZ skierowany jest do przedsiębiorstw produkcyjnych i usługowych poszukujących skutecznych rozwiązań w zakresie minimalizacji emisji i ilości wytwarzanych odpadów, zwiększenia efektywności wykorzystania surowców, w tym surowców pochodzących z recyklingu. Stanowi również punkt wyjścia do wdrażania zrównoważonych rozwiązań produktowych i usługowych.

W kontekście rosnącej ilości globalnie generowanych odpadów włókienniczych i odzieżowych – zarówno poużytkowych, jak i produkcyjnych – transformacja przedsiębiorstw w kierunku modelu GOZ staje się szczególnie istotna dla firm z sektora włókienniczego i mody.

Audyt GOZ obejmuje:

Analizę przedsiębiorstwa pod kątem technologicznym, organizacyjnym, logistycznym, produkcyjnym i sprzedażowym wraz z oceną aktualnej efektywności energetycznej - analiza ta pozwala na identyfikację obszarów, w których przedsiębiorstwo może zmniejszyć zużycie energii, wody i innych zasobów, przyczyniając się tym samym do efektywności energetycznej oraz redukcji kosztów. Analiza procesów produkcji i dystrybucji pozwala stwierdzić, jak są wykorzystywane surowce i gdzie występują straty, a także zidentyfikować możliwości optymalizacji z wykorzystaniem narzędzi cyfrowych

i technologii przemysłu 4.0.

Analizę przedsiębiorstwa pod kątem możliwości wdrożenia zasad GOZ i przygotowania go do zmian, co pozwala na opracowanie rekomendacji oraz kompleksowego planu działań służącego wdrożeniu proponowanych rozwiązań, przy uwzględnieniu specyfiki danego przedsiębiorstwa, a także na identyfikację technologii zrównoważonego transportu, recyklingu, odzysku surowców, biotechnologii i innowacji z dziedziny przemysłu 4.0, które można wdrożyć.

Opracowanie modelu biznesowego transformacji przedsiębiorstwa w kierunku GOZ wraz z propozycjami zmian. Należy podkreślić, iż do tej pory zidentyfikowano kilkanaście modeli i typów praktyk biznesowych pozwalających na wdrożenie idei GOZ z korzyścią dla środowiska, społeczeństwa i przedsiębiorstwa [4]. Wśród nich na szczególną uwagę zasługuje model ReSOLVE – zestaw sześciu strategii biznesowych zaproponowanych przez konsultantów Ellen MacArthur Foundation i firmy konsultingowej McKinsey w raporcie Growth Within: A Circular Economy Vision for Competitive Europe [5], obejmujący takie działania jak: regeneracja (*regenerate*), współdzielenie (*share*), optymalizacja (*optimise*), zapętlenie (*loop*), wymiana (*exchange*).

Regeneracja obejmuje wszystkie działania zmierzające do przejścia na odnawialne materiały i źródła energii, poprzez: ograniczenie ilości zużywanych materiałów pierwotnych, przechodzenie na odnawialne źródła energii i materiały, ograniczenie stosowania materiałów niebezpiecznych i surowców krytycznych lub surowców trudnych do poddania procesom recyklingu czy lokalizowanie ośrodków produkcyjnych w eko-parkach przemysłowych, itp.

Współdzielenie – czyli dzielenie się ze współużytkownikami - to sposób, by maksymalizować wykorzystanie produktu czy usługi. Współdzielenie to także ponowne wykorzystanie produktów, o ile są one technicznie sprawne i dopuszczone do użytku (np. zasada second-hand) oraz przedłużanie życia produktów poprzez ich konserwację,

naprawy i odpowiedni sposób projektowania dóbr, które zwiększają ich trwałość.

Współdzielenie może być realizowane poprzez: tworzenie platform współdzielenia, wymiany oraz tworzenie symbioz przemysłowych.

Optymalizacja obejmuje działania ukierunkowane na zwiększanie wydajności i efektywności produktu oraz minimalizowanie odpadów powstających w procesie produkcyjnym i łańcuchu dostaw poprzez: ograniczenie ilości wytwarzanych odpadów, odzysk i ponowne wykorzystanie szeroko rozumianych odpadów, ekoprojektowanie przewidujące możliwość łatwiejszego utrzymania, naprawy, modernizacji, recyklingu, a także rozwój usług oraz procesów mających na celu powszechne wykorzystanie produktów ubocznych. Istotne jest, że optymalizacja odbywa się bez konieczności wprowadzania zmian w posiadanej technologii.

Zamykanie obiegów - zapętlanie – to dążenie do utrzymania komponentów i materiałów w obiegu zamkniętym poprzez ich regenerację, ponowne wykorzystanie dóbr, recykling materiałów - upcycling, downcycling, odzysk surowców. Przykłady: ponowne wykorzystanie produktów, recykling, odzysk surowców, minimalizowanie strat materiałowych i energetycznych, wydłużanie cyklu życia produktu, wydłużanie okresu użytkowania produktu, itp.

Wirtualizacja - to model działania zakładający dostarczenie konkretnej użyteczności wirtualnie zamiast materialnie, np. poprzez: przekształcenie produktu w usługę, wirtualizację usług, produktów, posiadanie dóbr wirtualnych, projektowanie cyfrowe.

Wymiana - zakłada zastępowanie starych materiałów i technologii nowymi - zaawansowanymi, stosowanie nowoczesnych technologii oraz wybieranie nowoczesnych produktów i usług.

Wdrożenie zasad GOZ w przedsiębiorstwie niesie ze sobą wiele korzyści, między innymi:

- oszczędności surowców i energii poprzez efektywne wykorzystanie dostępnych zasobów,
- redukcję kosztów operacyjnych i związanych ze zużyciem zasobów, odpadami i opłatami środowiskowymi

- otwarcie na nowe rynki zbytu i możliwość dofinansowania proekologicznych rozwiązań,
- zmniejszenie negatywnego wpływu prowadzonej działalności gospodarczej na środowisko,
- zwiększenie zysków wskutek zwiększenia konkurencyjności,
- lepsze zarządzanie ryzykiem,
- zgodność z obowiązującymi wymaganiami prawnymi,
- pozytywny wizerunek firmy [4]

Bibliografia

https://european-union.europa.eu/priorities-and-actions/eu-priorities/european-union-priorities-2024-2029_pl
https://european-union.europa.eu/priorities-and-actions/eu-priorities/european-union-priorities-2024-2029/european-union-priorities-2019-2024_pl
<https://www.europarl.europa.eu>
<https://gozwp praktyce.pl>
 Raport Growth Within: A Circular Economy Vision for Competitive Europe, 2015, <https://www.mckinsey.com>

CHEMIK POLSKI

CZASOPISMO

POŚWIĘCONE WSZYSTKIM GAŁĘZIOM CHEMII
TEORETYCZNEJ I STOSOWANEJ

CHEMIK POLSKI Nr 9 str. 170-171

Handel farbami naturalnymi w Państwie rosyjskiem.

W Państwie rosyjskiem rozchodzą się w wielkich ilościach dwie główne kategorie farb: ziemne, używane do malowania budynków oraz barwniki organiczne, zaspakajające potrzeby przemysłu włóknistego. Ten ostatni używa 90% wszystkich barwników pochodzenia smołowego. Pozostałe 10% idą na zaspokojenie potrzeb przemysłu papierniczego, garbarskiego, mydlarskiego, lakierniczego i innych.

Głównymi w Państwie ogniskami zbytu są Moskwa, Warszawa, Łódź, Petersburg, prowincje Nadbałtyckie i Odesa. Moskwa jest centrem, zaopatrującym cały przemysł włóknisty guberni Moskiewskiej i Włodzimierskiej, a za pośrednictwem jarmarku w Nowogrodzie Niżowym i cały basen Wołgi, Rosyję północno-wschodnią, główne siedlisko drobnego przemysłu włóciarskiego i Syberyę. Warszawa i Łódź obsługują nie tylko Królestwo Polskie, lecz Litwę, Podole, Wołyń i Ukrainę. Fabrykacja farb mniej jest tu rozwinięta, niż w prowincjach Nadbałtyckich i Petersburgu, lecz konsumpcja ich w znacznym stopniu przewyższa obie te prowincje. Szczególnie duże zapotrzebowanie daje się stwierdzić w przemyśle garbarskim. Trzecie miejsce zajmuje Petersburg. Wiele

barwników idzie tu na zaspokojenie potrzeb przemysłu włóknistego, niemniej jednak zużywają warsztaty budujące okręty. Konkuruje on dość skutecznie z prowincjami Nadbałtyckimi w produkcji niektórych gatunków, Czwarte miejsce zajmują te ostatnie jako konsument, lecz jako producent pomyślnie konkurują z innymi miejscowościami i zawiadnęły produkcją ultramaryny i ekstraktów drzewnych. Są to poważne cyfry wwozu. Odesa zaopatruje w farby całe południe Rosyi.

Widoczną jest walka między barwnikami sztucznymi a naturalnymi. Barwniki czarne, niebieskie i czerwone posiadają szczególne znaczenie dla przemysłu włóknistego. Czerwone barwniki tracą względnie na znaczeniu. Miejsce ich zajmują tanie jaskrawe perkaliki. Farbiarnie czerwieni tureckiej przesuwają rynki swego zbytu coraz dalej na wschód, do środkowo-azjatyckich posiadłości rosyjskich oraz do Persyi.

Barwniki naturalne czerwone: krap, maranga, koszenila znikły prawie zupełnie. Bogate niegdyś pola, pokryte krapem, zostały zmienione w wielkie plantacje bawełny. Nie wielkie ilości tego barwnika znajdują zastosowanie do farbowania kobierców środkowo-

azyatyckich. Koszenia znajduje zastosowanie w niewielkiej ilości w cukiernictwie, gdyż prawo zabrania używania barwników anilinowych. Nic dziwnego, że te ostatnie usunęły w zupełności koszenia. której pud kosztował w 1870 r. 1200 rubli, gdy teraz dają zań 75 rubli.

W dziedzinie barwników czarnych i niebieskich, sprawy nie zaszły jeszcze daleko. Indygo sztuczne nie usunęło jeszcze naturalnego, a czarne barwniki anilinowe nie mogą jeszcze skutecznie konkurować z wyciągami. Obecnie jeszcze jest wielkie zapotrzebowanie ekstraktów drzewnych w przemyśle włóknistym, a specjalnie w sukiennictwie, w przemyśle jedwabnym i garbarstwie. Przeniesienie produkcji ekstraktów drzewnych w granice Rosyi dało możność obniżenia ceny puda z 14 rubli na 7 - 8. Drugą przyczyną jest łatwość farbowania i większe przystosowanie do gustu konsumenta. W przemyśle jedwabnym te wyciągi utrzymały się z tego powodu, że służą jednocześnie i jako środki obciążające. Przemysł wełniany Rosyi właściwej, znajduje się w rękach drobnych fabrykantów, którzy nie zatrudniają pracowników inteligentnych, lecz majstrów samouków, w których interesie leży używanie wyciągów drzewnych i usuwanie prostszych i jednolitych w swych własnościach barwników anilinowych. Nieprzyjemny zapach barwników siarkowych utrudnia ich rozpowszechnienie. Rozstrzygające znaczenie w tej walce mieć będzie może postanowienie ministerium wojny, żądające wprowadzenia barwników anilinowych z powodu ich większej trwałości. Dane statystyczne urzędowe wskazują, że w 1901 r. wyprodukowano w Rosyi wyciągów drzewnych za 3 000 000 rubli. Od tego czasu do 1905 r., produkcja tego artykułu zmniejszyła się nieznacznie, natomiast wzrosła nadzwyczajnie produkcja barwników sztucznych smołowych, która dosięgła w 1904 r. 6 000 000 rb.

Głównem ogniskiem rozpowszechnienia indyga naturalnego jest przemysł domowy, zużywający 3/5 całej konsumpcji tego barwnika. Wielkie manufaktury bawełniane używają prawie wyłącznie indyga sztucznego (90%). W 1903 r. import całkowity indyga

wynosił 2 780 000 rubli. Z tego 1/3 uważać należy za sztuczne, 2/3 zaś za indygo naturalne. Całkowita konsumpcja indyga w Rosyi wynosi 1/10 konsumpcji świata. Fabrykanci indyga sztucznego i czarnych barwników anilinowych, starają się wszelkimi sposobami szerzyć swoje towary, lecz spotykają dość wiele trudności z powodu przesądów zakorzenionych wśród konsumentów.

Materyały surowe, służące do fabrykacji farb, w nieznacznej bardzo mierze eksploatowane są w Rosyi. Grafit spotyka się nad Peczorą, na Uralu, w stepach Kirgiskich, a przede wszystkim w Turuszańsku na Syberii. Kreda spotykana jest w wielkich ilościach pod Biełgorodem, Kurskiem, Woroneżem, nad Wolgą i w wielu innych miejscach. Kreda zdolna do fabrykacji kitów znajduje się nad jeziorem Ładoskiem. Petersburg i prowincje Nadbałtyckie używają jednak przeważnie kredy szlamowanej szwedzkiej i duńskiej. Względnie duże znaczenie posiadają ochry. Znajdują się one w Krzywym Rogu i w Polsce. Tu znajdują dość szerokie zastosowanie. Prócz nich są jeszcze pokłady nad jeziorem Ładoskiem, pod Jarosławiem, Saratowem, w guberni Tulskiej i na Kaukazie. Biel cynkowa jest produkowana przez fabrykę Sosnowicką z materyałów krajowych, lecz nie jest w stanie pokryć zapotrzebowania. Biel ołowiana produkowana jest z niemieckich i angielskich materyałów surowych. Rudy chromowe Uralskie używane są do fabrykacji rozpuszczalnych soli chromowych, z których, drogą dalszego przerobu, otrzymywane są farby chromowe. Rudy miedziane spotykane są w wielu miejscach Rosyi, Polski i Finlandyi. Wyrabiają cokolwiek farby malachitowej z odpadków miedzi.

Młyny przerabiające baryt, skupiają się w Rydze, Rewlu i Petersburgu. Materyał surowy przywożony jest z Niemiec. W Odesie przerabiany jest baryt kaukaski, który usunął zupełnie wwoz z Niemiec.

(Chem. Ind. 22 676. — 23. 707.) B. M

Marian Ignatowicz (1923 – 1994)



Mój Tato, Marian Ignatowicz urodził się 19 lipca 1923 roku w bardzo znanej na całym świecie miejscowości, w Janowie Podlaskim. Był jedynym dzieckiem Henryki z domu Chaleckiej i Jana Ignatowicza. Babcia Henia zmarła tragicznie w przeddzień wigilii 1949 roku, jak wyszła na dworzec w Siedlcach po syna. Zginęła przypadkiem zastrzelona zabłąkaną kulą w trakcie zamieszek ulicznych. W 1936 roku rodzina przeprowadziła się do Siedlec, gdzie dziadek Jan dostał posadę sekretarza w sądzie w Siedlcach. Tato naukę zaczął w szkole podstawowej w Janowie Podlaskim, a w Siedlcach ją skończył i kontynuował naukę w gimnazjum im. B. Prusa. Po wybuchu II wojny światowej dziadkowie wywieźli ojca do Konstantynowa, do jego dziadków Chadeckich. Michał Chadecki był administratorem dóbr rodziny Zyberk-Platerów w Konstantynowie Podlaskim.

W 1940 roku Tato wrócił do Siedlec i kontynuował naukę w zasadniczej szkole handlowej. W latach 1942-1944 uczęszczał na tajne komplety w liceum matematyczno-

fizycznym, gdzie otrzymał maturę. 1 sierpnia 1944 roku Siedlce odzyskały niepodległość i ojciec zatrudnia się na dwa miesiące na poczcie. Wtedy również zaczęło się tworzyć Ludowe Wojsko Polskie, do którego się zaciągnął 15 października 1944 roku. Przeszedł szlak bojowy do Berlina. Po zakończeniu wojny jego oddział trafił do Łodzi, gdzie został zdemobilizowany 15 października 1945 roku. Jego dowódca powiedział ojcu, że Politechnika Łódzka zaczyna nabór studentów. Zapisał się na wydział chemiczny, który skończył otrzymując tytuł magistra inżyniera chemika w 1951 roku. Pracę dyplomową pisał pod kierownictwem prof. dra. A. Nowakowskiego, w katedrze technologii chemii organicznej: **„Otrzymywanie chlorku winylidenu, polimeryzacja jego w meta-nolu oraz badanie ciężaru cząsteczkowego metodą krioskopową”**. Już podczas studiów pracował od stycznia 1950 roku w Xenonie, który opuścił 15 czerwca 1951 roku na rzecz ZPB Boruta. Początkowo pracował na produkcji, później jako kierownik zmiany, technolog oddziału, kierownik oddziału, technolog wydziału. W 1957 roku przenosi się do pionu badawczego w Zakładowym Laboratorium Badawczym (utworzone w 1955 roku), gdzie zostaje kierownikiem pracowni. 3 kwietnia 1967 roku otrzymał zgodę na doktoryzację w katedrze Technologii Barwników PŁ i prowadzenie badań w zakresie kondensacji chlorku chlorocholiny z aminami aromatycznymi. Niestety nie wiem, dlaczego do tego nie doszło. A szkoda. W 1984 roku przeszedł na emeryturę, ale dalej pracował w niepełnym wymiarze godzin.

Był autorem i współautorem 10 patentów:

- 1961 r.- patent nr 23077; Sposób otrzymywania Brunatu do druku R,
- 1969 r.- patent nr 28048; Sposób wytwarzania cyklicznych eterów pochodnych wiolan tronu,
- 1969 r.- patent nr 31134; Sposób wytwarzania soli kwasu dwufenyloamino-p-amino-N-alkilo-sulfonowego i jego pochodnych,
- 1970 r.- patent nr 31547; Sposób wytwarzania

- kationowych barwników azowych,
 1971 r.- patent nr 37227; Sposób wytwarzania
 żółcieni barwiącej włókna poliakrylonitry
 lowe,
 1971 r.- patent nr 39711; Sposób wytwarzania
 kationowych barwników azowych,
 1976 r.- patent nr 74244; Sposób wytwarzania
 nierozpuszczalnej w wodzie czerwieni
 azowej,
 1976 r.- patent nr 80182; Środek barwiący do
 włókien syntetycznych,
 1979 r.- patent nr 100536; Sposób wytwarzania
 dyspersyjnych barwników azowych
 o trwałej strukturze krystalicznej,
 1979 r.- patent nr 101901; Sposób wytwarzania
 półproduktów do barwników dyspersyj-
 nych.
 1981 r.- patent nr 144837; Sposób wytwarzania
 barwników azowych rozpuszczalnych
 w wodzie.

Współrealizował prace badawcze na po-
 trzeby ZPB Boruta:

- 1960 r.- O syntezie 4,10- dwubromoantatronu,
 1963 r.- Półprodukty do barwników oksydacyj-
 nych tworzonych na włóknie,
 1965 r.- Farbowanie syntetycznych włókien na
 kolor czarny barwnikami tworzonymi na
 włóknach,
 1966 r.- Barwniki zasadowe zawierające łańcu-
 chy alifatyczne. We współpracy
 z mgr inż. J. Wróblewskim.

Otrzymał wiele nagród, odznaczeń i dyplo-
 mów uznania:

- 1966 r.- Świadectwo Racjonalizatorskie za pro-
 jekt Nowa metoda produkcji Czerni
 syntenowej A i wywoływacza syntenowe
 go RL jako antyimport,
 1975 r.- za 25 lat i w 1982 r.- za 30 lat pracy,
 1972 r.- nagroda ministra Nauki, Szkolnictwa
 Wyższego i Techniki za opracowanie
 technologii i uruchomienie produkcji
 barwników zasadowych dla włókien
 poliakrylonitrylowych.
 1974 r.- Świadectwo Racjonalizatorskie za pracę:
 Zmiana technologii Żółcieni syntenowej
 złotawej P2G.
 1977 r.- dyplom i złota odznaka Zasłużonego
 Racjonalizatora Produkcji od ministra
 Przemysłu Chemicznego.
 1978 r.- odznaka Zasłużony pracownik
 ZPB Boruta.
 1978 r.- otrzymuje tytuł Młodego Mistrza Techniki

- za zajęcie pierwszego miejsca w zakła-
 dowych eliminacjach Turnieju w 1977 r.
 1979 r.- Dyplom i złota odznaka Przdownika
 Pracy Socjalistycznej za zasługi dla
 przemysłu chemicznego.
 1983 r.- Dyplom i złota odznaka Przdownika
 Pracy Socjalistycznej za zasługi dla
 przemysłu chemicznego.
 1983 r.- nagroda dyr. Boruty za opracowanie
 i wdrożenie nowej metody otrzymywania
 p-aminoacetanilidu.
 1984 r.- nagroda dyr. Boruty za uruchomienie
 nowej technologii otrzymywania
 Kwasu FC.

Ojciec był dowcipasem. Pamiętam histo-
 rię z 1978 roku, przyznania mu tytułu Mło-
 dego Mistrza Techniki. To było upalne lato,
 niedziela. Ojciec zameldował nam, że jedzie
 do Boruty po odbiór nagrody. Wyszliśmy
 z mamą do przedpokoju, gdzie ojciec stał
 w krótkich spodenkach i kolorowej koszuli
 z krótkimi rękawami. Mama zapytała go czy
 aby na 100% ma zamiar tak ubrany pojechać
 na spotkanie z panem ministrem. No tak, a co
 jest nie tak? Krótkie spodenki?? No tak, prze-
 cież jest upał, a do tego to wyróżnienie dla
 MŁODEGO racjonalizatora! Nie wygłupiaj
 się! Gdzie, do czego ma Ci przypiąć minister
 tą odznakę?? Po pół godzinie ojciec wymiękł
 i założył koszulę z krawatem i garnitur!

Zawsze dziwiłam się jak on czytał abs-
 trakty i opracowania naukowe badaczy świa-
 towych w języku angielskim, którego nie znał!
 Nauczył się kilkaset potrzebnych słów i to wy-
 starczało mu do tłumaczenia tekstów.
 Z Boruty przynosił prawie codziennie dow-
 cipy, oczywiście polityczne, które nam sprze-
 dawał wieczorem.

Zbierał znaczki. Do dziś mam 6 klaserów.
 Prowadził „badania naukowe” z rachunku
 prawdopodobieństwa notował wszystkie lo-
 sowania Totolotka i typował numery na pod-
 stawie częstości ich występowania w losowa-
 niach. Te, co były bardzo często i te, które
 dawno nie występowały. Miało to czasami
 sens, ale sam nie grał! Szkoda.

Jego największą pasją była działka. Naku-
 pował sporo książek o ogrodnictwie, czytał je
 i stosował zawarte tam porady. Kiedyś stwier-
 dziłam, że jest magistrem rolnikiem. Było to
 bardzo trafne i większość znajomych rodzi-
 ców tak go nazywało. Ja w domu nie

mówiłam do niego tato, tylko – magister!

Jak ojciec znalazł się w Łodzi, już wiemy. Studiując zamieszkał na stacji u pani Denel, sąsiadki moich dziadków Michałowskich po kądzieli. Moja mama 5 lat młodsza od ojca, też zaczęła studia na PŁ, i też na wydziale chemicznym. Tak chemia ich połączyła, że we wrześniu 1952 roku wzięli ślub, a ojciec przeniósł swoje rzeczy piętro wyżej. Rok później ja się urodziłam. Dziadkowie Michałowscy, rodzice mojej mamy Zofii, też dość przypadkowo wyładowali w Łodzi. Dziadek Kazimierz Michałowski był wojskowym. Służył w Przemyśle. W 1930 roku dostał rozkaz przeniesienia do Łodzi. Wojsko Polskie tworzyło wtedy garnizon Łódź. Służył w 10 Kaniowskim PAL. Po przeniesieniu do Łodzi rodzina Michałowskich zamieszkała na Osiedlu Montwiłła-Mireckiego na Srebrzyńskiej 99.

Tato zmarł 8 maja 1994 roku, dość niespodziewanie. Dzień wcześniej byłam w domu i ojciec rozwieszał pranie. To była niedziela, a w środę miał mieć operację. Rak prostaty, choroba, na którą zmarło wielu pracowników Boruty.

Córka Basia

* * * * *

Pana Mariana Ignatowicza poznałem w 1970 roku, zaraz po podjęciu pracy w ZPB BORUTA w Zgierzu, po ukończeniu studiów na Politechnice Łódzkiej. Trafiłem na staż do Zakładowego Laboratorium Badawczego Boruty do pracowni barwników anilanowych (kationowych) kierowanej przez Pana Janusza Wróblewskiego. Pan Marian wtedy był zastępcą kierownika całego laboratorium i jednocześnie zajmował się koordynowaniem prac wszystkich zatrudnianych w nim stażystów, których w tym czasie była spora grupa. W 9-cio miesięcznej pracy stażowej miałem zajmować się zebraniem literatury technicznej, przeprowadzeniem syntezy i oceny przydatności kilku wybranych barwników z grupy trójarylo-metanowych (zasadowych) do ewentualnego uzupełnienia aktualnie

produkowanego asortymentu. Obejmował on w tym czasie takie barwniki jak Zieleni Mała-chitowa, Zieleni brylantowa, Błękiti Wiktorii, Rodamina B, Eozyna i Auramina. Od samego początku zostałem „uprzejmie poinformowany” przez koleżanki i kolegów, aby dołożyć starań w pełnym zebraniu literatury, na co miał zwracać szczególną uwagę Pan Marian przy końcowym zaliczeniu stażu. Był znany ze swojej skrupulatności w tym zakresie i bardzo wymagający dla bezpośrednio podległych sobie chemików. Niektórzy koledzy Pana Mariana, szczególnie z oddziałów produkcyjnych często żartowali, że pewnie zabiera ze sobą do domu codziennie jakiś tom Chemical Abstracts lub opis patentowy, aby na noc umieszczać pod poduszkę. Słyszając te opowieści stałem się w pewnym sensie na czas stażu takim mołem czasopismniczo-książkowym i patentowym, Zaowocowało to tym, że, przed Komisją zaliczającą staż, w przeszukiwaniu literatury, miałem znaleziony jeden patent więcej i jedną publikację w czasopiśmie chemicznym mniej w porównaniu do zasobów Pana Mariana Ignatowicza. Wyszedłem więc w tej części na remis. Całą pracę stażową zaliczyłem z wyróżnieniem, ponieważ udało mi się wykonać syntezę kilku nowych barwników z tej grupy o dobrych własnościach użytkowych. Jednak brak dostatecznej bazy surowcowej w Polsce w zakresie półproduktów barwnikarskich nie dawał szans na ich wdrożenie. Przez 15 lat pracy, najpierw w ZLBI, a później w Służbie Technologicznej Boruty miałem przyjemność współpracować w wielu obszarach chemicznych z Panem Marianem przy rozwiązywaniu problemów zakładowych i przy wprowadzaniu nowych asortymentów barwników i półproduktów. Mogę powiedzieć, że pełne i szerokie rozpoznanie literaturowe, propagowane przez Pana Mariana oraz dyskusje w gronie specjalistów tzw. „burze mózgów” to sposób na szybkie i racjonalne innowacyjne rozwiązania technologiczne.

Stanisław Pruś

Fotografie z życia Ojca ze swoich zbiorów przekazała do zamieszczenia Córka Pana Mariana, uzupełniając one bogaty i aktywny okres Jego pracy.



Barwienie włókien Polipropylenowych

Bogumił Gajdzicki, Stowarzyszenie Polskich Chemików Kolorystów

1. Wstęp

Włókna polipropylenowe zyskują coraz szersze zastosowanie w przemyśle włókienniczym do wytwarzania wyrobów technicznych, opakowaniowych - **Rafia polipropylenowa**, lub **rafia PP**, to materiał opakowaniowy wykonany z tkanych wstęg zorientowanego polipropylenu, odzież oraz wyrobów służących do wyposażenia wnętrz między innymi dywanów. Jest stosowany do wytwarzania włókna metodą melt-blow, która stanowi ok. 10% produktów tego typu na rynku. W Europie produkowane jest około 2,4 miliona ton włókien polipropylenowych rocznie, z ciągłą tendencją do zwiększania tej produkcji [1, 2].



Polipropylen jest wytwarzany jedną z prostszych metod i należy do jednych z najtańszych włókien syntetycznych. Bieżące informacje o sprzedaży polipropylenu wskazują na zmniejszenie jego zapotrzebowania o 3,97% od początku 2025 roku. Historycznie, polipropylen osiągnął wszechczasowy szczyt cenowy na poziomie 12035,00 EUR/t w czerwcu 2014 roku.

W roku 2001 cena rynkowa polipropylenu wynosiła 0,68 – 0,97 \$/kg w porównaniu do PET 2,11 – 2,55 \$/kg, PAN 2,11 – 2,60 \$/kg i PA 6,6 od 3,15 do 3,65 \$/kg. Ceny na rynku poliolefin w 2024 roku w Polsce zmieniały się z wielu powodów, takich jak: poziom popytu ze strony przetwórców, dostępność i ilość materiału importowego, cena ropy naftowej, wpływ ogólnoeuropejskiej sytuacji gospodarczej,

a także geopolitycznej sytuacji na świecie.

W sierpniu 2024 r. z różnych przyczyn doszło do zatrzymania produkcji u kilku europejskich producentów poliolefin, takich jak Unipetrol, ExxonMobil, Borealis i INEOS co przyczyniło się do wzrostu cen wszystkich rodzajów polipropylenu.

W 2025 roku oczekuje się, że ceny propylenu spadną, co może być wynikiem słabej aktywności w sektorach takich jak budownictwo, rolnictwo oraz stagnacja w przemyśle motoryzacyjnym. Importowany materiał pochodzenia tureckiego i południowokoreańskiego zwiększa podaż polipropylenu na rynku.

Grupa Azoty poinformowała, że notowania cen kontraktowych kopo- i homopolimerów polipropylenu na europejskim rynku odnotowały w trzecim kwartale 2024 roku wzrost o średnio 11,1% r/r. Polipropylen jest produktem petrochemicznym, więc jego cena jest w dużej mierze zależna od kosztów surowców ropopochodnych, zwłaszcza ropy naftowej i gazu. Wzrost cen surowców energetycznych i naftowych może prowadzić do wyższych kosztów produkcji polipropylenu, co może wpływać na jego cenę i popyt.

Więcej niż 95% stosowanych włókien polipropylenowych jest barwionych pigmentami w masie podczas procesu ich wytwarzania, co zapewnia doskonałe odporności wybarwień na większość parametrów użytkowych, w tym również na światło. Ze względu jednak na aktualne wymogi rynku istnieje zainteresowanie opracowaniem praktycznego sposobu barwienia tego włókna w małych, dostosowanych dla potrzeb rynku partiach, co nie jest ekonomicznie uzasadnione w metodzie barwienia w masie. Brak możliwości barwienia włókien polipropylenowych tradycyjnymi barwnikami w procesach kąpielowych stanowi istotne ograniczenie w szerszym ich stosowaniu. Ze względu na bardzo niewielkie powinowactwo prawie wszystkich znanych barwników do tego niepolarnego tworzywa

włókna, jak do tej pory nie opracowano praktycznej metody barwienia tych włókien w wyrobach włókienniczych.

Dzięki bardzo wysokiej hydrofobowości transport wilgoci przez tkaniny czy dzianiny polipropylenowe jest bardzo szybki pozostawiając wyrób suchym i ta cecha jest pozytywną cechą wyrobów wykonanych z tych włókien w zastosowaniach medycznych, higienicznych czy odzieży sportowej będącej w kontakcie ze skórą. W zależności od rodzaju monomeru oraz metody i mechanizmu polimeryzacji powstają poliolefiny różniące się zarówno strukturą jak i wartością ciężaru cząsteczkowego; mogą one aktualnie znaleźć zastosowanie w wielu dziedzinach, np. jako tworzywa konstrukcyjne i opakowaniowe, włókna, kauczuki, a także dodatki regulujące lepkość olejów silnikowych. Pod względem skali produkcji poliolefiny zajmują pierwsze miejsce wśród wytwarzanych polimerów.

2. Otrzymywanie i właściwości włókien polipropylenowych

Postępy w syntezie poliolefin są nierozzerwalnie związane z rozwojem wiedzy w dziedzinie katalizatorów organometalicznych, dzięki którym stało się możliwe otrzymanie polimerów o regularnej budowie, niezbędnych przy otrzymywaniu włókien, stosując niskie ciśnienia.

Takie polimery stereoregularne odznaczają się wysokim stopniem krystaliczności, wysoką wytrzymałością oraz wysoką temperaturą topnienia.

Początkiem szybkiego postępu w dziedzinie polimeryzacji olefin było odkrycie przez Zieglera w 1956 r. katalizatorów polimeryzacji etylenu [3]. Natomiast badania Natty doprowadziły do rozwoju procesów polimeryzacji stereoregularnej [4].

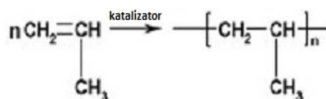
Polimeryzacja wobec kompleksów katalizatorów jest procesem jonowym. Istotą tej reakcji jest brak procesów wolnorodnikowych, prowadzących do rozgałęzień łańcucha tworzonego polimeru. Do inicjowania polimeryzacji niskociśnieniowej polipropylenu używa się katalizatory Zieglera – Natty $TiCl_3$ i $B(C_2H_5)_2$ oraz $TiCl_4$ + $Al(C_2H_5)_3$ [5, 6], w ilości 0,3 – 0,6% wag. w stosunku do monomeru, nierozpuszczalne lub rozpuszczalne o działaniu stereospecyficznym [7].

Polimeryzację wykonuje się sposobem periodycznym, pod ciśnieniem 20 – 30 atmosfer, w temperaturze 60 – 100° C [8, 9]. Jako rozpuszczalnik stosuje się pentan, propan lub niższe frakcje benzyny. Używanie rozpuszczalnika ułatwia odprowadzenie ciepła wywołującego się w czasie syntezy. Ilość oraz skład katalizatora posiadają decydujący wpływ na masę cząsteczkową powstającego polipropylenu oraz na jego właściwości, szczególnie na zawartość fazy stereoregularnej [10, 11].

W wyniku polimeryzacji otrzymuje się produkt, który składa się zarówno z fazy izotaktycznej jak i ataktycznej. Wzrost stężenia katalizatora powoduje zwiększenie szybkości polimeryzacji, ale obniża się jednocześnie masa cząsteczkowa polipropylenu. Przy stosowanych powszechnie stężeniach katalizatora, stopień przemiany monomeru osiąga wartość około 90% wag. po upływie 4 - 6 godzin trwania procesu.

Ważnym parametrem wpływającym na szybkość procesu jest temperatura. Zwykle jej podwyższenie prowadzi do wzrostu szybkości reakcji i wyraźnego obniżenia masy cząsteczkowej. Inny sposób regulowania masy cząsteczkowej polega na wprowadzeniu do środowiska reakcji specjalnych regulatorów, takich jak trietyloamina czy pochodne mocznika [12, 13].

Zawartość fazy stereoregularnej zależy głównie od składu katalizatora. Zwiększenie grupy alkilowej w związku glinoorganicznym powoduje obniżenie zawartości fazy izotaktycznej. Również rodzaj soli tytanu wpływa na stereoregularność polipropylenu. Produkty o najwyższej zawartości fazy izotaktycznej otrzymuje się przy użyciu katalizatora składającego się z tri-alkiloglinu i tetrachlorku tytanu [14].



Rys. 1. Schemat reakcji otrzymywania polipropylenu; n – stopień polimeryzacji.

Zmieniając skład i ilość katalizatora oraz warunki prowadzenia procesu można regulować właściwości otrzymanego polipropylenu. Warunki te dobiera się w ten sposób, aby dla celów włókienniczych otrzymać polimer o dużej zawartości fazy stereoregularnej. Najlepsze właściwości włóknotwórcze wykazuje polipropylen o zawartości 80 – 90% fazy stereoregularnej, chociaż można formować włókna z polipropylenu o mniejszej stereoregularności [15].

Po zakończeniu procesu polimeryzacji, polimer wypada w postaci proszku. Po przemyciu polimeru najpierw alkoholem, w celu rozłożenia katalizatora, a następnie wodą, produkt odwirowuje się i suszy.

Polimeryzację wobec katalizatorów Philipsa (tlenki chromu osadzone na tlenkach glinu) i Indiona prowadzi się również w środowisku ciekłych węglowodorów takich jak propan, pentan, dekalina, benzen, toluen. Temperatura w przypadku katalizatorów Philipsa wynosi 70 – 100°C, a ciśnienie około 45 at. Katalizatory Indiona (tlenki molibdenu osadzone na tlenkach glinu, tytanu i cyrkonu) wymagają wyższej temperatury procesu 100 – 200°C i ciśnienia 70 at. [16].

Na właściwości polipropylenu i formowanych włókien decydujący wpływ posiada:

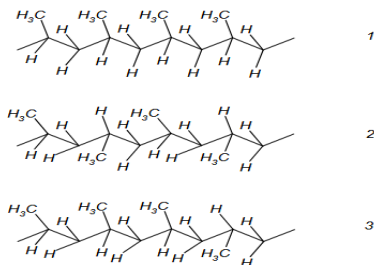
- masa cząsteczkowa polimeru,
- zawartość fazy stereoregularnej,
- stopień krystaliczności tworzywa.

Polipropylen do wytwarzania włókien posiada masę cząsteczkową zawartą w granicach 80 000 – 250 000. Wzrost masy cząsteczkowej powoduje dość znaczne zwiększenie wytrzymałości włókien na rozciąganie, nie wpływa natomiast w widoczny sposób na ich wydłużenie. Duża masa cząsteczkowa utrudnia jednak formowanie włókien ze względu na zbyt wielką lepkość roztworu.

Pojęcie fazy stereoregularnej nie należy utożsamiać z krystalicznością, ale zależnie od warunków termicznych, na przykład na skutek powolnego chłodzenia, ataktyczny polipropylen może wykazywać wyższy stopień krystaliczności od szybko schłodzonego polipropylenu izotaktycznego. Na ogół jednak stereoregularny polipropylen odznacza się jednocześnie wysokim stopniem

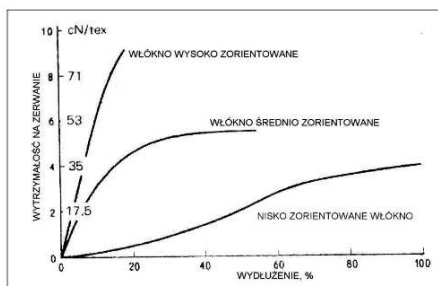
krystaliczności.

- 1 – polimer izotaktyczny,
- 2 – polimer syndiotaktyczny,
- 3 – polimer ataktyczny,



Rys. 2. Możliwa konfiguracja łańcucha polipropylenu

Polipropylen jest najprostszym przykładem polimeru, w którym występuje zjawisko stereospecyficznej budowy. W konfiguracji izotaktycznej podstawniki $-CH_3$ przy atomie węgla w łańcuchu są rozmieszczone po jednej stronie łańcucha. Strukturę polimeru, w którym podstawniki są rozmieszczone regularnie na przemian po obu stronach nazwano syndiotaktycznym. Jeśli podstawniki są rozmieszczone w łańcuchu węglowym przypadkowo, to taką konfigurację określa się ataktyczną.



Rys. 3. Zmiana właściwości mechanicznych włókien w zależności od udziału frakcji stereoregularnej tworzywa [1].

Fazy stereoregularna - izotaktyczna i ataktyczna różnią się znacznie rozpuszczal-

nością. Ataktyczny polipropylen rozpuszcza się w wielu niepolarnych rozpuszczalnikach jak heptan, toluen, etery i inne, natomiast izotaktyczny nie rozpuszcza się w normalnej temperaturze w żadnym ze znanych rozpuszczalników.

Rozpuszczanie następuje jedynie w niektórych chlorowcopochodnych węglowodorach, w wyższych frakcjach benzyny, a szczególnie dobrze w dekalinie i tetralinie w temperaturze 80 – 100° C.

Wzrost zawartości fazy stereoregularnej powoduje podwyższenie temperatury topnienia polimeru, zwiększa się lepkość stopu i wytrzymałość włókien. Stereoregularna faza krystaliczna topi się w temperaturze 160 – 170° C, natomiast ataktyczna, bezpostaciowa już w temperaturze 70 – 80° C. W typowym polipropylenie występuje więcej jak 90% obszarów krystalicznych, to jest najwyższa wartość spośród wszystkich stosowanych włókien syntetycznych.

Temperatura topnienia obu faz zależy oczywiście od masy cząsteczkowej i wzrasta z jej podwyższeniem. Lepkość stopionego polipropylenu oraz charakter krzywych reologicznych zależy również od zawartości fazy stereoregularnej. Lepkość stopionego polipropylenu jest znacznie większa od lepkości stopionego poliamidu lub poliestru i obniża się znacznie wraz ze wzrostem temperatury. Obniżenie lepkości następuje również na skutek zawartości fazy ataktycznej, która działa jako plastyfikator [17]. Zmieniając masę cząsteczkową oraz zawartość fazy stereoregularnej można regulować warunki formowania i właściwości włókien polipropylenowych. Dużą zawartość fazy stereoregularnej w polipropylenie można uzyskać dobierając odpowiednie warunki prowadzenia polimeryzacji lub przez usunięcie fazy ataktycznej za pomocą rozpuszczania w cieczach, które nie rozpuszczają izotaktycznego polipropylenu.

Tablica 1. Porównanie wybranych właściwości niemodyfikowanych włókien

Właściwość/ włókno	Polipropylen	poliester	poliamid	Poliakrylonitryl	bawełna	welna	jedwab
Gęstość, g/cm ³	0,90	1,38	1,08	1,16	1,54	1,32	1,34
Odporność na zabrudzenie	bardzo dobra	dobra	zła	Dobra	zła	zła	zła
Zawartość wody	0,05	0,4	4,5	2	8	16	11

Polipropylen ze względu na obecność grup metylowych w makrocząsteczce jest znacznie mniej odporny na działanie tlenu w podwyższonej temperaturze niż polietylen. W atmosferze beztlenowej odporny jest na ogrzewanie w temperaturze 150° C przez kilka godzin bez widocznych zmian [18]. Ogrzewanie natomiast w tej samej temperaturze, a nawet niższej w atmosferze tlenowej powoduje szybką destrukcję i obniżenie właściwości wytrzymałościowych. Z tych względów do polipropylenu dodaje się stabilizatorów w postaci antyutleniaczy takich jak dikrezylopropan, difenylamina lub pochodne fenolu;

2,6 dibutylo-4-metylofenol [19]. Stabilizatory te w ilości 0,1 – 0,5 % wag. w stosunku do polipropylenu czynią go odpornym na długotrwałe ogrzewanie w atmosferze tlenowej w temperaturze 150 – 180° C. W ten sposób zapobiega się destrukcji, jaka mogłaby występować w czasie formowania włókien ze stopionej masy i umożliwia prowadzenie procesu formowania w wyższej temperaturze co jest bardzo istotne ze względu na obniżenie lepkości stopu.

Odporność polipropylenu na działanie światła również nie jest zbyt duża, ale można ją poprawić poprzez zastosowanie odpowiednich

fotostabilizatorów, w ilości 0,2 – 1,5% wag. w stosunku do polimeru.

Włókno otrzymywane z jednorodnego polipropylenu charakteryzuje się dużą wytrzymałością na zerwanie ok. 3 cN/dtex i relatywnie małym wydłużeniem 19,6%, jest tworzywem o dużym udziale obszarów krystalicznych (58,8%) i wysokiej orientacji (90 %) co utrudnia proces dyfuzji barwnika do jego tworzywa.

Stosowanie podczas polimeryzacji polipropylenu dodatku monomerów polarnych, celem uzyskania kopolimeru, nie jest możliwe, gdyż monomery takie są „trucznymi” dla stosowanego obecnie systemu katalizatorów.

Fibrevision A/S wytwarza włókna polipropylenowe pod nazwą CoolVision™ /włókno o chwycie bawełny/ należące do włókien barwiących się tradycyjnymi barwnikami zawieszinowymi metodą kąpielową. Zdolność zabarwiania włókna uzyskuje się przez inkorporację specjalnych dodatków do polipropylenu [20]. Do barwienia włókien CoolVision™ poleca się barwniki zawieszinowe wysokoenergetyczne stosowane również do barwienia poliestru. Barwienie wykonuje się metodą ciśnieniową.

Włókno polipropylenowe niemodyfikowane charakteryzuje się hydrofobowym charakterem, brakiem grup funkcyjnych i wysoką krystalicznością tworzywa, a także niepolarną budową co powoduje, że włókno to uznawane jest powszechnie za niezabarwialne. Obserwuje się poszukiwanie modyfikacji właściwości samego włókna polipropylenowego jak i różnych barwników tak aby umożliwić akceptowalny technologicznie kąpielowy proces barwienia.

3. Modyfikacja tworzywa włókna polipropylenerowego celem poprawy jego zabarwienia w kąpeli wodnej.

Włókna polipropylenowe nie barwią się popularnymi metodami stosowanymi we włókiennictwie. Barwi się je w masie, stosując boczny wtrysk koncentratu pigmentu do stopionej masy polimeru podczas przędzenia lub dodając tzw. przedmieszki czyli granulaty o wysokiej zawartości barwnika. Niestety barwienie w masie ma swoje wady, do których, należą problemy z powtarzalnością danego

koloru oraz uzyskanie zamierzonego efektu kolorystycznego. W związku z tym w celu umożliwienia barwienia odpowiednio modyfikuje się polipropylen.

3.1. Modyfikacja dodatkami nie polimerowymi

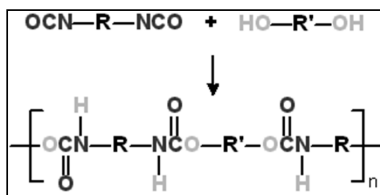
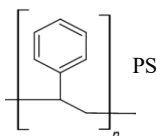
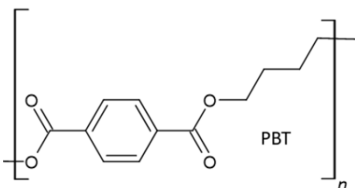
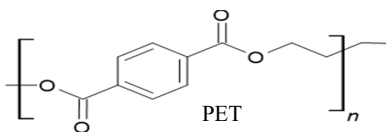
W przeszłości pierwszym sposobem rozwiązywania problemu kąpielowego barwienia włókna polipropylenowego było dodawanie do stopionego polimeru metali takich jak nikiel czy glin. Nikiel okazał się mniej przydatny ze względu na uzyskiwanie niższych odporności wybarwień oraz jego uczulające działanie na ludzką skórę. Tego typu modyfikowany polipropylen w znacznych ilościach był barwiony lub drukowany dla potrzeb wytwarzania dywanów, dając odpowiednio trwałe na światło wybarwienia. Istotną trudność stanowiło uzyskanie w praktyce równomiernego wybarwienia wyrobu. Zarówno barwienie barwnikami tworzącymi kompleks z metalem jak i samymi barwnikami zawieszinowymi nie pozwala jednak na uzyskanie czystych jaszkrywych wybarwień.

Drugim dość istotnym sposobem jest dodawanie do tworzywa montmorylonitu, o odpowiednio dużym, możliwie nano rozdrobnieniu co umożliwia barwienie polipropylenu barwnikami o charakterze anionowym oraz barwnikami zawieszinowymi tradycyjnymi metodami kąpielowymi. Dodawany montmorylonit dodatkowo modyfikowano kationowym środkiem powierzchniowo czynnym co powodowało powstawanie we włóknie centrów kationowych dla barwników anionowych i barwienia w środowisku nadkrytycznego ditlenku węgla [2, 21].

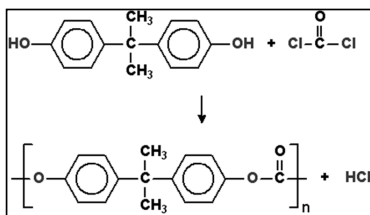
3.2. Modyfikacja dodatkami polimerowymi

Kolejnym komercyjnym rozwiązaniem wytworzenia barwiącego się polipropylenu jest modyfikacja tworzywa przez dodatek w ograniczonych ilościach polimerów takich jak poliuretany (PU), poliestry PET czy PBT, polistyren (PS) i poliwęglany oraz dendrimery. W zależności od charakteru stosowanego dodatku, do barwienia takiego włókna stosuje

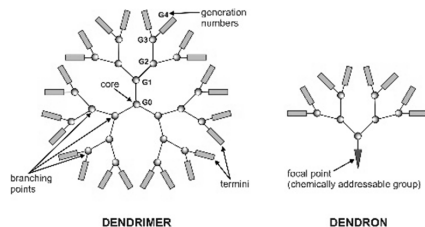
się barwniki zawieszinowe, anionowe lub kationowe.



Poliuretany otrzymywane w wyniku reakcji poliaddycji izocyjanianów z alkoholami. [https://pl.wikipedia.org/wiki/**Poliuretany**].



Synteza poliwęglanu z bisfenolu i fosgenu. Poliwęglany to grupa poliestrów, będąca formalnie estrami kwasu węglowego. [https://pl.wikipedia.org/wiki/**Poliwęglany**].



Dendrimery to organiczne związki chemiczne o regularnej, rozgałęzionej budowie, zbudowane z przyłączanych sekwencyjnie wielofunkcyjnych merów. [https://pl.wikipedia.org/wiki/**Dendrimery**].

Modyfikując polipropylen, na etapie przedzenia włókna, dodawano do roztworu przedzalniczego poliester lub poliamid tworząc mieszaninę bikomponentową, możliwą do zabarwienia tradycyjnymi barwnikami np. zawieszinowymi [22]. Analizowano kinetykę barwienia włókna polipropylenowego zawierającego bikomponent w postaci politereftalanu etylenowego lub politereftalanu butadienowego barwnikiem zawieszinowym C.I. Disperse Blue 56. Wykazano możliwość zabarwienia takiego dwuskładnikowego włókna klasycznym barwnikiem zawieszinowym i uzyskanie intensywniejszego zabarwienia włókna z udziałem politereftalanu butadienowego [23].

Polimerowe dodatki stosowane do modyfikacji polipropylenu stanowią „centra” do których dociera barwnik zawieszinowy i rozpuszcza się w nich. W temperaturze powyżej wrzenia wody barwnik zawieszinowy przemieszcza się przez tworzywo polipropylenu do mikro przestrzeni w których znajdują się dodatki modyfikujące. Zwykle intensywność wybarwienia tak modyfikowanego włókna zależy od ilości dodatków w tworzywie [24].

Jak do tej pory żadna z opisanych w literaturze metod nie odniosła komercyjnego sukcesu w produkcji barwiącego się polipropylenu głównie ze względu na:

- znaczący wzrost ceny tak wytwarzanych włókien,
- pogorszenia mechanicznych właściwości włókna,

- trudność z uzyskaniem homogenicznej mieszaniny i w konsekwencji równomiernym zabarwieniem włókna.

Dodatek tylko 5% poliestru do stopionego polipropylenu powoduje zmniejszenie stopnia krystaliczności włókna o 50%. Konsekwencją tego jest istotne obniżenie wytrzymałości do tego stopnia, że jednorodnie przędze z takiego włókna na maszynach dziewiarskich ulegają częstym zrywom.

Jedną z ciekawych metod modyfikacji powierzchni włókna polipropylenowego jest stosowanie chitozanu. Polipropylen po modyfikacji plazmą charakteryzuje się obecnością grup karboksylowych, które oddziałują z grupami amoniowymi chitozanu co umożliwia trwałą depozycję tego naturalnego polimeru na powierzchni polipropylenu. Wytworzoną chitozanową warstwę daje się łatwo barwić barwnikami rozpuszczalnymi w wodzie.

Burkinshaw i inni [25] stosowali dendrimery lub hiperrozgałęzione polimery do fizycznej modyfikacji tworzywa polipropylenu pod kątem jego barwienia barwnikami zawieszinowymi. Maksymalny dodatek tego typu polimerów nie może jednak przekraczać 3 - 4%.

Przedmiotem badań był również dodatek politrimetylotereftalanu PTT (5-20%) do polipropylenu celem umożliwienia jego zabarwienia wybranymi barwnikami zawieszinowymi. Takie dwuskładnikowe włókno charakteryzuje się zwiększonym powinowactwem do barwników zawieszinowych, a intensywność zabarwienia wzrasta wraz ze wzrostem udziału PTT. Innym polimerem jest polistyren PS o małym stopniu polimeryzacji dodawany w ilości 4-6%.

Zarówno w metodzie modyfikacji polipropylenu dodatkami niepolimerowymi jak i polimerowymi, intensywność zabarwienia jest funkcją procentowej zawartości zastosowanych dodatków, a równomierność wybarwienia zależy od łatwości uzyskania homogenicznego rozproszenia dodatków w polipropylenie.

3.3. Zastosowanie pigmentów ze środkami wiążącymi

Stosowanie barwienia pigmentami wraz ze środkami wiążącymi o coraz doskonalszych

właściwościach, umożliwia częściowe rozwiązanie problemu, jednak zabarwiony wyrób jest bardziej sztywny. Również odporności tak uzyskanych wybarwień charakteryzują się zbyt niskimi odpornościami na tarcie [26].

4. Możliwości barwienia niemodyfikowanego włókna polipropylenowego

Niemodyfikowane włókna polipropylenowe próbuje się barwić za pomocą barwników kadziowych, głównie w postaci leuko oraz barwników zawieszinowych zarówno tych stosowanych do barwienia poliestru jak i różnych ich chemicznych modyfikacji.

4.1. Barwniki kadziowe

Po ustaleniu przez A. Bayer'a w 1883 roku budowy oraz sposobu syntezy indyga rozpoczęła się era syntetycznych barwników o podobnych do indyga właściwościach. Barwniki kadziowe stanowią do dzisiaj jedną z najcenniejszych grup barwników używanych do barwienia włókien celulozowych.

Barwniki te są nierozpuszczalne w wodzie oraz popularnych rozpuszczalnikach organicznych, jednak zdolne są do redukcji w środowisku zasadowym z utworzeniem rozpuszczalnych pochodnych, które wykazują powinowactwo do włókien celulozowych.

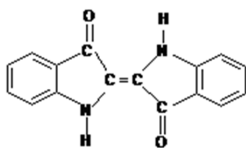
Barwniki kadziowe z chemicznego punktu widzenia należą do związków aromatycznych, które w swej cząsteczce zawierają zawsze parzystą liczbę grup karbonylowych w układzie podwójnych wiązań sprzężonych. Ponadto nie zawierają podstawników nadających im rozpuszczalność w wodzie [27].

Barwniki kadziowe należą do trzech zasadniczych grup chemicznych:

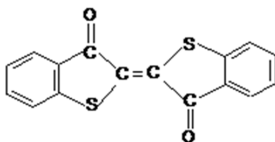
- pochodne indyga,
- pochodne antrachinonu,
- pochodne policykliczne.

Do pierwszej grupy należy indygo i jego bromowana pochodna. Większe znaczenie w kolorystyce włókienniczej mają jednak dość liczne pochodne tioindyga, które w

cząsteczce zamiast grup -NH- zawierają atom siarki.



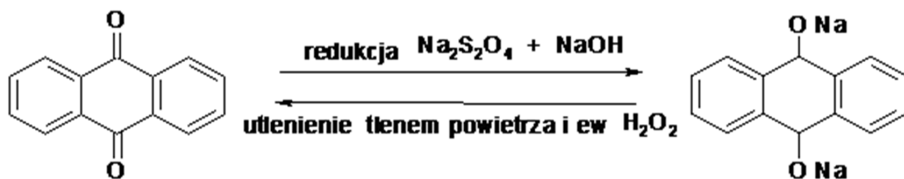
Indygo



tioindygo

W zależności od podstawników, jakie są w obydwu pierścieniach benzenowych otrzymać można różę, oranże, fiolety i brunaty. Drugą grupę stanowią pochodne antrachinonu, a pierwszym barwnikiem z tej grupy był odkryty w 1901 roku przez R. Bonna indanttron. Produkowany był pod nazwą Błękit indantternowy RS. Nazwą Indanthren objęto większość barwników kadziowych i stała się ona synonimem trwałości wybarwień. Grupy karbonylowe w barwnikach kadzio-

wych ulegają redukcji do grup hydroksylowych, które w środowisku alkalicznym powodują powstawanie rozpuszczalnych w wodzie soli. Do redukcji zwanej potocznie kadziowaniem stosowany jest najczęściej (podsiarczyny sodu) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ditionian (III) sodu (hydrosulfit), rzadziej formaldehydosulfoksylan sodu $\text{NaHSO}_4\text{CH}_2\text{O}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (hydrosulfit FA). Pierwszy z nich wykazuje właściwości redukujące w temperaturze nie przekraczającej 60°C , powyżej tej temperatury szybko ulega rozkładowi, drugi z kolei ujawnia swe właściwości redukujące w wyższej temperaturze. W środowisku zasadowym związki te ulegają przemianom chemicznym, skutkiem czego jest wydzielenie wodoru atomowego, który z kolei powoduje redukcję barwnika. Podatność barwników kadziowych do redukcji określa się poprzez leukopotencjał, przy którym z alkalicznego roztworu redukowanego barwnika pod wpływem utleniania zaczyna się wytrącać nierozpuszczalny barwnik kadziowy. Leukopotencjały wszystkich barwników kadziowych zawierają się w przedziale od -600 do -1000 mV. Hydrosulfit wykazuje w środowisku alkalicznym potencjał utleniająco-redukujący wynoszący ok. -1100 mV więc wszystkie znane barwniki kadziowe dają się bez problemu redukować za pomocą hydrosulfitu.



Redukcja kadziowego barwnika antrachinonowego

Zredukowany barwnik w postaci soli sodowej stanowi roztwór potocznie nazywany kadzią. Barwa roztworu zredukowanego barwnika w większości przypadków jest inna niż barwa formy niezredukowanej. Zmiana barwy wynika z przebudowy układu chromoforowego barwnika.

Po procesie barwienia leukozwiązek barwnika kadziowego związany z włóknem siłami Van der Waalsa oraz wiązaniami wodorowymi

wymy zostaje utleniony do pierwotnej, nierozpuszczalnej formy barwnika kadziowego. Powstałe w ten sposób wybarwienie traktuje się jako bardzo silnie związane we wnętrzu włókna pigment kadziowy. Reakcja utleniania dla większości barwników zachodzi pod wpływem tlenu z powietrza, a jej zakończenie następuje podczas płukania wyrobu w wodzie. Tylko nieliczne z barwników kadziowych wymagają zastosowania do utleniania

związków utleniających np. nadtlenuków. Wyróżnia się trzy sposoby barwienia włókien celulozowych barwnikami kadziowymi, ze względu na temperaturę w jakich zachodzi proces:

- „sposób zimny” - barwienie zachodzi w temperaturze z przedziału 20-30°C;
- „sposób ciepły” - temperatura barwienia wynosi 40-50°C;
- „sposób gorący” - proces barwienia wymaga zastosowania większej ilości alkaliów oraz temperatury z zakresu 50-60°C.

Asortyment barwników kadziowych obejmuje niemal wszystkie barwy od jaskrawej żółci do czerni, z wyjątkiem czystej czerwieni.

Wybarwienia włókien celulozowych wykonane z użyciem barwników kadziowych należą do najtrwalszych. Odporności na światło osiągają najwyższe wartości 7-8, również odporność na czynniki mokre są na najwyższym poziomie. Dlatego też barwniki z tej grupy stosowane są do wykonania wybarwienia niebieskiej skali do oceny odporności na światło, gdzie wzorzec 7 barwiony jest rozpuszczalną formą barwnika Vat Blue 5, a wzorzec o numerze 8 barwiony jest rozpuszczalną formą barwnika Vat Blue 8.

Barwniki kadziowe ze względu na dość skomplikowany sposób barwienia oraz wysoką cenę stosowane są głównie do barwienia wyrobów z bawełny i lnu o wysokiej jakości.

Forma zredukowanego barwnika jest całkowicie rozpuszczalna w kąpieli alkalicznej, a obniżając pH roztworu, dodając fosforan jednosodowy następuje ograniczenie rozpuszczalności barwnika w kąpieli.

Już w 1961 roku BASF opatentował [28] metodę napawania tkaniny polipropylenowej formą leukoestru zredukowanego barwnika kadziowego, co pozwalało na uzyskanie wybarwień o dobrych odpornościach na światło. Taką zredukowaną formą barwnika możliwe jest również barwienie włókna polipropylenowego w warunkach podwyższonej temperatury metodą HT. Na zakończenie barwnik we włóknie jest utleniany do jego nierozpuszczalnej formy. Relatywnie duża cząsteczka pigmentu barwnika kadziowego jest dostatecznie trwale umiejscowiona w tworzywie włókna zapewniając dobre odporności na pranie i tarcie. Jednak ze względu na mało interesujące cechy wybarwienia, wyglądające jak zabrudzenie oraz skomplikowany proces przygotowania kąpieli, ten sposób barwienia nie zyskał wówczas przemysłowego zastosowania.

Barwniki kadziowe jako pigmenty stosowano również do barwienia włókien polipropylenowych modyfikowanych plazmą. Modyfikacja plazmą w sposób specyficzny zmienia powierzchnię włókna, co w konsekwencji zmienia adsorpcję pigmentu barwnika kadziowego do takiej powierzchni [29, 30]. Trwałe zabarwienie włókna uzyskuje się w wyniku zastosowania wysokotemperaturowego procesu parowania. Uzyskane odporności na pranie i światło tak zabarwionych wyrobów z włókien polipropylenowych są na poziomie 5. Gupta M. L. i inni [31], wyznaczyli energię mieszania i parametr wzajemnego oddziaływania Flory-Hugginsa między izotaktycznym polipropylem i leukokwasem barwnika kadziowego, dowodząc zróżnicowanej, dla stosowanych barwników kadziowych, wolnej energii mieszania tych barwników z polimerem. Barwniki C.I. Vat Red 1, C.I. Vat Orange 1 i C.I. Vat Yellow 2 charakteryzują się

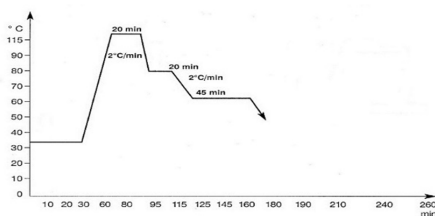
Rys. 4. Reakcja redukcji Indyga do formy rozpuszczalnej w kąpieli redukująco alkalicznej, a następnie tworzenie leukokwasu tego barwnika w kąpieli o pH~7.

mniejszą wartością wolnej energii mieszania w porównaniu z takimi barwnikami jak C.I. Vat Blue 6 i C.I. Vat Brown 1 co powoduje, że te pierwsze barwniki wykazują wyższe powinowactwo i silniejsze oddziaływanie z włóknem polipropylenowym. Zdaniem autorów eksperymentu, innym ważnym parametrem wpływającym na intensywność zabarwienia włókna leukokwasem barwnika kadziowego jest parametr rozpuszczalności barwnika w kąpeli wodnej; im jest on niższy tym lepsza zdolność zabarwiania włókna polipropylenowego. Na podstawie wykonanego eksperymentu wyznaczono współczynnik podziału barwnika między kąpiel i tworzywo włókna, współczynnik dyfuzji i powinowactwa oraz ciepło i entropię procesu barwienia dla C.I. Vat Red 1, C.I. Vat Orange 1 i C.I. Vat Yellow 2. Zdaniem autorów eksperymentu, wartość nasycenia tworzywa włókna polipropylenowego barwnikiem kadziowym jest na tyle duża (100 g/kg włókna w 90°C), że pozwala na uzyskanie dostatecznie intensywnych wybarwień. Wszystkie stosowane w przedstawionym powyżej eksperymencie barwniki kadziowe to pochodne antrachinonu; jedynie C.I. Vat Red 1 to barwnik indygooidowy.

Poniżej przedstawiono wyniki barwienia polipropylenu wybranymi barwnikami kadziowymi uzyskane w wyniku realizacji dwóch prac dyplomowych na Wydziale Włókienniczym Politechniki Łódzkiej [32, 33]. Do oceny kąpielowego zabarwienia tkaniny polipropylenowej użyto kilku barwników kadziowych wykonując proces ich redukcji zgodnie z zaleceniem producenta barwnika.

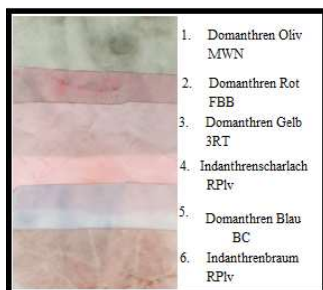
Barwnik zapastowano stosując odpowiednie ilości oleju tureckiego, dodano wodorotlenek sodu- roztwór 32,5 % i podsiarczynu sodu, ogrzewano kąpiel do temperatury właściwej dla danego barwnika do czasu zauważalnej zmiany jego barwy.

Następnie przygotowano dwie kąpiele dla każdego z barwników, stosując 0,75% barwnika w stosunku do masy barwionego włókna. Kąpiel alkaliczna dodatkowo zawierała 1% środka wyrównującego Setavin PE. Kąpiel druga zawierała taką samą ilość zredukowanego barwnika kadziowego, 1% środka wyrównującego Setavin PE oraz 5 ml 30% kwasu octowego. Objętość każdej kąpeli wynosiła 100 ml. Proces barwienia wykonano w zamkniętych kubkach w temperaturze 120°C, barwiąc 1 g tkaniny polipropylenowej według poniższego schematu:



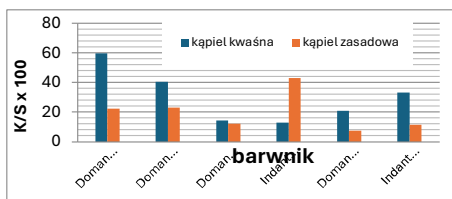
Rys. 5. Krzywa barwienia barwnikami kadziowymi.

Po barwieniu próbki płukano w bieżącej wodzie i pozostawiono na powietrzu do utlenienia barwnika.



Rys. 6. Efekty barwienia tkaniny polipropylenowej barwnikami kadziowymi w kąpeli kwaśnej (lewa strona) i w kąpeli zasadowej (prawa strona).

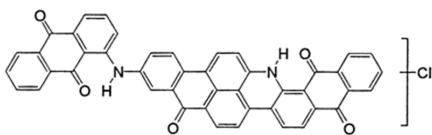
Wybarwienia otrzymane w kąpeli kwaśnej, zawierające kwas octowy są znacznie intensywniejsze, jednak w każdym przypadku istnieje problem dużej nierównomierności. Wybarwienie otrzymane w kąpeli zasadowej jest mniej intensywne i także w tym przypadku bardzo nierównomierne. Widoczne jest to na powyższym zdjęciu jak również ilościowo pokazane na rys 7., gdzie porównano wartości K/S dla tego samego barwnika w kąpeli zasadowej i kwaśnej. Ze względu na nierównomierność wybarwienia wykonano dla każdej próbki trzy pomiary w różnych miejscach i wynik uśredniono.



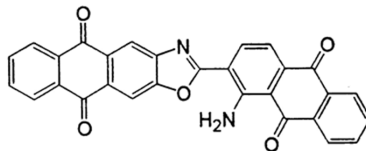
Rys. 7. Wartości K/S dla próbek tkaniny poli-propylenowej barwionych barwnikami kadziowymi, w kąpeli kwaśnej i zasadowej.

Struktury chemiczne zastosowanych barwników kadziowych:

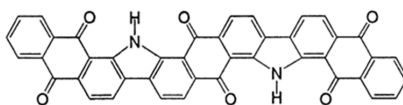
1. Domanthren Oliv MWN; C.I. Vat Green 13, Cibanon Olive B2G, Vat Olive MW, Vat Green MW. Molecular Formula: $C_{45}H_{21}ClN_2O_5$, Molecular Weight: 705.11, CAS Registry Number: 57456-28-7



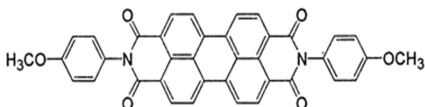
2. Domanthren Rot FBB C.I. Vat Red 10, Vat Red FBB, Cibanon Red 2B. Molecular Formula: $C_{29}H_{14}N_2O_5$, Molecular Weight: 470.43, CAS Registry Number: 2379-79-5



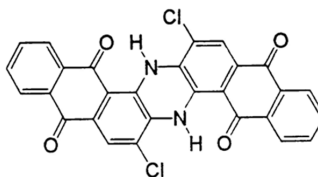
3. Domanthren Gelb 3RT, C.I. Vat Orange 11, Vat Yellow 3RT, Vat Yellow 3R, Cibanon Yellow 3R. Molecular Formula: $C_{42}H_{18}N_2O_6$, Molecular Weight: 646.60, CAS Registry Number: 2172-33-0



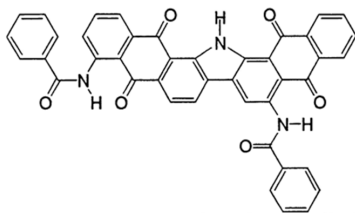
4. Indanthrenscharlach R Plv, C.I. Vat Red 29, Vat Scarlet R, Molecular Formula: $C_{38}H_{22}N_2O_6$, Molecular Weight: 602.59, CAS Registry Number: 6424-77-7



5. Domanthren Blau BC, C.I. Vat Blue 6, Vat Blue 2RF, Vat Blue BC, Vat Blue BCS, Cibanon Blue GF, Cibanon Blue GFJ. Molecular Formula: $C_{28}H_{12}Cl_2N_2O_4$, Molecular Weight: 511.31, CAS Registry Number: 130-20-1



6. Indanthrenbraun R Plv, C.I. Vat Brown 3, Vat Red Brown R, Vat Brown R. Molecular Formula: $C_{42}H_{23}N_3O_6$, Molecular Weight: 665.65, CAS Registry Number: 131-92-0

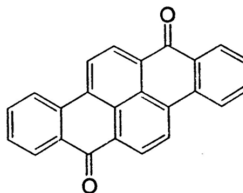


Jak powyżej wskazano wszystkie sześć zastosowanych barwników kadziowych charakteryzuje się dużą chemiczną cząsteczką. Najbardziej intensywnie zabarwienie tkaniny polipropylenowej uzyskano oliwkciem kadziowym charakteryzującym się najwyższym, spośród stosowanych barwników ciężarem cząsteczkowym. Ale już drugie pod względem intensywności wybarwienie w kąpeli kwaśnej uzyskano czerwienią kadziową charakteryzującą się najniższym ciężarem cząsteczkowym. Zdecydowanie spośród stosowanych barwników wyróżnia się Szkarłat kadziowy: Vat Red 29 dla którego, przynajmniej pod względem zmierzonej wartości K/S, intensywniejsze wybarwienie uzyskano w kąpeli alkalicznej a nie kwaśnej.

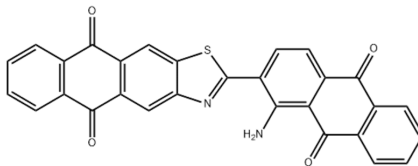
Nieco pogłębione badania zabarwienia włókna, w odróżnieniu od poprzednio wskazanej tkaniny, polipropylenowej wykonano stosując trzy barwniki kadziowe. Były to: C.I. Vat Yellow 4 (HZ), C.I. Vat Red 20 (HC) i stosowany poprzednio C.I. Vat Blue 6 (HG).

Wydaje się oczywistym i potwierdzają to doniesienia literaturowe, że wysoko krystaliczny polipropylen uzyskiwany podczas kontrolowanego rozciągania w procesie wytwarzania włókna i włóknina polipropylenowa otrzymana sposobem melt blown, w której włókno charakteryzuje się niskim uporządkowaniem, mimo tego samego polimeru mogą inaczej zachowywać się w procesie barwienia. Te dwa rodzaje wyrobu polipropylenowego mogą różnić się pod względem właściwości zabarwania barwnikiem nie rozpuszczalnym w wodzie. Tworzywo o wysokiej orientacji w mniejszym stopniu zabarwia się barwnikiem zawieszynowym, natomiast włókno we włókninie wyczerpuje znacznie większą ilość barwnika z kąpeli, jednak wybarwienie

charakteryzuje się niskimi odpornościami użytkowymi. Również interesującą i nietypową obserwacją jest wzrost wyczerpania barwnika zawieszynowego z kąpeli zawierającej dodatek elektrolitu.



C.I. Vat Yellow 4, Vat Golden Yellow GK. Molecular Formula: $C_{24}H_{12}O_2$, Molecular Weight: 332.35, CAS Registry Number: 128-66-5.



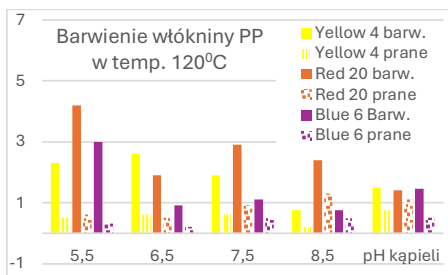
C.I. Vat Red 20, Indanthren Rubine B. Molecular Formula: $C_{29}H_{14}N_2O_4S$, Molecular Weight: 486.5, CAS Registry Number: 6371-49-9

Barwienie włókna polipropylenowego o masie 0,5 g. wykonano w kąpeli zawierającej 2,5% barwnika w stosunku do masy włókna (redukowano 0,5 g barwnika w 100 ml kąpeli i z tego roztworu pobierano 5 ml do kąpeli barwiącej). Dla każdego barwnika przygotowano pięć kąpeli o różnym pH korygowanym odpowiednim dodatkiem fosforanu jednosodowego:

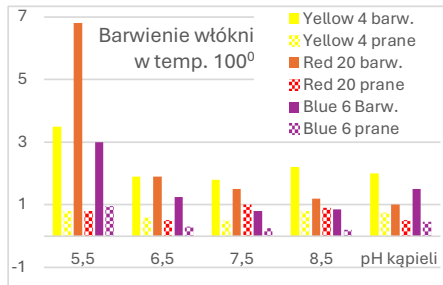
1. Kąpiel zredukowanego barwnika bez korekty pH,
2. pH = 8,5 uzyskane dodatkiem 1 g/l fosforanu,
3. pH = 7,5 po dodaniu 2 g/l fosforanu,
4. pH = 6,5 uzyskane po dodaniu 9 g/l fosforanu i
5. pH = 5,5 uzyskane po dodaniu 40 g/l fosforanu jednosodowego.

W tych warunkach uzyskano w różnym stopniu formę leukokwasu barwnika kadziowego modyfikując jego rozpuszczalność w kąpeli. Każdym z wybranych barwników barwiono włókninę w kąpeli ogrzewając ją stopniowo do wymaganej temperatury w czasie 30 min., następnie barwiono 40 min. w stałej temperaturze kąpeli i w końcowym etapie, w zależności od potrzeby kąpiel chłodzono. Barwienie wykonano w kąpeli o temperaturze 60°C, 80°C, 100°C i 120°C.

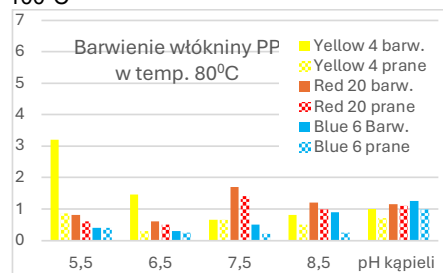
Po barwieniu próbki pozostawiano na okres 24 godzin na powietrzu, a po tym czasie barwnik utleniano w kąpeli zawierającej 2ml/l kwasu octowego 30% i 1 ml/l H₂O₂ 30% w czasie 15 min. w kąpeli o temperaturze 60°C. Wszystkie próbki po wysuszeniu zmierzono na spektrofotometrze wyznaczając wartość K/S. Następnie próbki poddano procesowi prania w kąpeli zawierającej 1 g/l węglanu sodu i 5 g/l Preteponu G. Pranie wykonano w kąpeli o temperaturze 100°C w czasie 15 min. Po praniu próbki suszono i ponownie wykonano pomiar wartości K/S. Uzyskane wyniki intensywności zabarwienia włókniny polipropylenowej stosowanymi barwnikami kadziowymi oraz efekt desorpcji barwnika w procesie prania przedstawiono na rys. 8-11.



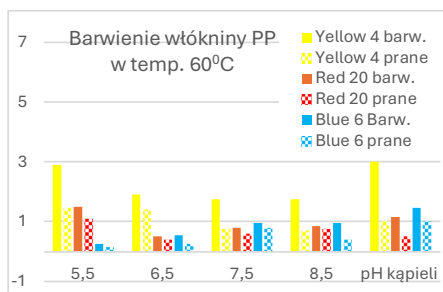
Rys. 8. Intensywność zabarwienia włókniny polipropylenowej w kąpeli o temperaturze 120°C.



Rys. 9. Intensywność zabarwienia włókniny polipropylenowej w kąpeli o temperaturze 100°C



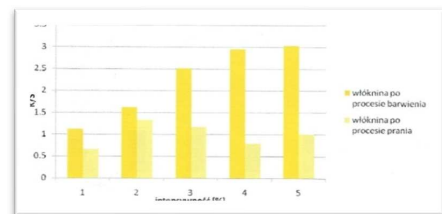
Rys. 10. Intensywność zabarwienia włókniny polipropylenowej w kąpeli o temperaturze 80°C



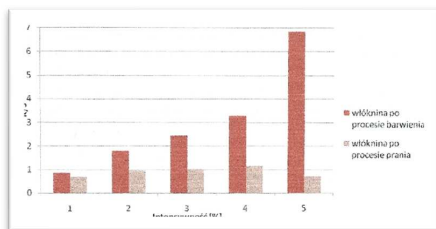
Rys. 11. Intensywność zabarwienia włókniny polipropylenowej w kąpeli o temperaturze 60°C.

W uznanych za optymalne dla każdego z barwników warunkach procesu wykonano wybarwienia stosując różne ilości barwnika w kąpeli.

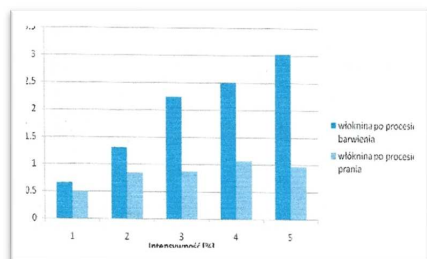
Na rys. 12-14 przedstawiono uzyskane wyniki pomiaru wartości K/S włókny i po wyko-



Rys. 12. Wpływ ilości zastosowanej Żółcieni helantrenowej GOK - Vat Yellow 4 ($\lambda_{\max}$ 430 nm) w kąpeli o pH 5,5 i temperaturze barwienia 60°C.

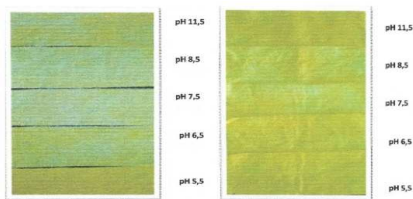


Rys. 13. Wpływ ilości zastosowanego barwnika Vat Red 20 ($\lambda_{\max}$ 500 nm) w kąpeli o pH 5,5 i temperaturze barwienia 100°C.

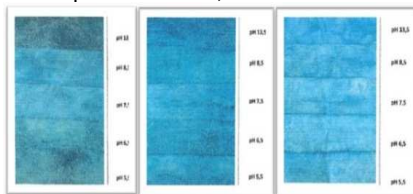


Rys. 14. Wpływ ilości zastosowanego barwnika Vat Blue 6 ($\lambda_{\max}$ 580 nm) w kąpeli o pH 5,5 i temperaturze barwienia 100°C na intensywność zabarwienia włókny polipropylenowej jak i stopień usunięcia barwnika z tworzywa po procesie prania.

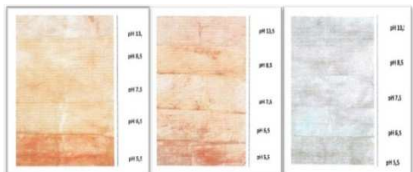
Natomiast na kolejnych trzech rysunkach pokazano wygląd zabarwionej włókny w kąpielach o różnym pH.



Rys. 15. Obraz zabarwionej włókny Żółcią helantrenową GOK w kąpeli o temperaturze odpowiednio 120, 100°C.



Rys. 16. Obraz zabarwionej włókny barwnikiem Bezathren Blau RLC – C.I. Vat Blue 6 w kąpeli o temperaturze odpowiednio 120, 100 i 80°C.



Rys. 17. Obraz zabarwionej włókny barwnikiem Bezathren Rot LGN – C.I. Vat Red 20 w kąpeli o temperaturze odpowiednio 120, 100 i 80°C.

Znacznie bardziej intensywne wybarwienia uzyskano stosując leukokwasy wybranych barwników kadziowych. W tym przypadku każdy z stosowanych barwników zachowuje się dość indywidualnie pod względem intensywności zabarwienia włókna w włókninie, ale intensywniejsze wybarwienie uzyskano w kąpeli o pH = 5,5. Barwienie wykonano w zamkniętych kubkach, w kąpeli o zróżnicowanej temperaturze.

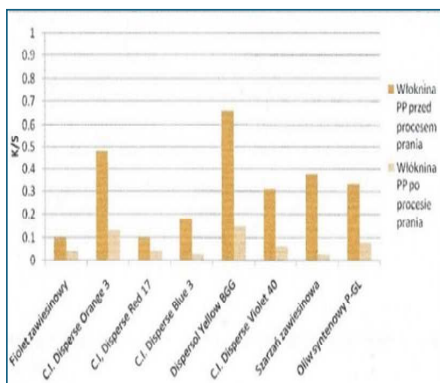
Jak należało przewidywać istnieje optymalna temperatura barwienia polipropylenu, dość zróżnicowana dla zastosowanych barwników kadziowych. Dla Żółcieni była to relatywnie niska temperatura 60°C, a dla pozostałych dwóch barwników to 100°C. Uzyskane wybarwienia niestety charakteryzują się znaczną nierównomiernością i mało satysfakcjonującą żywością. Zarówno proces redukcji barwnika kadziowego jak i kolejny etap wytworzenia formy leukokwasu wymaga bardzo precyzyjnej kontroli warunków przemiany barwnika i decyduje o efektach barwienia włókniny. Wydaje się, że tak niska temperatura kąpieli byłaby niewystarczająca do zabarwienia włókna w tkaninie polipropylenowej i może świadczyć o mało uporządkowanej postaci tworzywa we włóknie otrzymanym metodą met-blow.

4.2 Barwienie barwnikami zawiesinowymi

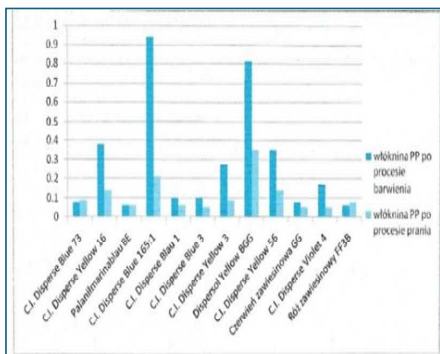
W porównaniu do barwników kadziowych, cząsteczka barwnika zawiesinowego jest zwykle znacznie mniejszych rozmiarów i w związku z tym relatywnie łatwo przemieszcza się do tworzywa włókna polipropylenowego, ale jednocześnie, ze względu na brak jakichkolwiek oddziaływań z włóknem desorbuje z niego. Taka cecha decyduje o słabych odpornościach wybarwień, jeśli takie wybarwienia są możliwe do uzyskania. Opublikowano szereg prac [34] dotyczących modyfikacji cząsteczki barwnika zawiesinowego, zwykle poprzez wprowadzenie długiego łańcucha alifatycznego, który powinien powodować silniejsze oddziaływanie z polipropylenem. Zhi Hua Cui i inni [35] modyfikowali barwniki typu zawiesinowego poprzez wprowadzenie do ich cząsteczki grupy alkilosulfonamidowej i porównali efekt zabarwienia włókna polipropylenowego w kąpieli o temperaturze 130°C z klasycznym barwnikiem C.I. Disperse Yellow 16. Po barwieniu włókno poddano obróbce oczyszczającej w kąpieli zawierającej po 2g/dm³ węgla sodu i podsiarczyny sodu w temperaturze 60°C w czasie 15 min. Po takiej obróbce intensywność polipropylenu zabarwionego barwnikiem C.I. Disperse Yellow 16 uległa bardzo istotnemu zmniejszeniu, natomiast wybarwienia wykonane pozostałymi

trzema zmodyfikowanymi barwnikami nie uległy zmianie. Odporności wybarwień na pranie, tarcie i sublimację były na znacznie wyższym poziomie dla barwników z grupami alkilosulfonamidowymi, jak dla klasycznego barwnika C.I. Disperse Yellow 16. Zmianie nie ulega odporność wybarwień na światło.

Stosując wybrane, dostępne w laboratorium barwniki zawiesinowe wykonano barwienie w kąpieli zawierającej 2% barwnika zawiesinowego w stosunku do masy barwionej włókniny polipropylenowej oraz dyspersatora NNO 2g/l i Dekolu SN 1g/l. Przygotowano po dwie kąpiele dla każdego barwnika do których dodano 1ml/l kwasu octowego lub 1 g/l węgla sodu. Barwienie wykonano ogrzewając kąpiel stopniowo w czasie 30 min. do temperatury 120°C i w tych warunkach barwiono 40 minut, a następnie kąpiel chłodzono do temperatury 50°C. Barwione próbki po delikatnym płukaniu suszono. Wysuszone próbki zabarwionej włókniny polipropylenowej zmierzono na spektrofotometrze wyznaczając dla każdego z wybarwień maksymalną wartość K/S. Następnie próbki poddano procesowi prania w kąpieli ze środkiem piorącym w ilości 1g/l (Pretepon G), wysuszono i ponownie wykonano pomiar wartości K/S próbek po praniu. Otrzymane wyniki zamieszczono na poniższym rysunku.



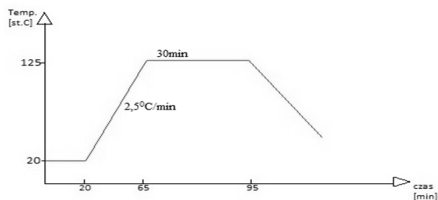
Rys. 18. Barwienie włókniny polipropylenowej barwnikami zawiesinowymi w kąpieli kwaśnej



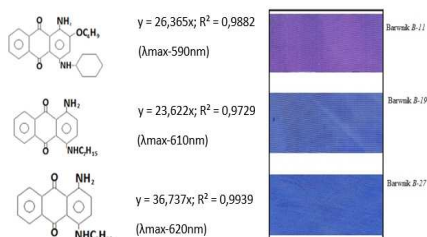
Rys. 19. Barwienie włókny polipropylenowej barwnikami zawiesinowymi w kąpeli zasadowej.

Wartość K/S określająca ilość barwnika we włóknie, poniżej jedności dla włókny barwionej w kąpeli zawierającej 2% barwnika zawiesinowego świadczą o niewielkim powinowactwie barwnika do tworzywa polipropylenu. W zależności od budowy barwnika jego powinowactwo do włókny polipropylenowej jest zróżnicowane. Charakterystycznym jest relatywnie duża desorpcja stosowanych barwników do kąpeli piorącej co wpływa na brak trwałego zabarwienia włókny w tym procesie wynikający z braku istotnych oddziaływań między tworzywem włókna a stosowanym barwnikiem zawiesinowym, niezależnie od pH kąpeli barwiącej. Wykonano również barwienie tkaniny polipropylenowej barwnikami typu zawiesinowych wytworzone na Wydziale Chemicznym PŁ w ramach pracy dyplomowej [36]. Struktura tych barwników opiera się na antrachinonie. Przygotowując zawiesiny tych barwników wzięto pod uwagę, że otrzymywane były w laboratorium i nie były poddane standaryzacji. Dlatego 0,5 g barwnika rozpuszczono w 45 ml acetonu, a taki roztwór przy intensywnym mieszaniu dodano do 450 ml wody zawierającej 1g Dyspergatora NNO i 2 ml kwasu octowego 30%. Po odparowaniu acetonu, całość uzupełniono wodą do 500 ml. Umożliwiło to otrzymanie jednolitych zawiesin barwników. Barwienie wykonano w intensywności 1%, przy krotności kąpeli 1:100 w kąpeli z dodatkiem 5 ml/l CH_3COOH 30%, stosując dwie

temperatury 125°C oraz 90°C. Proces barwienia przebiegał według następującego schematu:

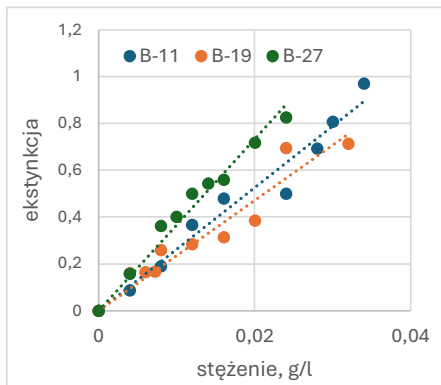


Rys. 20. Zmiana temperatury procesu w czasie barwienia tkaniny polipropylenowej.



Rys. 21. Specjalne barwniki zawiesinowe, równanie krzywej wzorcowej i efekty zabarwienia tkaniny polipropylenowej.

Wykonano ilościową ocenę sorpcji barwnika do włókna polipropylenowego w funkcji czasu barwienia, korzystając z wykonanych wcześniej krzywych kalibracyjnych dla stosowanych barwników. Pomiary wykonano na spektrofotometrze Spekol 11, wyznaczając charakterystyczne dla każdego barwnika pochłanianie maksymalne długości fali świetlnej $-\lambda_{\text{max}}$. Na Rys. 22. przedstawiono przykładowo krzywą kalibracyjną dla barwnika B-11. Dla tak sporządzonych zależności dla wszystkich trzech barwników wyznaczono równanie linii prostej typu $y=ax$ najlepiej opisującej uzyskane wyniki pomiarów. Wyznaczone równania przedstawiono na rys. 21, gdzie również podano parametr R^2 wskazujący na rozrzut wyników w stosunku do wyznaczonej prostej. Im R^2 bliższe jedności tym bardziej poprawne opisanie wyników eksperymentu wyznaczonym równaniem.

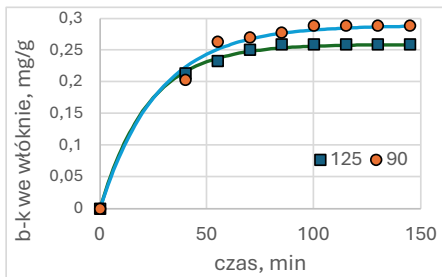


Rys. 22. Krzywa kalibracyjna dla barwnika B-11 ($\lambda_{\max}$ -590nm)

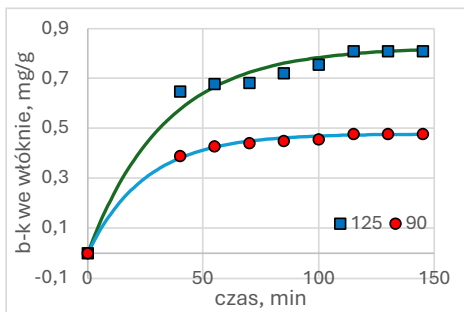
W czasie procesu barwienia wykonano dziewięć pomiarów zmiany stężenia barwnika w kąpeli odpowiednio po czasie: 0, 40, 55, 70, 85, 100, 115, 130 i 145 minutach od rozpoczęcia procesu barwienia. Czas po jakim uzyskano pierwszy pomiar wynika z faktu wykonania wszystkich pomiarów w stałej temperaturze barwienia to jest odpowiednio 90°C i 120°C, co wymagało 40 min. Uzyskane wyniki zmiany stopnia wyczerpania barwnika z kąpeli przedstawiono ma Rys. 23 do 25, gdzie rzeczywiste wyniki oznaczono punktami a linia ciągła przedstawia przebieg funkcji opisanej równaniem wykładniczym przedstawionym poniżej.

$$y = A \cdot (1 - \exp(-b \cdot t))$$

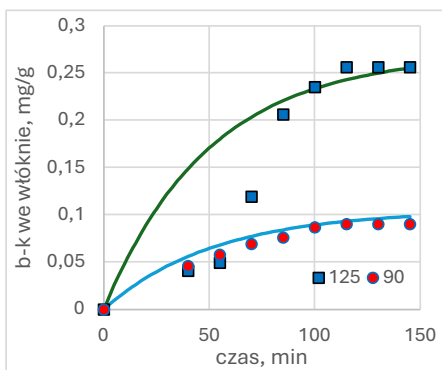
gdzie: y - oznacza stężenie barwnika we włóknie po czasie t , t – czas procesu barwienia, A – stała wyrażająca stężenie barwnika we włóknie w stanie równowagi c_{∞} , po czasie teoretycznie wynoszącym nieskończoność, b – stała wyrażająca szybkość zachodzącego procesu barwienia.



Rys. 23. Zmiana stężenia barwnika B-11 we włóknie w funkcji czasu barwienia w kąpeli o temperaturze 90°C i 125°C.



Rys. 24. Zmiana stężenia barwnika B-19 we włóknie w funkcji czasu barwienia w kąpeli o temperaturze 90°C i 125°C.



Rys. 25. Zmiana stężenia barwnika B-27 we włóknie w funkcji czasu barwienia w kąpeli o temperaturze 90°C i 125°C.

Dla barwnika B-27 zaobserwowano, jedynie w kąpeli o temperaturze 120°C, odbiegające od pozostałych barwników zmierzoną zawartość barwnika we włóknie, co widoczne jest na rys. 25, ale w końcowym etapie eksperymentu osiągnięto stan równowagi i opisano ten proces tym samym równaniem.

Tabela. 1. Ilość barwnika we włóknie w stanie równowagi $c_{\infty} = A$ oraz stała czasowa b dla badanych barwników

	c_{∞} i stała szybkości b w temperaturze 125°C [mg/g];	c_{∞} i stała szybkości b w temperaturze 90°C [mg/g];
B-11	$c_{\infty}=0,259$; $b=-0,045$, $R^2=0,999$	$c_{\infty}=0,289$; $b=-0,037$, $R^2=0,993$
B-19	$c_{\infty}=0,825$; $b=-0,030$, $R^2=0,986$	$c_{\infty}=0,478$; $b=-0,04$, $R^2=0,999$
B-27	$c_{\infty}=0,270$; $b=-0,02$, $R^2=0,314$	$c_{\infty}=0,105$; $b=-0,019$, $R^2=0,724$

Wybarwienia uzyskane przy użyciu zastosowanych w pracy zmodyfikowanych barwników zawieszinowych są dość intensywne przyjmując, że użyto 1% barwnika w stosunku do masy włókna. Należy jednak pamiętać, że są to barwniki niestandardyzowane i zawierają więcej substancji barwnej jak produkt handlowy. Nierównomierność otrzymanych wybarwień jest mniej widoczna, jak w przypadku barwników kadziowych, chociaż o tej właściwości wybarwienia trudno w tym przypadku zdecydowanie się wypowiadać ze względu na małą powierzchnię barwionych próbek tkaniny.

Największe powinowactwo do włókna polipropylenowego wykazuje barwnik B-19 i jego wyczerpanie z kąpeli wynosi 33 % i 19,12 % odpowiednio w kąpeli o temperaturze 125°C i 90°C.

Drugim pod tym względem jest barwnik B-11 o wyczerpaniu odpowiednio 10,4 % i 11,56 %. Należy tu podkreślić zdecydowanie niewielką różnicę w intensywności zabarwienia włókna niezależnie od temperatury kąpeli barwiącej. Barwnik ten wykazuje najwyższe stałe szybkości procesu barwienia „ b ”. Wykonanie analizy procesu wyczerpania barwnika z kąpeli o dwóch różnych temperaturach pozwoliło na obliczenie ciepła barwienia ΔH dla

poszczególnych barwników [38]. Dla barwnika B-11 parametr ten wynosi (-9084⁰) i jest najniższy spośród badanych barwników, dla których wynosi odpowiednio B-19 (-19434⁰) i B-27 (-78937⁰).

Barwnik B-27 wyczerpuje odpowiednio 10,8 % i 4,2% z kąpeli o temperaturze 125°C i 90°C i w tym przypadku obserwuje się zdecydowaną różnicę w wyczerpaniu barwnika w zależności od temperatury kąpeli barwiącej. Uzyskane wybarwienia oceniono pod kątem odporności na pranie w kąpeli zawierającej 1,5g/l płatków mydlanych w czasie 30minut w temperaturze 40°C.

Zabrudzenie tkanin towarzyszących (tkanina poliamidowa, tkanina polipropylenowa) było najmniejsze dla barwnika B-11 co potwierdza jego najwyższą odporność na pranie spośród trzech barwników badanych w niniejszej pracy. Pełny obraz dla badanych barwników przedstawiono poniżej.

Barwnik	zmiana barwy	zabrudzenie
B-11	3-4	4-5
B-19	2-3	4
B-27	1-2	3-4

5. Wnioski końcowe

Kąpielowe barwienie niemodyfikowanego polipropylenu sprawia duże praktyczne trudności. Trwałe i równomierne zabarwienie włókna z tego polimeru nie zyskało pozytywnego rozwiązania. Praktycznie, jak się wydaje, do tego celu nadają się spośród obecnie stosowanych barwniki kadziowe i barwniki zawieszinowe. Jest kilka doniesień literaturowych dotyczących efektów zastosowania tych klasycznych barwników lub po ich chemicznej modyfikacji do barwienia polipropylenu.

W wyniku wykonania dość obszernych prac laboratoryjnych przedstawiono efekty zastosowania niektórych barwników kadziowych, zarówno w formie zredukowanej jak i leukokwasu do zabarwienia włókniny czy tkaniny polipropylenowej. Wydaje się, że barwienie formą leukokwasu barwnika kadziowego w kąpeli kwaśnej daje lepsze efekty, niestety z niezbyt wysokimi trwałościami zabarwienia. Przedstawiony problem niezadowolającej równomierności może być poprawiony przez

dobór odpowiednich środków wyrównujących w kąpeli barwiącej. Praktycznie dla wszystkich zastosowanych barwników kadziowych uzyskano tylko niewielkie wyczerpanie barwnika z kąpeli, w szerokim zakresie temperatur od 70^o C do 120^o C, a wybarwienia charakteryzują się niskimi odpornościami użytkowymi.

Wydaje się, że bardziej obiecujące rezultaty zabarwienia włókna polipropylenowego można uzyskać stosując barwniki zawiesinowe. Szczególnie ciekawe rezultaty uzyskano stosując barwniki zawiesinowe w cząsteczce których występuje łańcuch węglodorowy, nadający im cechy hydrofobowości. Przedstawiono nieco pogłębione wyniki badań trzech modyfikowanych barwników zawiesinowych w procesie barwienia tkaniny polipropylenowej wskazując na różnice w ich właściwościach. Uzyskany dość zachęcający efekt kolorystyczny, niestety wiąże się z niewielkim powinowactwem tych barwników do włókna i w konsekwencji również niskimi odpornościami wybarwienia na pranie.

Niemniej jednak przedstawiony materiał badawczy może posłużyć do praktycznego zorientowania się w przydatności tych dwóch grup barwników do ewentualnego ich wykorzystania w projektowaniu wyrobów z tym obiecującym włóknem polipropylenowym.

Literatura

1. Gahr F., Lehr T., *Technical Textiles*, 49 (2), (2006) 78-99,
2. Kozłowski H., *Chemical Fibres Int.*, 55 (2005) 140,
4. Ziegler K., *Pat. RFN* 878560 (1950),
5. Natta G., *J. Polimer Sci.*, 16 143 (1955),
6. Ziegler K. i wsp., *Brenst Chem.*, 35 1833 (1957),
7. Nowakowska M. *Katalizatory polimeryzacji olefin*, *POLIMERY*, nr 3 (157-228) 2002 Tom XLVII,
8. Natta G., *J. Am. Chem Soc.*, 77 1708 (1955),
9. Natta G. i wsp., *Chimia i Technolog. Polim.*, Nr 11, 13 (1964),
10. Natta G., Mazzanti G., *Chem. Ind.* 40, 5183 (1959),
11. Topczijew A. W., Krencel B. A., Siedorowa L. S., *Plast. Massy*, Nr 2, 9 (1961),
12. Natta G., *Chimia i Technolog. Polim.*, Nr 7-8, 112 (1960),
13. Hireoka M., Kauda H., *J. Polimer Sci.*, B-1, 701 (1963),
14. *Pat angielski* 941826,
15. Erlich V., *Tex. R. J.*, 29, 679 (1959),
16. Ziegler K. i wsp., *Brenst Chem.*, 35 321 (1957),
17. Niczajewa G. A., Rogowin Z. A., *Chem. Wołokna* Nr 1, 10 (1960),
18. Rogowin Z. A., Druzinina M. W., *Chem. Promysl.* Nr 4, 302 (1959),
19. Michajłow N. W., Kalimienkow W. S., i wsp., *Wysokomol. Soed*, 5, 188 (1963),
20. *Textile World* (2006).
21. Elmaaty T. A., Mousa A. A., i inni, *Scientific Reports* (2024)14:13570,
22. *Tekstiles for Protection*; Edited by Scott R. A. Woodhead Publishing Lim. 2008, 24-25.
23. Ujhelyiova A., Bolhova E., Oravkinova J., Tino R., Marcincin A.; *Dyes & Pigments* 72 (2007) 212-216
24. Gawish S. M., Ramadan A. M., Mosleh S., *Egypt. J. Chem.* **62**, No 1 (2019),
25. Burkinshaw S. M., Froehling P. E., Mignanelli M.; *Dyes and Pigments* 53 (2002), 229 – 235.
26. Gahr F., Lehr T., *Meliand Inter.*, (2), (2006) 144-145,
27. Praca zbiorowa pod redakcją Zdzisława Adamskiego „Laboratorium chemicznej obróbki wyrobów włókienniczych.” WPL Łódź 1988
28. *Patent DE* 1 268 580,
29. Połowiński S. „*Chemia fizyczna polimerów*” WPL Łódź 2001
30. Gajdzicki B. Wódka T. „Włókna polipropylenowe- właściwości i rozpoznanie możliwości barwienia kąpielowego” XXV Sympozjum Polskich Kolorystów Tarnów 2009.
31. Gupta M. Cook F. L.; *AATCC Review*, December 2007, 30-34 i *J. of Enginered Fibers and Fabrics* V. 5, Issue 2-2010.
32. Sawicka A. Praca dyplomowa magisterska, Zakład Chemicznej Obróbki Wyrobów Włókienniczych, Łódź 2009.,
33. Trzcińska A. Praca dyplomowa magisterska, Zakład Chemicznej Obróbki Wyrobów Włókienniczych, Łódź 2011.]
34. Teramura K. i inni, *Seni i Gakkaishi* 21, (1965), 272,
35. Cui Z., H., Zhang S., F., Yang J., Z., *Chinese Chemical Letters* 18 (2007) 1145-1147,
36. Rosiak I. „Synteza i badanie właściwości barwników przydatnych do barwienia włókien polipropylenowych”. Instytut Technologii Polimerów i Barwników Politechniki Łódzkiej.
37. Duff D.G. Sinclair R.S “*Gile’s Laboratory in dyeing*” Fourth edition. Society of Dyers and Colourists.

Rewolucja w barwieniu denimu – nowa technologia „Indigood™” – barwienie w pianie

Denim [1] – tkanina bawełniana wykonana w splocie skośnym, obecnie używana przede wszystkim do produkcji ubrań dżinsowych. Nazwa dżins pochodzi od francuskiego *bleu de Genes*, czyli *błękit genueński*, a nazwa *denim* od miasta Nîmes we Francji (*de Nîmes* = z Nîmes). W obu tych miastach już od XVI wieku produkowano tkaninę o tym splocie. Najczęściej z tej tkaniny produkuje się spodnie, tzw. dżinsy, ale również bluzy, wiatrówki, kurtki i koszule. Charakteryzuje się stosunkowo dużą wytrzymałością. Polska odmiana dżinsu była nazywana **teksas**.

Globalna produkcja tkaniny denimowej wynosi ponad 9 miliardów metrów [2]. Przy barwieniu i praniu po farbowaniu indygiem w tradycyjnej technologii zużywa się około 30–50 ton wody na milion metrów. Najczęstszym procesem barwienia przędzy bawełnianej jest tradycyjny proces wykorzystujący metodę barwienia zanurzeniowego wielokadziowego. Niezależnie od pochodzenia (roślinne, syntetyczne) indygo jest nierozpuszczalne w wodzie i nie można nim bezpośrednio barwić. Zredukowane hydrosulfitem sodu w środowisku alkalicznym przy $\text{pH} > 10$ do formy leukozwiązku o żółtozielonej barwie, jest rozpuszczalne w wodzie i uzyskuje powinowactwo do włókien celulozowych.

Kluczowym wyzwaniem jest utrzymanie zawartości tlenu na bardzo niskim poziomie (ppm), aby zapewnić równomierne dostarczanie leukoindygo do barwionego podłoża. Odbywa się to poprzez wprowadzenie azotu (i innych gazów obojętnych) do komory barwienia, która jest hermetycznie zamknięta. Każdy dopływ tlenu do komory powodowałby znaczną zmienność w barwieniu. Wprowadzony leukozwiązek na materiał jest utleniany tlenem z powietrza i ew. podczas płukania z dodatkiem niewielkich ilości wody utlenionej.

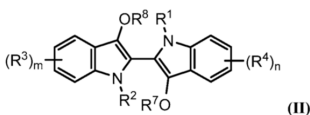
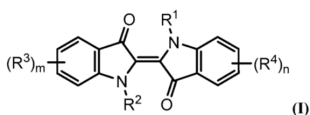
Dla uzyskania ciemnego koloru w produkcji materiał barwiony musi przejść przez 6-8 kadzi barwiących. W procesie barwienia zużywa się dużą ilość wody i energii. Zużycie

wody oraz powstające w trakcie produkcji ścieki są największym problemem dla branży denimowej. Począwszy od uprawy bawełny aż po wykańczanie gotowych produktów – jedna para jeansów to setki litrów wody. Pomimo stopniowych zmian w celu ekologicznej produkcji, przez ponad 150 lat branża denimowa wykazała się jedynie nielicznymi innowacjami o przełomowym wymiarze w technologii barwienia. Ogromnym sukcesem było wprowadzenie do stosowania syntetycznego indyga w 1897 roku. Skutecznie wprowadzono oczyszczanie syntetycznego indyga z ubocznych produktów jego syntezy [2], a także jego produkcji w postaci bardzo subtelnego proszku, która ułatwiała jego redukcję do leukozwiązku [3]. Wobec ogromnej popularności wyrobów z denimu, wiodące firmy takie jak Wrangler i Lee we współpracy z Tech University w Texasie, dopracowały się nowoczesnej technologii barwienia denimu w pianie i w sprayu pod nazwą Indigood™ [2,5]. Wykorzystały również swoją pozycję jako liderów na rynku do wprowadzenia tej technologii na rynek. Barwienie w pianie diametralnie zmienia sposób, w jaki barwnik jest nakładany na włókna podczas produkcji denimu. Dzięki barwieniu w pianie udało się wyeliminować tradycyjne wodne kadzie oraz kąpiele chemiczne wykorzystywane podczas barwienia indygo. Barwienie za pomocą piany jest rekomendowane obecnie jako najbardziej ekologiczny sposób barwienia denimu. Główne prezentowane zalety tej technologii to:

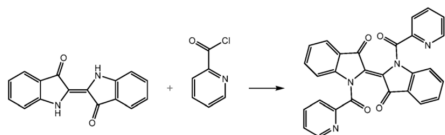
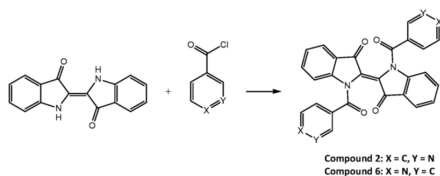
- innowacyjny proces farbowania pianą, który nie wykorzystuje wody (100% redukcji zużycia wody*),
- brak ścieków poprodukcyjnych,
- redukcję zużycia energii o 60% w porównaniu z tradycyjnymi metodami barwienia,
- redukcję odpadów o 60%.

**nieznaczna ilość wody jest wykorzystywana do czyszczenia urządzeń i sporządzania roztworów*

Sposób barwienia w pianie i sprayu opisany jest w patencie US [6] należącym do firmy VF JEANSWEAR LP z 2019 roku. Opis patentowy jest bardzo obszerny (135 stron) i zawiera oprócz opisu procesu przygotowania piany do barwienia także sposoby otrzymywania rozpuszczalnych w wodzie modyfikacji indygo. W opisie patentowym przedstawiono metody barwienia podłoża pianką lub natryskiem, w wyniku kontaktu podłoża z pianką lub natryskiem, które zawierają związek barwiący obejmujący pochodną indygo lub jej sól, mającą jedną lub więcej modyfikacji w strukturze chemicznej indygo, przy czym pochodna indygo ma rozpuszczalność w wodzie większą niż 0,2% w/v w nieobecności środka redukującego i w obecności tlenu, i przekształca się w indygo po usunięciu modyfikacji. W przykładach wynalazku piana może zawierać 60 do 95 wt. % powietrza lub nawet 10% tlenu. Zmodyfikowane związki indygo przedstawiają poniższe wzory ogólne:

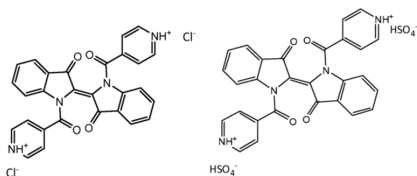
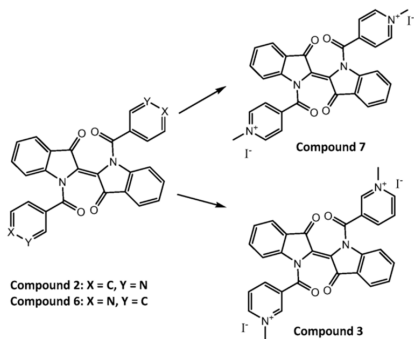


Ich wspólną cechą jest stabilność, odporność na hydrolizę i utlenianie. Rozpuszczalne pochodne indygo mają taką budowę, która sprzyja zwiększonej absorpcji na i do włókna celulozowego. Modyfikacje mogą być przeprowadzone na atomach azotu w indygu (wzór I) lub jego pochodnych, na atomach grupy hydroksylowej (wzór II) w ich leukozwiązkach lub w obu możliwościach. Przykładowo indygo poddaje się reakcji z chlorkiem kwasowym (orto, meta lub para) kwasu nikotynowego w bezwodnej pirydynie w obecności inertnego gazu (argon, azot) w podwyższonej temperaturze:

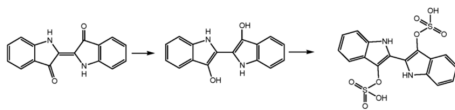
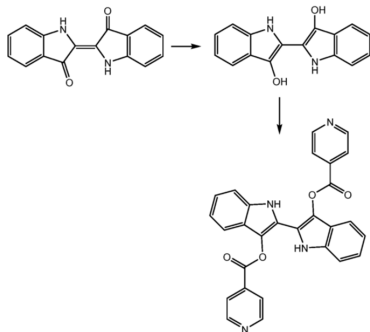


Masa reakcyjna wylewana jest na wodę, wytrącony osad filtruje się od nieprzereagowanego indygo, a właściwy produkt ekstrahuje się za pomocą dichlorometanu z roztworu wodnego.

Obróbka chlorkami alkilowymi, siarczanem dimetylu lub gazowym chlorowodorem czy bezwodnym kwasem siarkowym w następnych etapach prowadzi do otrzymania rozpuszczalnych w wodzie pochodnych indygo z pełnym ładunkiem dodatnim na atomie azotu, co ułatwia ich absorpcję i wnikanie do włókna celulozowego głównie dzięki zmianie oddziaływania elektrostatycznego pomiędzy barwnikiem i włóknem.



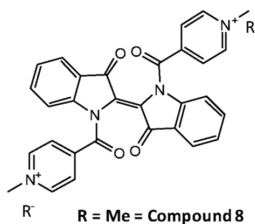
W innych przykładach opis patentowy podaje możliwość jednoetapowego przetwarzania indyga do leukoindyga przez dodanie cynku do zawiesiny w pirydynie i następnie obróbką bezwodnikami kwasów karboksylowych, ale także np. kwasem chlorosulfonowym podobnie jak w produkcji rozpuszczalnych w wodzie barwników kadziowych – Helasoli.



Zmodyfikowane związki indyga dodawane do specjalnie wytwarzanych stabilnych pian wprowadzone na materiał włókienniczy są poddane hydrolizie na włóknie w środowisku alkalicznym (pH ok. 11) przez natrysk np. wodorotlenku sodu i ogrzaniu do 40-200 °C co prowadzi do wytworzenia nierozpuszczalnej postaci indyga. Zmodyfikowane formy indyga są zdolne do pozostawiania w formie rozpuszczalnej w wodzie przez wystarczający czas przewidziany w normalnie prowadzonych procesach technologicznych, a nawet przez okres 30 dni od przeprowadzenia ich do roztworu wodnego. Ich roztwory wodne w niektórych przypadkach mogą mieć wyższe stężenia niż w tradycyjnych procesach barwienia z formą leukoindyga, nawet 20 wt. %.

Znaczna część opisu patentowego dotyczy sposobu przygotowania piany i odpowiedniego doboru składników do jej tworzenia. Piana, która aplikowana jest pod ciśnieniem zawiera wodę, czasem o odczynie kwaśnym, detergent o charakterze anionowym, kationowym bądź amfoterycznym, środki kompleksotwórcze, zagęstniki, regulatory lepkości, środki zwilżające itp.,

Na przykład warstwę przedzy styka się z pianką wytworzoną przy użyciu 6% roztworu wodnego związku 8



zawierającego 0.1% Steol CS270 i 0.5% Alfol 810 lub podobnie 10% związku 8 zawierającego 1% Tergitol NP-9.

Literatura

- [1] Wikipedia:
<https://pl.wikipedia.org/wiki/D%C5%BCins>
- [2] Foaming indigo: An efficient technology for yarn dyeing
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.109862>
- [3] USP 5,424,453 (1935) Kohlhaupt R. i in. BASF
- [4] USP 2,020,387 (1935) Waldron R.W. E.I du Pont
- [5] <https://www.example.pl/ekologiczne-metody-farbowania-denimu-297149.htm>
- [6] USP WO 2019/126450 A1. Foam Dyeing Methods Using Modified Indigo Compounds

Dyskusja ze sztuczną inteligencją (AI) nt. barwienia denimu wg. technologii Indigood™

Przedstawiona poniżej dyskusja, którą przeprowadziłem z AI jest tylko przykładem, jak można poszerzyć swoją wiedzę na ciekawy temat. Wniosek z tej dyskusji jest jednoznaczny, aby dyskutować skutecznie i otrzymać uczciwe i prawidłowe odpowiedzi należy mieć wcześniejszą wiedzę na dany temat. AI może tylko rozszerzyć naszą wiedzę o informacje, których nie znaleźliśmy sami, ale nie możemy przyjmować ich jako pewnik. Jako ciekawostkę podaję, że na te same pytania do AI w internecie można uzyskać odpowiedzi o bardzo zróżnicowanym poziomie wiedzy. Są one zgodne z tematem zadanych pytań, ale odpowiedzi różnią się bardzo precyzyjnością.

Stanisław Prus (SP)

Jaka firma oferuje technologię barwienia Indigood?

ChatGPT powiedział:

Technologię barwienia Indigood™ opracowała firma Kontoor Brands, Inc., właściciel marek Wrangler® i Lee®. Indigood™ to innowacyjny proces barwienia piankowego, który zastępuje tradycyjne metody barwienia indygo, eliminując potrzebę stosowania dużych ilości wody i chemikaliów. Proces ten wykorzystuje piankę do przenoszenia barwnika na przędzę w środowisku beztlenowym, co pozwala na redukcję zużycia wody o 100% oraz zmniejszenie zużycia energii i odpadów o ponad 60% w porównaniu z konwencjonalnymi metodami barwienia.

The Guardian+3Kontoor Brands, Inc.+3TEXINTEL+3 Kontoor Brands, Inc.

Wrangler® był pierwszą marką, która wprowadziła tę technologię na rynek, prezentując kolekcję Indigood™ w 2019 roku. Lee® również zaadoptowała tę technologię w swoich produktach, oferując odzież wykonaną z dzinsu barwionego metodą Indigood™. Rozwój technologii Indigood™ był możliwy dzięki współpracy z Texas Tech University,

firmą Indigo Mill Designs oraz Gaston Systems, które wspólnie pracowały nad udoskonaleniem procesu barwienia piankowego. Dodatkowo, hiszpańska firma Tejidos Royo odegrała kluczową rolę w komercjalizacji tej technologii, wprowadzając ją do produkcji na większą skalę.

Fucking Young!+1Glamour+1

TEXINTEL+2Glamour+2Thrakika Ekkokistiria S.A.+2

Dzięki technologii Indigood™, Kontoor Brands i jej partnerzy przyczyniają się do znacznego zmniejszenia wpływu produkcji dzinsu na środowisko, promując bardziej zrównoważone praktyki w przemyśle odzieżowym.

Kontoor Brands, Inc.

(SP) Na czym opiera się ta technologia?

ChatGPT powiedział:

Technologia Indigood™ opiera się na barwieniu piankowym (foam dyeing), które jest alternatywą dla tradycyjnego barwienia przędzy indygo w kąpielach wodnych. Kluczowe cechy i zasady działania tej technologii są następujące:

◆ Zasada działania barwienia piankowego (foam dyeing):

- zamiast kąpeli wodnej stosuje się piankę jako nośnik barwnika. Barwnik indygo (lub inny) jest zawieszony w stabilnej pianie, która jest aplikowana bezpośrednio na przędzę. Proces odbywa się w środowisku beztlenowym (np. z użyciem azotu), co pozwala na redukcję barwnika i jego fiksację bez utleniania w powietrzu – podobnie jak w klasycznym barwieniu indygo, ale bez wielu kąpeli. Pianka pozwala na precyzyjne dozowanie barwnika, mniejsze zużycie środków pomocniczych i bardzo niskie zużycie wody (praktycznie zerowe).

◆ Zalety technologii Indigood™:

- ✓ Brak zużycia wody podczas procesu barwienia (redukcja o 100% w

porównaniu z konwencjonalnym barwieniem indygo).

- ✓ Redukcja energii i chemikaliów o ponad 60%.
- ✓ Znaczne ograniczenie ścieków i potrzeby ich oczyszczania.
- ✓ Niższe koszty eksploatacyjne i większa wydajność procesu.
- ✓ Możliwość bardziej zrównoważonej produkcji dżinsu i odzieży denimowej.

◆ Partnerzy technologiczni:

Gaston Systems – opracowali system aplikacji pianki.

Indigo Mill Designs – współtworzyli formułę barwnika i metody jego aplikacji.

Tejidos Royo (Hiszpania) – pierwsza komercyjna przędzalnia stosująca technologię Indigood™ na skalę przemysłową.

Texas Tech University – badania nad procesem barwienia piankowego.

ChatGPT

Jeśli chcesz, mogę przygotować krótkie porównanie klasycznego barwienia indygo z technologią Indigood™ w formie tabeli lub schematu.

(SP) Na czym polega zmiana w formułacji indyga w tej technologii?

ChatGPT powiedział:

W technologii Indigood™, formuła barwnika indygo została dostosowana do procesu barwienia piankowego, co oznacza kilka kluczowych różnic w stosunku do tradycyjnej formuły indyga stosowanej w kąpielach wodnych. Oto szczegóły:

- ✓ ◆ Tradycyjna formuła indyga (barwienie wodne):
- ✓ Barwnik indygo jest nierozpuszczalny w wodzie i musi być najpierw zredukowany do formy leuko-indygo (rozpuszczalny).
- ✓ Redukcja odbywa się w kąpeli wodnej za pomocą reduktorów, np. hydrosiarczynu ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) lub glukozy.
- ✓ Proces wymaga wielokrotnego zanurzenia i utleniania na powietrzu po każdym zanurzeniu.
- ✓ Duże zużycie wody, energii i środków pomocniczych.

ChatGPT:

Jeśli chcesz, mogę poszukać publikacji lub patentów dotyczących dokładnej kompozycji piany lub receptur używanych w tej technologii.

(SP) Tak, proszę ChatGPT powiedział:

Technologia Indigood™ opiera się na innowacyjnym procesie barwienia piankowego, który znacząco różni się od tradycyjnych metod barwienia indygo. Kluczowym elementem tej technologii jest zastosowanie zmodyfikowanej formuły barwnika indygo, dostosowanej do aplikacji w formie piany, co eliminuje potrzebę stosowania dużych ilości wody i chemikaliów.

Zmiany w formułacji indyga w technologii Indigood™

W tradycyjnym procesie barwienia indygo, barwnik jest nierozpuszczalny w wodzie i musi być zredukowany do formy leuko-indygo, co wymaga wielokrotnych kąpeli wodnych i utleniania na powietrzu.

W technologii Indigood™, formuła barwnika została dostosowana do aplikacji w formie piany, co pozwala na:

- zastosowanie piany jako nośnika barwnika: barwnik indygo jest zawieszony w pianie, która jest aplikowana bezpośrednio na przędzę.
- redukcję zużycia wody: Proces eliminuje potrzebę stosowania kąpeli wodnych, co prowadzi do 100% redukcji zużycia wody w porównaniu z tradycyjnymi metodami barwienia.
- zastosowanie środowiska beztlenowego: - Proces barwienia odbywa się w środowisku beztlenowym (np. z użyciem azotu), co pozwala na kontrolowane utlenianie barwnika po aplikacji piany.
- zwiększenie efektywności procesu: Dzięki zastosowaniu piany, proces barwienia jest bardziej efektywny energetycznie i generuje mniej odpadów.

Te zmiany w formulacji barwnika indygo umożliwiają bardziej zrównoważony i efektywny proces barwienia, który jest mniej szkodliwy dla środowiska i bardziej ekonomiczny.

 **Dodatkowe informacje:**

Technologia Indigood™ została opracowana we współpracy z firmami takimi jak Gaston Systems i Indigo Mill Designs, które odegrały kluczową rolę w rozwinięciu i wdrożeniu tej innowacyjnej metody barwienia. Ponadto, hiszpańska firma Tejidos Royo była pierwszą przędzalnią, która zastosowała tę technologię na skalę przemysłową.

Dzięki tym innowacjom, technologia Indigood™ przyczynia się do znacznego zmniejszenia wpływu produkcji džinsu na środowisko, promując bardziej zrównoważone praktyki w przemyśle odzieżowym.

ChatGPT

Jeśli jesteś zainteresowany bardziej szczegółowymi informacjami na temat procesu barwienia piankowego lub chcesz dowiedzieć się więcej o zastosowaniu tej technologii w praktyce, chętnie udzielę dodatkowych informacji.

(SP) Jaki patent opisuje modyfikację indyga do technologii Indigood ChatGPT powiedział:

Tak, istnieje patent opisujący modyfikację barwnika indygo dostosowaną do technologii barwienia piankowego, znanej jako Indigood™.

 Patent: WO2019126450A1 – Foam dyeing methods using modified indigo compounds Numer publikacji:

WO2019126450A1 Data publikacji: 27 czerwca 2019 Wnio-skodawca: VF Jeanswear LP Wynalazcy: Sudhakar Puvvada, Dennis Scheer, Paul Gerard Hertz Link do patentu: WO2019126450A1 na Google Patents Patenty Google+1 Patenty Google+1, Patenty Google+3 Patenty Google+3 Patenty Google+3

 Kluczowe informacje z patentu:

Patent opisuje metody barwienia piankowego z wykorzystaniem zmodyfikowanych

związków indygo. Zmiany w strukturze chemicznej indygo mają na celu zwiększenie jego rozpuszczalności w wodzie bez konieczności stosowania reduktorów, co pozwala na efektywne barwienie tkanin bez użycia tradycyjnych kąpiei wodnych.

Zgodnie z patentem, zmodyfikowany barwnik indygo może być aplikowany na tkaniny w formie piany lub sprayu, co eliminuje potrzebę stosowania dużych ilości wody i chemikaliów. Proces ten jest bardziej zrównoważony i przyjazny dla środowiska w porównaniu z tradycyjnymi metodami barwienia.

Dzięki tym innowacjom, technologia Indigood™ przyczynia się do znacznego zmniejszenia wpływu produkcji džinsu na środowisko, promując bardziej zrównoważone praktyki w przemyśle odzieżowym.

(SP) Czy znasz firmę w Europie, która wprowadziła tą technologię? ChatGPT powiedział:

Tak, w Europie kluczową firmą, która wprowadziła i skomercjalizowała technologię barwienia piankowego Indigood™, jest:

ES Tejidos Royo (Walencja, Hiszpania)  Rola:

- była pierwszą firmą tekstylną na świecie, która wdrożyła przemysłowo technologię barwienia piankowego w produkcji denimu.
- współpracowała z Gaston Systems i Indigo Mill Designs przy uruchomieniu tej technologii.
- od 2018 roku prowadzi produkcję denimu barwionego pianką w ramach technologii Dry Indigo®, która jest bezpośrednim odpowiednikiem lub komercyjnym wariantem Indigood™.

 Cechy procesu Dry Indigo®:

- redukcja zużycia wody o 100% podczas barwienia.
- zmniejszenie zużycia energii o 65% i emisji CO₂ o 89%.
- barwnik indygo jest aplikowany w formie pianki w środowisku beztlenowym, a następnie suszony i utleniany.
- proces odbywa się ciągłym systemem pianowania bez potrzeby kąpiei wodnych.

◆ Partnerzy i zastosowania:

Denim z Dry Indigo® używany był przez takie marki jak Wrangler, Lee, Decathlon, a także niszowe europejskie marki zrównoważonej mody.

Technologia została wyróżniona przez organizacje branżowe, m.in. ITMA i Textile Exchange.

ChatGPT

Jeśli interesuje Cię, czy i gdzie można zobaczyć linię produkcyjną z tą technologią (np. jako chemik lub konsultant), mogę pomóc znaleźć kontakt do działu R&D Tejidos Royo lub dostępne publikacje techniczne.

(SP) A jaka firma produkuje zmodyfikowane indygo dla tej technobologii?

ChatGPT powiedział:

Produkcja zmodyfikowanego indygo dostosowanego do technologii barwienia piankowego, takiej jak Indigood™, wymaga specjalistycznych rozwiązań chemicznych. Chociaż konkretni dostawcy zmodyfikowanego indygo dla tej technologii nie są publicznie ujawniani, istnieją firmy, które oferują produkty potencjalnie kompatybilne z procesem barwienia piankowego.

AMA Herbal (Indie) – Bio Indigo®

Opis: AMA Herbal produkuje Bio Indigo®, naturalny barwnik indygo pozyskiwany z rośliny Indigofera tinctoria. Produkt ten jest certyfikowany zgodnie z GOTS (Global Organic Textile Standard) i oferuje głęboki niebieski kolor odpowiedni dla różnych tkanin.

[wuxin-group.com+2AMA Herbal](http://wuxin-group.com+2AMA+Herbal)

Group+2indigofast.in+2

Zastosowanie: Bio Indigo® może być stosowany w różnych metodach barwienia, takich jak barwienie przędzy czy tkanin, i jest kompatybilny z nowoczesnymi technikami barwienia, w tym potencjalnie z barwieniem piankowym.

Źródło: AMA Herbal Group

IndiDye (Norwegia) – Naturalny indygo

Opis: IndiDye oferuje naturalny barwnik indygo, który jest wolny od aniliny i pozyskiwany z odpadów roślinnych. Ich produkty są

stosowane w efektywnym procesie barwienia przędzy, co może być zbieżne z technologią barwienia piankowego.

IndiDye

Zastosowanie: Barwnik ten jest używany w różnych zastosowaniach, w tym w produkcji denimu i może być kompatybilny z technologią Indigood™.

Źródło: IndiDye

DyStar (Niemcy) – Indigo Vat 40% Solution

Opis: DyStar jest jednym z wiodących producentów barwników tekstylnych i oferuje roztwór Indigo Vat 40%, syntetyczny barwnik indygo w postaci płynnej, który jest szeroko stosowany w przemyśle tekstylnym.

Zastosowanie: Choć głównie używany w tradycyjnych metodach barwienia, jego płynna forma może być dostosowana do nowoczesnych technologii, takich jak barwienie piankowe.

Źródło: wuxin-group.com

Podsumowanie

Chociaż konkretni producenci zmodyfikowanego indygo dla technologii Indigood™ nie są publicznie znani, firmy takie jak AMA Herbal, IndiDye i DyStar oferują produkty, które mogą być potencjalnie kompatybilne z barwieniem piankowym. Wybór odpowiedniego dostawcy zależy od specyficznych wymagań technologicznych i ekologicznych danego procesu produkcyjnego.

Jeśli potrzebujesz dodatkowych informacji na temat dostępności tych produktów w Europie lub chcesz skontaktować się z przedstawicielami tych firm, chętnie pomogę w dalszych krokach.

(SP) Z dyskusji wynika, że stosowane w technologii Indigood™ indygo dostarczane jest firmom barwiącym w formie stabilnej w czasie zredukowanej postaci w proszku lub płynie

ChatGPT powiedział:

Tak, dokładnie – z dostępnych informacji i opisów patentowych wynika, że technologia Indigood™ (czy też Dry Indigo®) opiera się na dostarczaniu indygo w stabilnej,

zredukowanej formie, przystosowanej do aplikacji w technologii barwienia piankowego. Oznacza to:

☑ **Forma barwnika:**

Leuko-indygo (czyli zredukowana postać indyga, rozpuszczalna w wodzie),

Dostarczany w formie:

Stabilnego płynu (np. alkalicznego roztworu wodnego),

Proszku do rozpuszczenia tuż przed aplikacją,

Potencjalnie jako koncentrat zawieszony w medium pianotwórczym.

☑ **Właściwości dostosowane do technologii pianowej:**

Stabilność redoks – forma leuko musi być stabilna na tyle, by wytrzymać czas przygotowania piany i jej aplikację (czasem w środowisku z ograniczonym dostępem tlenu).

Brak aniliny – bardzo często w takich technologiach preferuje się indygo syntetyzowane lub oczyszczane w sposób pozwalający na eliminację pozostałości aniliny (istotne dla ekologiczności i certyfikacji).

Dobra kompatybilność z surfaktantami i stabilizatorami piany – barwnik nie może destabilizować piany, co wymaga specjalnie opracowanej formułacji.

☑ **Korzyści takiego podejścia:**

Brak potrzeby redukcji na linii – oszczędność chemikaliów (np. hydrosiarczyny) i eliminacja emisji SO₂.

Stołość barwienia – łatwiej uzyskać równomierny kolor przy barwieniu pianą niż w procesie wielokąpielowym.

Gotowość do użycia – uproszczenie procesu dla producentów tekstyliów.

ChatGPT

Jeśli chcesz, mogę poszukać dokładnych danych, którzy producenci (np. DyStar, Archroma, Atul, AMA Herbal) oferują gotowe, stabilizowane formy leuko-indyga do zastosowań niskowodnych lub piankowych. W wielu przypadkach są to rozwiązania dostępne tylko dla wybranych partnerów technologicznych. Czy interesują Cię bardziej opcje naturalne, czy syntetyczne?

(SP) Bardziej interesuje mnie czy produkty uwalniane ze zmodyfikowanej formy indyga np. pochodne kwasu nikotynowego nie stanowią zagrożenia dla środowiska?

ChatGPT powiedział:

To bardzo trafne i specjalistyczne pytanie – rzeczywiście, w technologii Indigood™ (i pokrewnych, takich jak Dry Indigo®), zmodyfikowane formy indyga często zawierają chemiczne modyfikatory lub stabilizatory (np. pochodne kwasu nikotynowego), które mogą wpływać na środowisko.

🔍 Co wiadomo o pochodnych kwasu nikotynowego w tej technologii?

Z dokumentacji patentowej (np. WO2019126450A1) wynika, że:

Pochodne kwasu nikotynowego, takie jak N-metyloamid kwasu nikotynowego, są stosowane jako:

ligandy stabilizujące zredukowaną formę indyga (leuko-indygo),

reduktory lub pomocnicze przenośniki elektronów,

substancje zapobiegające utlenieniu przed aplikacją.

Ich obecność zwiększa trwałość barwnika w formie piany i umożliwia jego aplikację bez potrzeby intensywnego środowiska redukcyjnego.

⚠ Potencjalne zagrożenia dla środowiska:

Związki organiczne, które mogą być trudno biodegradowalne – niektóre amidy i heterocykle mogą długo pozostawać w ściekach, szczególnie przy niskich temperaturach i braku światła.

Potencjalna toksyczność dla organizmów wodnych – dane toksykologiczne dla niektórych pochodnych kwasu nikotynowego są ograniczone, ale podobne związki azotowe wykazują czasem umiarkowaną toksyczność dla alg i skorupiaków.

Ryzyko bioakumulacji – choć nie wszystkie pochodne nikotynowe mają właściwości bioakumulacyjne, niektóre modyfikacje strukturalne mogą zwiększyć ich lipofilowość.

Możliwość tworzenia związków wtórnych – np. amidy mogą hydrolizować do kwasu nikotynowego, który sam w sobie ma niską toksyczność, ale w warunkach oczyszczalni

ścieków mogą też powstawać inne pochodne.

 Co można zrobić?

Ocena LCA (Life Cycle Assessment): Przeprowadzenie pełnej analizy cyklu życia zmodyfikowanego barwnika i identyfikacja produktów ubocznych (np. w laboratorium GC-MS po barwieniu i myciu).

Testy biodegradowalności i ekotoksyczności: np. OECD 301 dla biodegradacji i OECD 202/203 dla organizmów wodnych.

Monitorowanie ścieków przemysłowych w zakładach stosujących technologię Indigood™ – z użyciem HPLC/UPLC do detekcji pozostałości stabilizatorów i ligandów.

 Czy przemawia na korzyść tej technologii?

Ilość dodatków chemicznych jest zwykle dużo mniejsza niż w klasycznym barwieniu (gdzie potrzeba silnych reduktorów jak hydro-siarczyn sodu i dużych ilości soli).

Zastosowanie stabilizatorów pozwala uniknąć emisji szkodliwego SO_2 i NO_x .

Niektóre modyfikatory mogą być projektowane jako łatwo biodegradowalne (np. estry zamiast amidów).

ChatGPT

Jeśli masz dostęp do danych chemicznych konkretnej formacji (np. z patentu, MSDS lub od dostawcy), mogą pomóc w oszacowaniu ryzyka środowiskowego tych konkretnych związków. Alternatywnie mogą zaproponować schemat badania ich wpływu na środowisko w kontekście tekstyliów. Czy chcesz iść w tym kierunku?

(SP) Bardziej chodzi mi o to, czy wprowadzając nową oszczędną technologię nie zamieniliśmy jej na bardziej szkodliwą dla środowiska?

ChatGPT powiedział:

To bardzo zasadne i dojrzałe podejście – pytasz o coś, co można nazwać paradoksem zrównoważonej innowacji: czy technologia mająca na celu zmniejszenie wpływu na środowisko (np. poprzez ograniczenie zużycia wody, chemikaliów i energii) nie wprowadza jednocześnie nowych, mniej widocznych

zagrożeń ekologicznych.

W kontekście technologii Indigood™ (i barwienia piankowego z użyciem zmodyfikowanego indyga), oto kluczowe przemyślenia:

 Co technologia eliminuje:

Brak hydrosiarczynu sodu – unika się toksycznych gazów i dużego obciążenia chemicznego ścieków.

Brak kąpeli wodnych – ogromna oszczędność wody i mniejsze objętości ścieków.

Mniej kąpeli – skrócenie procesu, mniejsze zużycie energii i chemikaliów.

 Co technologia dodaje:

Zastosowanie nowych stabilizatorów chemicznych, takich jak:

pochodne kwasu nikotynowego (np. amidy, estry),

organiczne reduktory i buforujące dodatki pianotwórcze,

środki powierzchniowo czynne nie zawsze łatwo biodegradowalne.

Potencjalna trudność analityczna:

tradycyjne parametry ścieków (BZT, ChZT) mogą nie ujawniać obecności niektórych organicznych pozostałości,

brak standardów oceny tych nowych związków w kontekście tekstyliów.

Mikrozanieczyszczenia – małe ilości trudno rozkładalnych związków organicznych mogą gromadzić się w środowisku wodnym i mieć wpływ długofalowy (np. wpływ na florę i faunę wodną, zaburzenia hormonalne).

 **Czy zamieniliśmy jeden problem na inny?**

Nie całkowicie, ale istnieje ryzyko przesunięcia obciążenia środowiskowego:

z widocznego i łatwego do kontrolowania (woda, siarka, energia),

na mniej oczywisty i rozproszony (mikrozanieczyszczenia organiczne).

Tego rodzaju "zamiana problemów" jest typowa dla nowoczesnych technologii ekologicznych, jeśli nie są uzupełnione pełną oceną cyklu życia (LCA) i oceną ryzyka chemicznego.

 Co powinno być zrobione, by mieć pewność?

Analiza ścieków pod kątem produktów ubocznych stabilizatorów – np. LC-MS/MS, HPLC, GC-MS.

Badania biodegradowalności i toksyczności (OECD 301, 201, 202, 203).

Deklaracja i ocena dodatków pomocniczych – nie tylko barwnik, ale cała formuła powinna być transparentna (np. dla certyfikata GOTS, bluesign®).

Porównawcza LCA klasycznego barwienia i technologii Indigood™ z uwzględnieniem pozostałości chemicznych w ściekach i emisji.

Podsumowanie

Technologia Indigood™ to niewątpliwie ogromny krok naprzód w kwestii zużycia zasobów, ale:

💡 Jeśli nie przeprowadzono pełnej oceny wpływu środowiskowego wszystkich użytych

składników (zwłaszcza nowych modyfikatorów i stabilizatorów), istnieje realne ryzyko, że pewne zagrożenia środowiskowe zostały przesunięte – nie wyeliminowane.

ChatGPT powiedział:

Twoje podejście – krytyczne i analityczne – jest dokładnie tym, czego potrzebujemy w erze „zielonych technologii”. Jeśli chcesz, mogę pomóc zbudować ramy oceny porównawczej technologii Indigood™ w oparciu o konkretne parametry środowiskowe lub zaproponować schemat badań do wdrożenia np. w laboratorium badawczym.

(SP) Dziękuję za wyczerpujące wiadomości

Stanisław Pruś

DLACZEGO ŁÓDŹ STAŁA SIĘ GŁÓWNYM MIASTEM OKRĘGU PRZEMYSŁOWEGO?

Cz. II. „Lata rozwoju i początek dominacji”

Zenon Grabarczyk

W przeciągu trzeciego dziesięciolecia XIX wieku Łódź jako miasto została, można tak powiedzieć, powołana na nowo do życia, tym razem jako miasto fabryczne. Warunkiem niezbędnym, wobec słabości miejscowego mieszczaństwa, było sprowadzenie z zagranicy rękodzielników, fabrykantów i przedstawicieli innych specjalności zaznajomionych z wytwórczością fabryczną, nakładczą i rzemieślniczą, a także z zasadami działalności handlowej. Jeżeli w roku 1820 (według Flatta) było około 112 domów drewnianych a liczba mieszkańców wynosiła 799 to w 1829 według danych było już 365 domów drewnianych i murowanych zaś mieszkańców było 4896 i dodatkowo można było się doliczyć około 1012 ludności przechodniej.

Rząd usilnie popierał powstawanie manufaktur, zakładanych przez większych i zasobniejszych w kapitał przemysłowców. Przedsiębiorcy ci według zamierzeń władz Królestwa mieli wykonywać bardziej skomplikowane procesy produkcji, wymagające

dużych terenów, obszernych budynków, trudnych do obsługi i kosztownych maszyn oraz urządzeń. Równocześnie mieli oni skupować od drobnych producentów wyroby w stanie półgotowym, udzielać im kredytu i surowca, eliminując w ten sposób wyzysk kupców-nakładców. Ponadto rząd wychodził z założenia, że nowo powstały w początkach swej egzystencji przemysł włókienniczy bez pomocy większych i wyspecjalizowanych fabrykantów oraz kapitału nie osiągnie poziomu zagranicznego. Uważał, iż z braku własnej klasy kapitalistycznej tym sposobem ściągnię do kraju kapitał zagraniczny oraz pośrednio dopomoże drobnym, ubogim tkaczom przez zatrudnienie ich w manufakturach.

Wreszcie jednym z motywów popierania dużego przemysłu była chęć uzyskania zwiększonych dochodów skarbowych, umożliwiających pokrywanie wysokich dotacji na rzecz uprzemysłowienia kraju, które z trudem mieściły się w niewielkich dochodach skarbowych Królestwa za czasów

Druckiego-Lubeckiego (wynosiły one od 60-70 milionów złp. rocznie).

Wychodząc z tych założeń rząd wysłał swego przedstawiciela, komisarza Benedykta Tykła, za granicę do Saksonii, Czech i Prus, celem werbowania zamożnych i doświadczonych przemysłowców włókienniczych. Rezultaty tej akcji nie dały na siebie długo czekać. Do Łodzi i okolicy przyjechało wielu fachowców-przemysłowców, m. in. Tytus Kopisch, Fryderyk Wendisch, Ludwik Geyer. Oto krótka charakterystyka ich osiągnięć na terenie Łodzi.

KAROL SAENGER

Przed wyżej wymienionymi, bo jeszcze w 1821 r., przyjechał do Polski Karol Saenger z Chodzieży, pierwszy w Łodzi wybitniejszy cudzoziemiec-fachowiec przemysłu włókienniczego (farbiarz), człowiek zdolny i pracowity. Osiadł on na stałe w Łodzi w 1823 r. i założył farbiarnię wyrobów wełnianych i drukarnię tkanin płóciennych. Saenger otrzymał w osadzie sukienniczej Nowe Miasto dwa place oraz pożyczkę od rządu w wysokości 11 500 złp (w tym 5500 zł na wybudowanie browaru). Zakład jego posiadał w 1829 r. 4 kotły miedziane, 1 cynowy, 3 ciepłe kipy indygowe oraz stoły drukarskie. Posiłkował się napędem wodnym. Farbował po 5000 postawów sukna rocznie tkaczom łódzkim i z okolicznych miast. Po śmierci właściciela w 1831 r. farbiarnię prowadziła nadal jego żona Henrietta, która jednak wobec małej podaży sukna w Łodzi przestawiła zakład na farbowanie i drukowanie tkanin bawełnianych.

Karol Saenger pomagał ponadto w sprowadzaniu zagranicznych rękodzielników, za co otrzymał od rządu w 1823 r. 300 złp. tytułem zwrotu wydatków, związanych z jego kilkakrotnymi wyjazdami za granicę. Odgrywał on poważną rolę w organizacji produkcji sukienniczej łódzkiej w początkowym okresie jej rozwoju. Występował wielokrotnie jako mąż zaufania rządu i wykonawca jego zamierzeń.

TYTUS KOPISCH



Tytus Kopisch w 1828 r. założył w Łodzi duży jak na owe czasy zakład Iniański (bielnik i wykończalnię), przy czym sprowadził ze sobą, zgodnie z kontraktem, jaki zawarł z rządem, 100 rodzin tkackich, które zatrudnił zarobkowo w swoim przedsiębiorstwie (w rzeczywistości liczba sprowadzonych przez niego rodzin tkackich, prządków i blicharzy w latach 1828-1829 osiągnęła 155). Na koszty sprowadzenia tkaczy otrzymał Kopisch od rządu 6000 złp. tytułem bezzwrotnej zapomogi oraz 30 000 złp. pożyczki budowlanej, a ponadto na nowo wznoszone budowle bezpłatnie drewno i glinę. Niezależnie od powyższej pomocy Kopisch otrzymał licencję na sprowadzenie do kraju 1000 cetnarów wyrobów Inianych bez cła, co stanowiło darowiznę odpowiadającą sumie 346 666 złp., oraz

zapewnienie, że będzie mógł sprowadzać bez ograniczenia przędzę Inianą za opłatą w wysokości uzgodnionego procentu od obowiązyującego cła.

Równocześnie rząd oddał do dyspozycji Kopischa, niezupełnie jeszcze wykończony, a wybudowany kosztem skarbu państwa z funduszu fabrycznego za ok. 80 000 złp., zakład wykańczalniczy lnu i bawełny tzw. posiadło bielnikowe oraz prócz tego 34 place przy ul. Przędzalnianej, po obu stronach ul. Emilii (obecnie ul. 8 Marca) i placu Reymonta. Łącznie terytorium zakładu zajmowało ok. 88 mórg gruntu, przez które przepływała bystra i obfita w wody rzeczka Jasień wraz z dopływem.

Kwotę należną rządowi z tytułu wkładów na urządzenie odstąpionej wykańczalni oraz pożyczkę budowlaną miał Kopisch zwrócić w 20 ratach rocznych, czynsz zaś dzierżawny z terenu bielnikowego wynosił 6 złp. rocznie od morgi (po sześciu latach wolnych).

Reasumując należy stwierdzić, że warunki kontraktu i preferencje udzielone przez rząd Kopischowi były dla niego wyjątkowo korzystne.

Przedsiębiorstwo Kopischa, jak na owe czasy, było dużym zakładem przemysłowo-handlowym. Wydawało ono w szerokim zakresie przędzę tkaczom-chałupnikom, produkując tkaniny Iniane nakładczo, handlowało przędzą i tkaninami Inianymi, barwnikami, wreszcie we własnej manufakturze wykańczało tkaniny.

Z wykańczalni Kopischa korzystali również tkacze łódzcy i zamiejscowi, pracujący na własny rachunek, ziemianie okoliczni oraz więksi fabrykanci, m. in. wykańczał u niego swoje perkalki Geyer.

Przedsiębiorstwo Kopischa, jak z powyższego wynika, przedstawiało sobą typ manufaktury rozproszonej, zatrudniało bowiem zarówno własnych robotników (w wykańczalni), jak i korzystało w wydatnym stopniu z pracy chałupników tkaczy. Ogółem wg zaświadczenia burmistrza m. Łodzi z 9 XII 1830 r. Kopisch zatrudniał w swoim przedsiębiorstwie 400 rodzin, składających się z 1769 dusz.

Manufaktura Kopischa, częściowo zmechanizowana (posiadała magiel wodny),

rozwijała się nader pomyślnie. W 1828 r. produkcja jej wynosiła 40 000 łokci płótna, w roku następnym już wydatnie wzrosła i osiągnęła 132 360 łokcie.

Powstanie listopadowe przerwało działalność przedsiębiorstwa i doprowadziło je do czasowego zamknięcia. W 1833 r. Kopisch przekształcił swoje przedsiębiorstwo na zakład bawełniany wykańczalniczy (bielnik, farbiarnię i drukarnię), prowadzony zresztą na małą skalę. Wreszcie tak uszczuplony zakład sprzedała Kopischowa w 1847 r. braciom Henrykowi i Jakubowi Peters.

Objaw przekształcania przedsiębiorstw Inianych na bawełniane w tych czasach był zjawiskiem coraz powszechniejszym. Len tracił na atrakcyjności wypierany przez tanią bawełnę. Wyroby bawełniane coraz chętniej były nabywane przez szerokie rzesze ludności Królestwa Polskiego.

Działalność Kopischa początkowo bardzo sprężysta i energiczna, raczej kupiecka niż przemysłowa, mimo bezsprzecznie pewnych korzyści, które wniosła dla rozwoju przemysłu Inianego w okręgu łódzkim, w sumie okazała się jednak niewspółmierna w stosunku do kosztów poniesionych przez rząd na rzecz tego fabrykanta kupca. Z racji życzliwego późniejszego ustosunkowania się rządu rosyjskiego do Kopischa stał się on właścicielem przedsiębiorstwa bez obowiązku zwrotu należności skarbowi państwa i Bankowi Polskiemu.

Ponadto Kopisch, postępując wręcz nieuczciwie, nie wywiązał się z poważnych kontraktów na dostawy dla wojska polskiego, mimo że na ten cel otrzymał zezwolenie na sprowadzenie 155.000 funtów przędzy jedynie za opłatą manipulacyjną celną 2 groszy od funta, sprzedając wyprodukowane na ten cel płótno prywatnym odbiorcom po znacznie wyższej cenie. W końcu w czasie powstania 1831 r. oddawał się czynnie szpiegostwu na rzecz armii rosyjskiej¹¹.

Nie był to niestety wypadek odosobniony. Większość Niemców osiadłych w Łodzi nielojalnie i niezyczliwie, a nawet wrogo odnosiła się do walk wyzwoleniczych narodu polskiego. Do nich spośród wybitniejszych osobistości łódzkich m. in. należeli, poza Kopischem, brat jego Wilhelm, August

Rundzieher, Karol Saenger, burmistrz m. Łodzi Tangerman, pastor ewangelicki Metzner. Po zakończeniu powstania władze rosyjskie generalnie stwierdziły, że „zachowanie się fabrykantów zagranicznych w Królestwie Polskim było przykładne i chwalebne oraz że należy się im za to wynagrodzenie”.

FRYDERYK WENDISCH



W tym samym okresie (w 1824 r.) przybył do Polski z Chemnitz w Saksonii, przemysłowiec bawełniany Fryderyk Wendisch, celem założenia pierwszej w Łodzi przędzalni bawełnianej cienkoprzędnej o 8 asortymentach po 192 wrzeciona (produkcja przędzalni miała wynosić rocznie 184 320 funtów, a numer przędzy od 30-120), a ponadto tkalni o 100 krosnach, pończoszarni o 60 warsztatach i ewentualnie przędzalni lnia-nej.

Rząd udzielił Wendischowi pożyczkę w sumie 180 000 złp. i 34 000 złp. zapomogi oraz zagwarantował mu licencję na sprowadzenie za opłatą normalnej taryfy celnej 120 cetnarów pończoch bawełnianych, a ponadto bezpłatnie drzewo z lasów rządowych. Pożyczkę otrzymał pod zabezpieczeniem rejentalnym na majątku Krośniewice, Rembielińskiego, który, jak sam pisze, obawiał się zerwania rokowań Wendischa z rządem oraz

brał pod uwagę trudności wynalezienia dla cudzoziemca poręki i ważność pod względem przemysłu krajowego zakładu. W jakiś czas potem udzielił Rembieliński z własnych funduszy pożyczki Wendischowi w kwocie 45 569 złp. 28 gr na zakup surowej bawełny, gdy ten ostatni nie miał możliwości otrzymać dalszych kredytów rządowych.

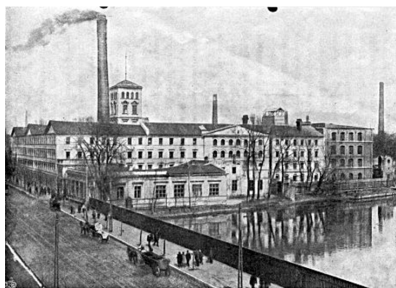
Manufaktura Wendischa uruchomiona przy pomocy napędu wodnego na placach mu przydzielonych przy ul. Przędzalnia-nej, rozwijała się pomyślnie. Produkcja przędzy bawełnianej z 12 263 funtów (tkackiej knotowej) w 1827 r. zwiększyła się do 52 920 funtów w 1828 r., aby osiągnąć 100 000 funtów w 1829 r. Poza tym manufaktura Wendischa udzielała drobnym fabrykantom (część z nich sprowadził sam Wendisch, za co otrzymał od rządu 600 złp.) przędzę na warunkach kredytowych oraz wypożyczała im krosna tkackie, zatrudniając ich zarobkowo dla własnego przedsiębiorstwa.

Mimo to sytuacja finansowa zakładu była nadal ciężka. Stały brak kapitału obrotowego utrudniał prowadzenie fabryki i ograniczał wydawanie na kredyt przędzy drobnym tkaczom. W 1830 r. Wendisch zmarł, a fabrykę jego, pozbawioną energicznego i fachowego kierownictwa, przejął rząd, który prowadził ją nadal pod własną administracją do 1842 r., po czym zakład sprzedał w 1845 r. z licytacji Karolowi Moesowi (z powodu konkurencji nowoczesnej przędzalni Geyera). Rząd tylko w części odzyskał swe wierzytelności. Najbardziej poszkodowany został Rembieliński, który stracił pożyczkę udzieloną Wendischowi. Oto jak charakteryzuje Rembieliński zmarłego. Uważa Fryderyka Wendischa, mimo że sam jest poważnie poszkodowany materialnie, za jednego z najzdolniejszych, najrzadniejszych, najprawocowitszych i najrzetelniejszych fabrykantów województwa mazowieckiego.

LUDWIK GEYER



W styczniu 1828 r. za pośrednictwem komisarza B. Tykła przybył do Łodzi Ludwik Geyer, „fabrykant bawełnianych wyrobów mody” z Neugersdorf, z Saksonii.



Stara fabryka wybudowana w roku 1829

Otrzymał on od rządu place przy Górnym Rynku obok placu Reymonta, o powierzchni ok. 14 mórg, pożyczkę budowlaną rządową w wysokości 3000 złp., bezpłatnie drewno na budowie oraz prawo sprowadzenia z zagranicy 25 cetnarów wyrobów półwełniano-bawełnianych własnej produkcji na potrzeby bieżącej produkcji zakładu, upoważnienie wwożenia do kraju przędzy bawełnianej w dowolnej ilości za ulgową opłatą normalnego cła (z przyznanej licencji na sprowadzenie gotowych wyrobów Geyer nie skorzystał, gdyż nie mógł się wykazać ich posiadaniem za granicą).

Początkowo Geyer założył drukarnię tkanin bawełnianych, pracującą przy pomocy ręcznych form z gruszkowego drewna na specjalnych stołach. W 1831 r. fabryka posiadała 30 krosien tkackich, 11 stołów drukarskich i 3 kotły miedziane.

W 1833 r. przedsiębiorstwo sprowadziło z Wiednia maszynę drukarską walcową, kosztem bez mała 150 000 zł, do drukowania perkalików, mogącą wykończyć 50 sztuk towaru dziennie, przy czym Geyer, chcąc częściowo uniezależnić się od dostaw zagranicznych, założył w majątku swoim, Ruda pod Łodzią, plantację roślin barwnikodajnych (marzanny i krapu).

Nie posiadając wystarczającej ilości krosien manufaktura Geyera, podobnie zresztą jak i inne manufaktury, zakupywała na rynku surową bawełnianą, ew. zatrudniała dla siebie, poza własnym przedsiębiorstwem drobnych tkaczy, oddając im do dyspozycji własne krosna oraz zaopatrując ich w przędzę.

Wraz ze wzmagającym się zapotrzebowaniem na rynku na tanie tkaniny bawełniane zakłady Geyera rozwijały się szybko i pomyślnie. W 1830 r. w kraju ilość krosien do przerobu bawełny wynosiła ok. 1000 sztuk i zapewniała przedsiębiorstwu dostateczne ilości surowca w postaci perkalików do drukowania.

Okres dobrobytu zakładów musiał przynieść Geyerowi poważne zyski, gdyż postanowił on rozszerzyć swe przedsiębiorstwo przez założenie mechanicznej przędzalni bawełny oraz tkalni. W związku z tym zamówił 1 IV 1837 r. w fabryce maszyn Johna Cockerilla

w Seraing, w Belgii, odpowiednie maszyny wraz z silnikiem parowym o mocy 50 KM.

Rząd Królestwa Polskiego był wysoce zainteresowany w szybkim mechanizowaniu przedsiębiorstw włókienniczych. Sprawa była dla rządu paląca i aktualna z szeregu istotnych i ważnych powodów.

Mimo stosowania w Królestwie Polskim już od 1820 r. ostrych i uciążliwych przepisów o kontroli fabrykatów, przeznaczonych nie tylko na eksport, lecz i na rynek wewnętrzny (szczegółowa odnośna instrukcja wyszła w 1823 r.), wprowadzających m. in. cechę fabryczną i świadectwa pochodzenia, i mimo stosowania tych przepisów rygorystycznie w praktyce, wiele towarów zagranicznego pochodzenia dostawało się do kraju drogą przemytu.

Wydawane zarządzenia zawodziły, utrudniając przy tym w wysokim stopniu obrót towarami przeznaczonymi na konsumpcję wewnętrzną. Przemysł utrzymywał się nadal na znacznym poziomie i powodowany był prohibicyjnymi stawkami celnymi na towary importowane, które były znacznie tańsze, a przy tym wyższej jakości.

Skarb państwa tracił poważne sumy, popierając mechanizację fabryk, udzielając w koniecznych wypadkach pomocy finansowej czy to bezpośrednio, czy za pośrednictwem Banku Polskiego.

Ludwig Geyer wyróżniał się wśród innych wielkich przemysłowców włókienniczych w Łodzi. Miał opinię człowieka obrotowego, pracowitego i dobrego fachowca, jakkolwiek był nieopanowany i władze uważały go za nierzetelnego. Tak np. w 1828 r. i ponownie w 1829 r. wpłątany został w proces defraudacyjny o przemykanie zagranicznych towarów, za co ukarany był wysoką grzywną.

W związku z tą sprawą i innymi następstwami natury administracyjnej Geyer popadł u władz w niełaskę, która trwała do 1837 r., tj. do czasu zmechanizowania jego zakładów. Do tego zwrotnego momentu w rozwoju jego przedsiębiorstwa musiał on opanować dużo trudności przy rozbudowie zakładu bez poparcia finansowego rządu, mimo że w tym czasie władze Królestwa Polskiego szczerą ręką udzielały wydatnego

poparcia wielu mniej zdolnym fabrykantom łódzkim. Dopiero po 1837 r. zaczął otrzymywać poważną pomoc rządową. W 1838 r. Bank Polski przyznał Geyerowi pożyczkę długoterminową w wysokości 400 000 złp. na kupno maszyn przędzalniczych i tkackich do fabryki, która miała być w wysokim stopniu zmechanizowania. Wkrótce suma ta powiększona została do kwoty 600 000 złp. W tymże roku ponownie otrzymuje Geyer drugą pożyczkę długoterminową w wysokości 200 000 złp. od Komisji Rządowej Spraw Wewnętrznych. Opiniując potrzebę i konieczność udzielenia pomocy finansowej Geyerowi tak pisał o nim Antoni Lelowski, komisarz Sekcji Fabrycznej Komisji Rządowej Spraw Wewnętrznych (20 VII 1838 r.):

„Względem p. Geyera przyznać należy, iż w tym względzie nikt nad niego większych przysług krajowi nie zrobił, a nawet w ogóle ani jeden zakład w takiej jak jego obszerności nie powstał bez żadnej od Rządu pomocy. On własnym tylko przemysłem doprowadził swoje zakłady do przeszło milionowej wartości; teraz nawet zaprowadzając przędzalnię i tkactwo mechaniczne wprzód wszystko urządził i dopiero o dalszą pomoc dla doprowadzenia do skutku swoich zamiarów przychodzi do Rządu, czego dotąd nikt nie uczynił. Zasluguje przeto p. Geyer na szczególniejszą opinię i względy Rządu. Nie można przeto takiemu przedsiębiorcy szczerzyć pomocy, skoro jego odpowiedzialność zostanie uznana”.

Zakłady włókiennicze Ludwika Geyera z biegiem czasu uległy wydatnej rozbudowie i przetrwały do ostatnich czasów mimo ciężkich kryzysów i wojen.

Według założeń Rembielińskiego osada fabryczna Łódź miała być osadą sukienniczą i płócienniczą, zamiary odnośnie produkcji płótna lnianego prawie spaliły na panewce wobec światowego przejścia na tkaniny bawełniane, łatwiejsze w produkcji. Dwie przyczyny, które powoli eliminowały płóciennictwo lniane to przedzenie lnu - brak możliwości przedzenia maszynowego i duża podaż bawełny amerykańskiej - obniżenie cen bawełny na rynku europejskim oraz rozwój maszynowego przedzenia bawełny.

W efekcie dało to coraz większą produkcję różnorodnych tkanin bawełnianych o coraz niższej cenie.

W XIX wieku można było już zaobserwować, że gospodarki poszczególnych krajów weszły w postępujący etap intensywnej wymiany gospodarczej. Wzrost produkcji bawełny w Stanach Zjednoczonych spowodował rozwój przemysłu włókienniczego najpierw w Anglii, a później w całej Europie. Nikt jeszcze przez długie lata nie miał pojęcia, że ten kierunek importu z Ameryki przyspieszy rozwój przemysłu włókienniczego na kontynencie europejskim.

W 1785 r. firma Peel, Yates & Co. z Liverpoolu zaimportowała do Europy siedem pierwszych bel amerykańskiej bawełny. Nikt nie przypuszczał, że siedem bel leżących w Liverpoolu tej zimy 1785 r. zmieni świat. Ale tak się stało. Na początku XIX wieku amerykańskie Południe wypracowało sobie niszę na europejskim rynku „luksusowej” bawełny długowłóknistej uprawianej wyłącznie na Wyspach Morskich u wybrzeży Karoliny Południowej. Ale to był dopiero początek nadchodzącej ogromnej „powodzi” i fundament astronomicznego wzrostu Południa do globalnej potęgi. Wkrótce botanicy, kupcy i plantatorzy postanowili opracować odmiany nasion bawełny, które rosłyby dalej na zachód na południowym kontynencie, zwłaszcza na nowych terenach m.in. terenach Luizjany, którą kupiono w 1803 r.

Odkrycie *Gossypium barbadense* — często nazywanej bawełną „Petit Gulf” — w pobliżu Rodney w stanie Missisipi w 1820 r. na zawsze zmieniło amerykański i światowy rynek bawełny. „Petit Gulf”, jak mówiono, prześlizgiwała się przez odziarniarkę bawełny — maszynę opracowaną przez Eli Whitneya w 1794 r. do odziarniania bawełny — łatwiej niż jakkolwiek inna odmiana. Rosła też szybko, produkując więcej użytecznej bawełny niż ktokolwiek mógł sobie wyobrazić do tego momentu. Być może najważniejsze jest jednak to, że pojawiła się w czasie, gdy rdzenni mieszkańcy zostali wysiedleni z Południowego Zachodu — południowej Georgii, Alabamy, Missisipi i północnej Luizjany. Po wysiedleniu Indian ziemia stała się łatwo dostępna dla białych mężczyzn z kilkoma

dolarami i wielkimi marzeniami.

W latach 20. i 30. XIX wieku rząd federalny przeprowadził kilka przymusowych migracji Indian amerykańskich, ustanawiając system rezerwatów na zachód od rzeki Missisipi, w których wszyscy mieszkańcy wschodu musieli się przenieść i osiedlić. Ustanowiono to na mocy „Indian Removal Act” z 1830 r. pozwoliło rządowi federalnemu na pomiar, podział i licytację milionów akrów ziemi za dowolną kwotę, jaką oferenci byli skłonni zapłacić. Nagle rolnicy marzący o posiadaniu dużej plantacji mogli kupić dziesiątki, a nawet setki akrów w żyznej delcie rzeki Missisipi za grosze. Działki ziemi, które gdzie indziej kosztowałyby tysiące dolarów, sprzedawano w latach 30. XIX wieku za kilkadziesiąt, po cenach tak niskich, jak 40 centów za akr.

Tysiące ludzi, każdy z własnym marzeniem o ogromnym i natychmiastowym sukcesie, rzuciło się do „Cotton Belt”. Joseph Holt Ingraham, pisarz i podróżnik z Maine, nazwał to „manią”. William Henry Sparks, prawnik mieszkający w Natchez w stanie Missisipi, wspominał to jako „nowe Eldorado”, w którym „fora powstały w ciągu jednego dnia, bez przedsiębiorczości i pracy”. Zmiana była zdumiewająca. „Tam, gdzie wczoraj dzicz ciemniała nad ziemią z jej dzikimi lasami”, wspominał, „dziś plantacje bawełny wybielały ziemię”. Pieniądże płynęły z banków, wielu nowo powstałych, z obietnicami „nieziemskich” zysków i natychmiastowych zwrotów. Banki w Nowym Jorku, Baltimore, Filadelfii, a nawet w Londynie oferowały linie kredytowe każdemu, kto chciał kupić ziemię na południowym zachodzie. Niektórzy nawet wysyłali swoich agentów, aby kupowali taniej ziemię na aukcji w wyraźnym celu jej sprzedaży, czasami już następnego dnia, za dwukrotność lub trzykrotność pierwotnej wartości, proces znany jako „spekulacja”. Eksplozja dostępnej ziemi w żyznym pasie bawełny przyniosła Południu nowe życie. Pod koniec lat 30. XIX wieku bawełna „Petit Gulf” została udoskonalona, rozprowadzona i zasadzona w całym regionie. Postęp w dziedzinie napędu parowego i transportu wodnego zrewolucjonizował zdolność rolników i plantatorów z Południa do odsiewania, wiązania i transportu swoich produktów do portów

powstających wzdłuż wybrzeża Atlantyku. Rzeczywiście, pod koniec lat 30. XIX wieku bawełna stała się podstawową uprawą nie tylko stanów południowo-zachodnich, ale całego kraju. Liczby były oszałamiające. W 1793 roku, zaledwie kilka lat po pierwszej, choć niezamierzonej, dostawie amerykańskiej bawełny do Europy, Południe wyprodukowało około pięciu milionów funtów bawełny, ponownie niemal wyłącznie z Wysp Morskich Karoliny Południowej. Siedem lat później, w 1800 roku, Karolina Południowa pozostała głównym producentem bawełny na Południu, wysyłając 6,5 miliona funtów luksusowej mieszanki długowłóknistej na rynki w Charleston, Liverpoolu, Londynie i Nowym Jorku. Ale gdy ściślejszy, bardziej obfity i żywy szczerp „Petit Gulf” przemieszczał się na zachód wraz z marzycielami, intrygantami i spekulantami, amerykańskie Południe szybko stało się wiodącym producentem bawełny na świecie. Do 1835 roku pięć głównych stanów uprawiających bawełnę — Karolina Południowa, Georgia, Alabama, Missisipi i Luizjana — wyprodukowało ponad 500 milionów funtów „Petit Gulf” na rynek globalny rozciągający się od Nowego Orleanu do Nowego Jorku, Londynu, Liverpoolu, Paryża i dalej. Te 500 milionów funtów bawełny stanowiło prawie 55 procent całego rynku eksportowego Stanów Zjednoczonych, trend ten utrzymywał się niemal każdego roku aż do wybuchu wojny secesyjnej. Rzeczywiście, dwa miliardy funtów bawełny wyprodukowane w samym 1860 roku stanowiły ponad 60 procent całkowitego eksportu Stanów Zjednoczonych w tym roku. Astronomiczny wzrost amerykańskiej produkcji bawełny nastąpił kosztem pierwszej podstawowej uprawy Południa — tytoniu. Udoskonalony w Virginii, ale uprawiany i sprzedawany w niemal każdym południowym terytorium i stanie, tytoń był głównym towarem ekonomicznym Południa przez ponad stulecie. Ale tytoń był szorstką rośliną. Źle traktował ziemię, wysuszając glebę ze składników odżywczych. Pola tytoniu nie trwały wiecznie. W rzeczywistości pola rzadko przetrwały więcej niż cztery lub pięć cykli wzrostu, co powodowało, że były wysuszone i jałowe, niezdolne do wyhodowania czegoś więcej niż kępy trawy.

Oczywiście tytoń jest i był substancją uzależniającą; ale ze względu na gwałtowny wzrost rolnicy musieli się przemieszczać, kupować nowe ziemie, opracowywać nowe metody produkcji, a nawet tworzyć nowe pola poprzez wylesianie i ekspansję na zachód. Produkcja tytoniu była zatem droga — i to nie tylko z powodu wszechobecnego wykorzystywania niewolniczej pracy. Wymagała ogromnych, tymczasowych pól, dużej liczby niewolników i robotników oraz ciągłego przemieszczania się. Bawełna była inna i pojawiła się w czasie najbardziej sprzyjającym jej sukcesowi. W szczególności bawełna „Petit Gulf” rosła stosunkowo szybko na taniej, powszechnie dostępnej ziemi. Wraz z wynalezieniem odziarniarki bawełny w 1794 r. i pojawieniem się napędu parowego trzy dekady później, bawełna stała się towarem przeciętnego człowieka, produktem, dzięki któremu Stany Zjednoczone mogły się rozwijać na zachód, produkując i odtwarzając wizję Thomasa Jeffersona idyllicznej republiki drobnych rolników — narodu kontrolującego swoją ziemię, czerpiącego korzyści z uczciwej, wolnej i samodzielnej pracy, narodu rodzin i rolników, ekspansji i osadnictwa. Ale wszystko to miało swoją cenę. Wraz z demokratyzacją własności ziemi poprzez przesiedlenie Indian, aukcje federalne, łatwo dostępny kredyt i pozornie powszechne marzenie o natychmiastowym zysku z bawełny, jedna z trwałych „tradycji” Południa stała się znormalizowana i utrwalona. Bez niewolnictwa nie mogłoby istnieć „Królestwo Bawełny”, żadna masowa produkcja surowców rozciągająca się na tysiącach akrów warta miliony dolarów. Bawełna rosła obok niewolnictwa. Obie te rzeczy szły ręką w rękę. Istnienie niewolnictwa i jego znaczenie dla gospodarki Południa stały się czynnikiem definiującym to, co miało być znane jako „Południe Niewolnicze”. Choć niewolnictwo pojawiło się w Ameryce na długo przed tym, jak bawełna stała się dochodowym towarem, używanie i zakup niewolników, moralne i ekonomiczne uzasadnienia kontynuacji niewolnictwa, a w latach 60. XIX wieku ta sama „tradycja”, postrzegana jako kręgosłup społeczeństwa i kultury Południa, podzieliła naród na dwie części. Nadszedł zmierzch amerykańskiego

niewolnictwa i niestety wojna między Północą a Południem - wojna secesyjna.

W tym miejscu zamieszczam artykuł z Młodego Technika napisany przez Mirosława Usidusa. Z dzisiejszego punktu widzenia wynalazek odziarniarki do bawełny wydaje się banalny, ale to on zapoczątkował erę bawełny w świecie.

Zastanawialiście się może, jak i kiedy rozpoczęła się masowa produkcja? Zanim Henry Ford ruszył z taśmowym montażem aut, ktoś wcześniej wpadł na pomysł standaryzacji części i wyrobu zamienników. A jeszcze wcześniej ktoś skonstruował maszynę, która pozwoliła Amerykanom wytwarzać bawełnę na masową skalę. Tym kimś był Eli Whitney (1), amerykański chłopak z Massachusetts. Eli był najstarszym dzieckiem zamożnego rolnika Eliego Whitneya Seniora i jego żony Elizabeth Fay. Urodził się 8 grudnia 1765 r. w Westborough, w Massachusetts, skąd pochodzili też jego rodzice. Z żyłką do biznesu i mechaniki szybko zaczął zarabiać samodzielnie pieniądze.

Pierwszy dochodowy wynalazek skonstruował w warsztacie kowalskim ojca – było to urządzenie do wyrobu gwoździ na sprzedaż. Wkrótce ten wysoki, tęgi chłopak o łagodnym usposobieniu został także jedynym w okolicy producentem damskich szpilek do włosów. Eli miał wtedy czternaście lat i chciał studiować, najchętniej na Yale. Temu pomysłowi sprzeciwiała się jednak rodzina, wg której chłopak powinien zająć się gospodarstwem, przynoszącym przecież znaczne dochody. Pracował więc jako robotnik rolny oraz nauczyciel w szkole. W końcu zaoszczędzone pieniądze pozwoliły mu rozpocząć kurs w Leicester Academy (obecnie Becker College) i przygotować się do rozpoczęcia wymarzonego studiów. W 1792 r. z dyplomem wydziału inżynierii Yale opuścił rodzinne strony i wyjechał do Georgii w Południowej Karolinie, gdzie miał pracować jako prywatny korepetytor.

Posada, owszem, czekała na młodego nauczyciela, ale pozostałe warunki oferty okazały się oszustwem.

Eli Whitney



Z pomocą przyszła mu Catherine Greene – wdowa po generale rewolucji amerykańskiej, Nathanielu Greene, poznana podczas podróży do Georgii. Pani Greene zaprosiła Whitneya na swoją plantację w Rhode Island, co miało okazać się przełomowe dla przyszłej kariery wynalazcy. Plantacją w Rhode Island zarządzał Phineas Miller, absolwent Yale o kilka lat starszy od Whitneya. Miller zaprzyjaźnił się z nowym, zdolnym pomocnikiem, a potem został nawet jego partnerem biznesowym.

Walka o swoje prawa i pieniądze

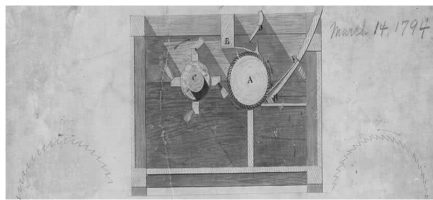
Catherine Greene miała jeszcze jeden pomysł, jak wykorzystać zdolności konstruktorские swego gościa. Przedstawiła go innym plantatorom i namówiła, licząc na jego zmysł racjonalizatorski, aby przyjrzał się pracy odzielania włókien bawełny od ziaren. Przy stosowanych wówczas metodach przez dzieśnięć godzin pracy można było uzyskać nie więcej niż 0,5 kg bawełny, co powodowało, że plantacje były mało dochodowe. Whitney, zgodnie z prośbą gospodyni, odwiedzał gospodarstwa i obserwował czyszczenie bawełny.

Zauważył, że niewolnicy pracujący przy bawełnie wykonywali szybko identyczne ruchy: jedną ręką trzymali ziarno, a drugą wyrwali krótkie włókna miękkiej bawełny. Zaprojektowana przez Whitneya odziarniarka bawełny

po prostu naśladowała ręczną pracę. Zamiast ręki trzymającej roślinę, wynalazca zrobił sito z drucianym podłużnym rusztowaniem, przytrzymujące ziarno. Obok sita obracał się bęben z drobnymi haczykami, które – podobnie jak grzebień – odrywały włókna bawełny. Obrótowa szczotka, poruszająca się czterokrotnie szybciej niż bęben, oczyszczała haczyki z bawełny, ziarna zaś wpadały do oddzielnego pojemnika, po przeciwnej stronie urządzenia. W ten sposób zamiast pół kg bawełny na dobę odziarniarka Whitneya przerabiała aż 23 kg., błyskawicznie stając się najbardziej pożądanym urządzeniem na każdej plantacji, pozwalającym na wielokrotne zwiększenie produkcji i zysków.

Nim Eli Whitney otrzymał patent na swój wynalazek w 1794 r. (2), nielicencjonowane kopie odziarniarki znajdowały się w parku maszynowym wielu gospodarstw. A ich właściciele nie zamierzali płacić ani grosza za korzystanie z pomysłu Whitneya, argumentując, że urządzenie jest w istocie tak banalne i łatwe do realizacji, że maszynę zrobili sami. W rzeczy samej, niektóre z tych urządzeń rzeczywiście były znacznie udoskonalone w porównaniu z oryginałem zbudowanym przez wynalazcę, choć zasada działania pozostawała niezmienną.

Luki w prawie patentowym utrudniały Whitneyowi ochronę jego praw jako wynalazcy, zaś w sądach orzekali nierzadko sami plantatorzy – jak można łatwo się domyślić, zupełnie niezainteresowani wypłacaniem wysokich opłat za korzystanie z patentu. Zyski ze sprzedaży odziarniarek, jakie produkowano w fabryce, założonej wspólnie przez Whitneya i Millera, pochłaniane były w dużej mierze na koszty procesów z plantatorami.



Rysunek patentowy odziarniarki do bawełny

Wspólnicy byli gotowi sprzedać prawa do

wynalazku władzom stanów, w których uprawiano bawełnę. W ten sposób otrzymaliby wynagrodzenie, a odziarniarka byłaby własnością publiczną stanu. Ale i za to plantatorzy nie byli skłonni zapłacić. Stan Karolina Północna wprowadził jednak podatek od każdej odziarniarki znajdującej się na swoim terenie. Ten pomysł wprowadzono jeszcze w kilku stanach, co przyniosło wynalazcy i jego partnerowi ok. 90 tys. dolarów, czyniąc ich ludźmi jak na owe czasy bogatymi, choć gdyby respektowano prawa do patentu, majątek ten byłby o wiele większy. Wkrótce jednak plantatorzy nie musieli zawracać sobie głowy roszczeniami konstruktora. Patent Whitneya bowiem wygasł.

Ogólnie rzecz biorąc, odziarniarka bawełny okazała się niezwykle ważnym, rewolucyjnym wręcz wynalazkiem, który zapewnił Stanom Zjednoczonym pozycję głównego dostawcy bawełny do Anglii. O ile w 1792 r. USA eksportowały tylko 138 tys. funtów bawełny, to dwa lata później był to już 1 601 000 funtów. Nigdy żaden wynalazek nie wywarł już tak wielkiego wpływu na produkcję bawełny. Eli Whitney rozumiał zresztą doskonale znaczenie gospodarcze odziarniarki oraz skalę wykorzystania tego projektu. W liście do innego wynalazcy, Roberta Fultona, opisał swoją sytuację: „Nie powinienem mieć trudności z poszanowaniem moich praw, gdyby były one mniej cenne i wykorzystywane tylko przez niewielką część społeczności”.

Muszkiety i części zamienne

Zniechęcony procesami i brakiem perspektyw na godziwe wynagrodzenie za opatentowane urządzenie, Eli wyjechał do New Haven, by zająć się pracą nad nowymi wynalazkami, bardziej opłacalnymi i nade wszystko trudniejszymi do skopiowania.

Inspiracją do nowych projektów okazał się „Raport o manufakturach” Alexandra Hamiltona. Twórca dolara amerykańskiego przekonywał tam, że podstawą amerykańskiej gospodarki jest przemysł, a nie rolnictwo czy handel. W dokumencie zwracał też uwagę na produkcję uzbrojenia dla wojska Stanów Zjednoczonych. Był początek XIX w., gdy Whitney, przejęty treścią raportu

Hamiltona, złożył na biurko Olivera Wolcotta, sekretarza skarbu, ofertę produkcji broni dla armii. Miał czterdzieści lat, długi i głowę wciąż pełną pomysłów.

Tym razem, pamiętając o doświadczeniach z Południa, wynalazca zaczął rozmowy od uzgodnienia kwestii finansowych. Po kilku targach podpisał kontrakt. A umowa dotyczyła dostawy 10 tys. muszkieatów w cenie 13,40 dolarów za sztukę. Broń miała być przekazana w ciągu dwóch lat, zaś producent zobowiązał się zapewnić dodatkowo części zamienne. Pierwszy raz rząd zawierał umowę, akceptując uruchomienie produkcji na zasadzie znormalizowanych elementów, które do siebie pasują, i które w razie potrzeby łatwo wymieniać na nowe. Dotąd każdy karabin wykonywano ręcznie, od kolby po lufę, a jego części były niepowtarzalne i nie pasowały do innej broni tego samego modelu. Z tego powodu okazywały się trudne do naprawienia. Natomiast muszkiety Whitneya można było reperować szybko i niemal wszędzie.



Fabryka broni Whitneya w 1827 r.

Wynalazca zabrał się do realizacji zamówienia z rozmachem. Po powrocie z Waszyngtonu do New Haven przyjaciele pomogli mu finansowo, emitując obligacje o wartości 30 tys. dolarów. Whitney dodatkowo zaciągnął w banku kredyt na 10 tys. dolarów. Nie miał z tym większych problemów, ponieważ rządowe zamówienie na sumę 134 tys. dolarów było wówczas ogromną transakcją finansową w skali kraju. Z gotówką w

kieszeni konstruktor zaplanował proces produkcji i zaprojektował, a następnie zbudował potrzebne maszyny.

Wśród niezbędnych urządzeń brakowało mu mechanizmu do cięcia metalu, co przyspieszyłoby pracę robotników i gwarantowało wykonanie idealnych elementów zgodnych ze wzorem. Wymyślił więc i zbudował frezarkę (1818 r.). Wynalazek Whitneya funkcjonował potem niezmiennie przez półtora wieku. Poza ruchem obrotowym freza, maszyna przesuwiała obrabiany element po stole.

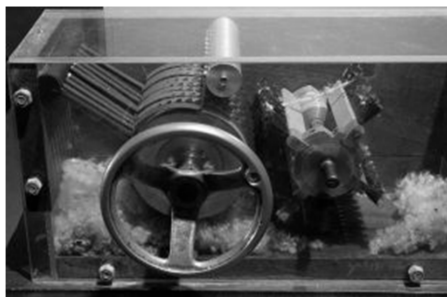
Fabryka Whitneya była świetnie przemyślana i zrealizowana, jednak sama produkcja nie szła zgodnie z planem. Pod koniec roku konstruktor miał dopiero pięćset muszkieatów zamiast 4 tys. sztuk zagwarantowanych w harmonogramie zamówienia. Jakby nie dość było trudności, Olivera Wolcotta zastąpił nowy sekretarz skarbu, Samuel Dexter, prawnik z Massachusetts sceptycznie nastawiony do wszelkich innowacji technicznych, a Whitney wciąż spóźniał się z realizacją zamówienia (3).

Kontrakt uratował prezydent, Thomas Jefferson. Idea części zamiennych była mu znana. Potrafił docenić innowacyjność tej wizji. Eli Whitney otrzymał kolejne rządowe gwarancje i dalej mógł produkować swoje muszkiety. Potrzebował co prawda lat, aby zrealizować w całości kontrakt i wielokrotnie zmuszony był w swojej fabryce poprawiać lub udoskonalać różne rzeczy. Za to kolejne rządowe zamówienie, na 15 tys. muszkieatów, zrealizował już terminowo.

Nową technologię produkcji Whitneya zaczęto wykorzystywać nie tylko w fabrykach broni palnej, ale i w innych branżach. Zgodnie z ideą stosowania wymiennych części powstawały np. zegary, maszyny do szycia i urządzenia rolnicze. Eli Whitney zrewolucjonizował sposób organizacji produkcji w Stanach Zjednoczonych, a wydajne maszyny rozwiązywały problem braku wykwalifikowanych rzemieślników. System Whitneya gwarantował, że element wyprodukowany przez niewykwalifikowanego pracownika, ale przy wykorzystaniu maszyn, będzie równie dobry jak element zrobiony przez doświadczonego mechanika.

Docenić robotników

Wynalazca zmarł w 1825 r., mając zaledwie 59 lat (4). Choć skupiał się na wynalazkach technicznych i rozwoju przemysłu, dał się również poznać jako osoba zaangażowana w sprawy społeczne. W celu produkcji muszkietów, Whitney zbudował miasteczko Whitneyville, znajdujące się we współczesnym Hamden w stanie Connecticut. Aby przyciągnąć i zatrzymać najlepszych fachowców, w Whitneyville oferowano oprócz pracy niespotykane w tamtych czasach warunki dla robotników, np. bezpłatne mieszkania oraz edukację dla dzieci.



To jest fotografia dziewiętnastowiecznej odziarniarki bawełny. The American Yawp. A Free and Online, Collaboratively Built American History Textbook
Rozwoju przemysłu bawełnianego nie byłoby, gdyby nie wynalazki maszyn włókienniczych w Anglii, kraju, w którym została zapoczątkowana została rewolucja przemysłowa, a w zasadzie włókiennictwo spowodowało tę rewolucję.

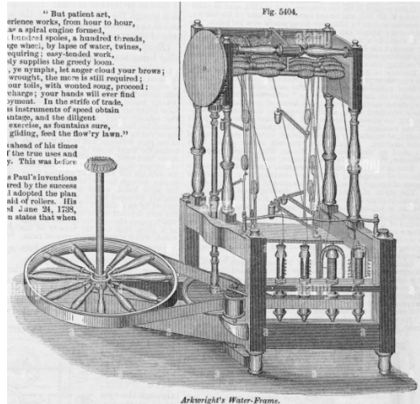
Manufakturowy przemysł tekstylny w Wielkiej Brytanii nabrał znaczenia już w epoce preindustrialnej dzięki systemowi pracy nakładczej. Najważniejsze były manufaktury wytwarzające produkty wełniane i samodziałowe, chociaż w Szkocji i Irlandii bardziej niż w Anglii i Walii liczyła się produkcja wyrobów lnianych. (W Anglii zmarłych, zgodnie z przepisami, grzebano w całunach wełnianych, podczas gdy

w Szkocji przede wszystkim w lnianych). Jedwab, którego produkcję wprowadzono w pierwszych dziesięcioleciach XVIII

wieku, wytwarzano na wzór włoski w fabrykach przy zastosowaniu maszyn napędzanych energią wodną; jednak popyt na niego był ograniczony z powodu wysokich kosztów i konkurencji wyrobów jedwabnych z kontynentu.

Manufaktury, w których produkowano płótno, podobnie jak te, gdzie wyrobiano jedwab, były względnie nową gałęzią produkcji w Wielkiej Brytanii. Założone w Lancashire w XVIII wieku, prawdopodobnie przez imigrantów z kontynentu, rozwinęły się dzięki Calico Acts z początków XVIII wieku. Początkowo wszystkie procesy wykonywano ręcznie tak jak w manufakturach wełnianych i lnianych, ale z powodu słabej przędzy używano osnowy lnianej do produkcji jednego z rodzaju płótna zwanego barchanem. Ponieważ manufaktury wytwarzające płótno były nową gałęzią produkcji, w mniejszym stopniu niż inne były ograniczane przez ustawodawstwo, prawa cechowe oraz zwyczaje, które hamowały zmiany techniczne. Wysiłki zmierzające do wynalezienia maszyn oszczędzających siłę roboczą zarówno przy przędzeniu, jak i tkaniu podejmowano już w latach trzydziestych XVIII wieku. Pierwsze z przędzarek nie były jednak udane. W 1733 roku mechanik z Lancashire John Kay wynalazł maszynę tkacką tzw. „latające czółenko” mechaniczne, czółenko podjejmowane już w latach trzydziestych XVIII wieku. Pierwsze z przędzarek nie były jednak udane. W 1733 roku mechanik z Lancashire John Kay wynalazł maszynę tkacką tzw. „latające czółenko” mechaniczne, czółenko podjejmowane już w latach trzydziestych XVIII wieku. Co spowodowało rewolucję w tkactwie. Kay skonstruował mechanizm, w którym sznurek wprowadzał w ruch czółenko, zastępując jego ręczne przerzucanie, co umożliwiło dwukrotne zwiększenie wydajności tkacza, w efekcie zwiększając popyt na przędzę. W 1760 roku Stowarzyszenie Rzemieślników dodatkowo pobudziło rynek, oferując nagrodę za skonstruowanie udanej przędzarki. W ciągu kilku lat wynaleziono kilka urządzeń mechanicznych do przędzenia. Pierwszym była mechaniczna przędzarka zwana „Spinning Jenny” Jamesa Hargreavesa, wynaleziona w 1764 roku, ale nie opatentowana aż do 1770 roku. Była to względnie prosta maszyna; w rzeczywistości nie była niczym więcej niż kołowrotkiem wyposażonym w kilka wrzecion zamiast jednego. Nie wymagała napędu mechanicznego i mogła być używana w

warunkach chałupniczych, ale pozwalała jednej osobie wykonywać pracę kilku osób.

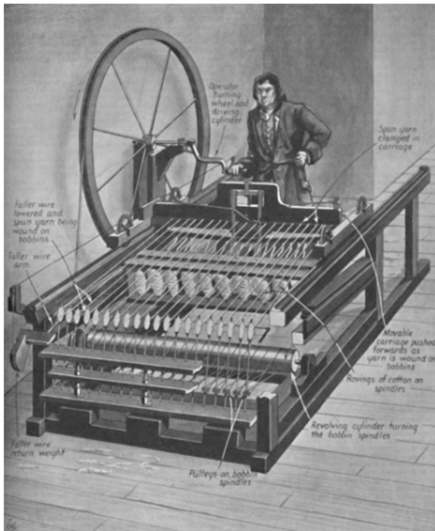


Przędzarka Arkwrighta tzw. rama wodna

Arkwright, z zawodu fryzjer i producent peruk, prawdopodobnie nie wynalazł jej samodzielnie i jego patent później unieważniono; jednak spośród wszystkich dawnych wynalazców w dziedzinie produkcji tekstylnej odniósł największy sukces jako biznesmen. Ponieważ jego przędzarka funkcjonowała z zastosowaniem energii wodnej, została nazwana ramą wodną, była ciężka i droga, co w efekcie doprowadziło to do powstania systemu fabrycznego na wzór przemysłu jedwabniczego.

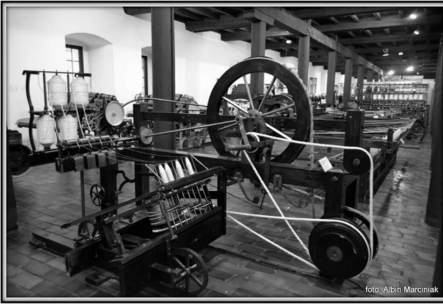
Jednak fabryki były o wiele częściej budowane w pobliżu strumieni w regionach wiejskich lub w małych wioskach, więc nie powodowało to koncentracji robotników w dużych miastach. Ponieważ maszyny były poruszane za pomocą energii wodnej, dawne fabryki wymagały zatrudnienia względnie niewielkiej liczby mężczyzn jako wykwalifikowanych robotników i nadzorców; większość pracowników stanowiły kobiety i dzieci, które były tańszą i bardziej uległą siłą roboczą.

Najważniejszym wynalazkiem w przędzalnictwie była przędzarka Samuela Cromptona nazwana „mulem Cromptona”, a także nawijarką mulejową („spinning mule”), ponieważ była kombinacją elementów przędzarki Jenny i przędzarki o napędzie wodnym. Udoskonalona w latach 1774-1779, ale nigdy nie opatentowana, mogła prząść mocniejszą przędzę lepiej niż inne maszyny czy prządki.



Spinning Jenny

Przędzarka ciągła o napędzie wodnym, opatentowana w 1769 roku przez Richarda Arkwrighta, miała powszechniejsze zastosowanie.



Rekonstrukcja przędzarki Samuela Cromptona z 1779 r. wykonana według materiałów ikonograficznych

Stosowanie koła wodnego nie było jednak wszędzie możliwe, więc wynalazcy szukali innych rozwiązań. W 1763 James Watt zmodernizował silnik parowy Thomasa Newcomena (1663-1729) z 1712 r. Watt zbudował też mechanizm, z pomocą którego ruch posuwisto-zwrotny tłoków był zamieniany na ruch obrotowy. W 1784 powstała pierwsza fabryka przędzalnicza, w której użyto silników parowych Watta. W Manchesterze, gdzie w 1782 roku znajdowały się tylko dwie przędzalnie bawełny, dwadzieścia lat później było ich pięćdziesiąt dwie. Wprowadzenie nowych przędzarek zwiększyło popyt na maszyny tkackie.

W 1785 roku Edmund Cartwright, pastor, który nie miał fachowego przygotowania ani w zakresie mechaniki, ani produkcji tekstyliów, rozwiązał ten problem, wykorzystując po prostu swą inteligencję, i uzyskał patent na krosno mechaniczne. Posiadało ono konstrukcję drewnianą, wyposażone było w krzywkowy mechanizm nicielnicowy i krzywkowy mechanizm przerzutowy (wprowadzający wątek), zwiększyło wydajność w tkaniu aż 40-krotnie. Krosno to zostało udoskonalone w 1810 roku przez Johna Horrocksa. Jednak wiele drobnych trudności hamowało postęp w zmechanizowanym tkactwie i dopiero w latach dwudziestych XIX wieku, gdy firma inżynierska Sharpa i Robertsa w Manchesterze skonstruowała ulepszone krosno mechaniczne, mogło to przyczynić się do jego rozwoju.

Innowacjom technicznym towarzyszył gwałtowny wzrost popytu na bawełnę. Ponieważ w Wielkiej Brytanii bawełna nie występowała, dane dotyczące importu tego surowca są dobrym wskaźnikiem tempa rozwoju tej gałęzi produkcji. Jej import wzrósł z niecałych 500 ton na początku XVIII wieku do około 2500 ton w latach siedemdziesiątych XVIII wieku w przededniu najważniejszych wynalazków i do ponad 25 000 ton w 1800 roku. Początkowo Indie i kraje Lewantu były głównymi źródłami surowca, ale jego produkcja nie rosła tam dostatecznie szybko, by zaspokoić rosnący popyt. Rozpoczęto więc produkcję bawełny na Wyspach Karaibskich należących do Wielkiej Brytanii i w Ameryce Południowej, ale wysokie koszty ręcznego oddzielania nasion od krótkich włókien, nawet przy wykorzystaniu pracy niewolników, zniechęcały do kontynuowania tej produkcji aż do 1793 roku, kiedy Eli Whitney, mieszkaniec Nowej Anglii, przebywając na Południu, wynalazł mechaniczną odziarniarkę. Maszyna ta (z ulepszeniami) tak dobrze pełniła swe zadanie, że Stany Południowe szybko zostały głównym dostawcą surowca dla przemysłu bawełnianego, który w krótkim czasie stał się wiodący w Wielkiej Brytanii. W 1860 roku Wielka Brytania importowała ponad 500 000 ton surowej bawełny.

Innowacje w przędzalnictwie i tkactwie łącznie z odziarniarką były najważniejszymi, ale nie jedynymi wynalazkami w przemyśle bawełnianym. Cała masa pomniejszych ulepszeń miała miejsce we wszystkich stadiach produkcji od przygotowania włókien do przędzenia, do bielenia, farbowania i drukowania wzorów. Koszty produkcji spadały, jej wielkość rosła, a ogromna, stale rosnąca część produkcji szła na eksport; w 1803 roku wartość eksportu bawełny przekroczyła wartość eksportu wełny, tak że co najmniej połowa wszystkich wyrobów bawełnianych, zarówno przędzy, jak i tkanin, była wysyłana na rynki zamorskie. Drastyczny spadek cen w manufakturowym przemyśle bawełnianym zwiększył popyt na płótno i sukno wełniane i doprowadził zarówno do pobudzenia inwencji, jak i naśladowania innowacji technicznych.

W przeciwieństwie do przemysłu bawełnianego przemysł wełniany był skrópany tradycją i przepisami, a właściwości fizyczne stosowanych surowców utrudniały mechanizację. Innowacje w tej gałęzi zaczęto wprowadzać w niewielkim zakresie przed 1800 rokiem, ale w pełni przekształcono ją dopiero w drugiej połowie XIX stulecia.

Zmiany techniczne w produkcji tekstyliów bawełnianych i hutnictwa żelaza oraz wprowadzenie napędu parowego są kwintesencją tak zwanej rewolucji przemysłowej w Wielkiej Brytanii, ale nie były to jedyne gałęzie przemysłu, na które miała ona wpływ. Nie wszystkie zmiany wymagały zastosowania energii mechanicznej. W tym czasie, gdy James Watt doskonalił swoją maszynę parową, jego znakomity rodak Adam Smith napisał „Badania nad naturą i przyczynami bogactwa narodów”, dzieło poświęcone wielkiemu wzrostowi wydajności w manufakturze wytwarzającej szpilki dzięki specjalizacji i podziałowi pracy. Pod pewnymi względami manufaktura szpilek Smitha może być postrzegana jako symbol wielu gałęzi produkcji dóbr konsumpcyjnych, od tak prostych, jak garnki i rondle do bardzo skomplikowanych, jak zegary i zegarki.

KRYZYSY GOSPODARCZE W PRZEMYŚLE WŁÓKIENNICZYM

Lata od 1830 do 1870 w regionie łódzkim to okres mieszanej produkcji ręko-dzielniczej i maszynowej, w którym zaznaczyło się kilka ciężkich kryzysów. Pierwszy poważny kryzys nastąpił w latach 1831-1832 i następnych, spowodowany trudną sytuacją ekonomiczną i polityczną kraju po zdławionym, powstaniu listopadowym. Kryzys ten pogłębił się wydatnie z powodu zakazu, w drodze zarządzeń retorsyjnych rządu rosyjskiego, eksportu sukna polskiego do Rosji (unieważnienie w 1832 r. ukazu carskiego z 1822 r. o unit celnej Królestwa Polskiego z Cesarstwem). Kryzys w mniejszym stopniu miał wpływ na przemysł bawełniany, gdyż ten ostatni, niedostatecznie jeszcze w tych czasach rozbudowany, pracował przede wszystkim na potrzeby rynku krajowego.

Powstanie i wojna 1831 r. wywołały panikę wśród osiedleńców cudzoziemców, którzy masowo poczęli zgłaszać się po paszporty na wyjazd za granicę, w obawie o bezpieczeństwo osób i majątków oraz zapewnionych im swobód i dobrodziejstw. W istocie część z nich opuściła Polskę. Np. ze Zgierza wyemigrowało głównie do Białego-stoku i Cesarstwa około 3/4 ludności napływowej.

Z kolei nastąpił ciężki i przewlekły kryzys lat 1840-1845. Na ten kryzys złożyło się szereg przyczyn: ogólne przesilenie gospodarcze w Europie, z którego Polska nie mogła się wydobyć, klęski elementarne w rolnictwie, ograniczające do minimum zbyt artykułów włókienniczych, nasilenie przemysłnictwa w kraju. W roku kryzysowym 1843 Łódź wyprodukowała mimo to 9 296 000 łokci tkanin bawełnianych. Największe nasilenie kryzys osiągnął w latach 1844-1845. Według ówczesnych danych w styczniu 1845 r. na ogólną liczbę 2700 krosien w Łodzi nieczynnych z powodu braku pracy było ponad 900 krosien. Konsumpcja przędzy przez przemysł bawełniany spadła w omawianym roku do 725 397 funtów. Wskutek kryzysu zachwiało się parę największych przedsiębiorstw, szereg mniejszych uległo likwidacji.

Wskutek kryzysu liczba „ludności fabrycznej” w Łodzi uległa wydatnemu zmniejszeniu. Łódź posiadała bowiem w 1844 r. „ludności fabrycznej” ogółem 4868, w tym majstrów w przemyśle bawełnianym i lnianym 877, czeladników 1695, uczniów 902. Odnosne dane dla następnego roku przedstawiały się natomiast tak: majstrów w przemyśle bawełnianym i lnianym 772, czeladników 1523, uczniów 765. Ciężki i długotrwały kryzys spowodował gwałtowny spadek ludności, który przybrał rozmiary panicznej ucieczki z miasta głodu i bezrobocia. Stan ten ilustrują następujące dane: w 1839 r. Łódź liczyła 8559 mieszkańców, w 1841 r. 16 415, natomiast 21 VII 1845 12 663 mieszkańców.

Zmniejszenie zaludnienia Łodzi rażąco i niespodzianie, jak pisał zaskoczony prezydent miasta Traeger, zabójcze wyrwe skutki, zniszczyło miasto.

Pod groźbą buntu głodowego władze wreszcie przystąpiły do akcji. Gubernator w szybkim tempie wyjechał z Komisji Przychodów i Skarbu kredyt w wysokości 4500 rb. na zakup przędzy bawełnianej celem zatrudnienia bezrobotnych tkaczy. Powołany został niezwłocznie komitet, który w nowo wybudowanym szpitalu przy ul. Wólczańskiej urządził przedsiębiorstwo municypalne nakładcze, dające zatrudnienie w schyłkowym okresie jego egzystencji 756 spośród bezrobotnych. Wraz z poprawą sytuacji gospodarczej zakład ten w początkach maja 1845 r. uległ zamknięciu.

Następny kryzys w przemyśle włókienniczym nastąpił w 1854 r. Spowodowany on był nadprodukcją towarów, których wytwórcy nie mogli ulokować na rynkach odbiorczych, z jednej strony z powodu braku popytu ze strony zubożałej ludności, dotkniętej klęską głodową w kraju w 1853 r., a z drugiej z racji przesilenia ogólnogospodarczego w związku z wojną krymską i blokadą portów na morzach Czarnym i Bałtyckim.

Powstały wstrząs w przemyśle i handlu zachwiał w tym czasie paroma dużymi przedsiębiorstwami włókienniczymi bawełnianymi, a wśród nich największą fabryką włókienniczą w Łodzi, zakładami L. Geyera. Dalszy ciężki kryzys w przemyśle włókienniczym wystąpił w latach 1861-1865. Zapoczątkowany on został w 1861 r. depresją spowodowaną nadprodukcją w pomyślnych pod względem koniunkturalnym latach 1859-1860. Podstawową zaś przyczyną tego przewlekłego kryzysu były brak i wielka drożyzna bawełny, tzw. "głód bawełniany", bowiem surowiec ten w niedostatecznej ilości dostarczany był na rynki europejskie z powodu trwającej wojny secesyjnej w Ameryce Północnej.

Powód stagnacji fabryk bawełnianych wynikał z nadzwyczajnego podrożenia bawełny i braku takowej, pisał w raporcie swoim z dn. 05.01.1863 r. prezydent m. Łodzi Andrzej Rosicki. W okresie „dna” kryzysu, na przełomie 1863/64 r., cena surowej bawełny w Polsce wzrosła o przeszło 500% w porównaniu z rokiem 1861, powodując gwałtowną wyżkę cen tkanin bawełnianych (np. w ciągu

jednego roku od 1863-1864 ceny wyrobów bawełnianych wzrosły bez mała dwukrotnie”).

Niewątpliwie i wydarzenia polityczne w Polsce, w których i Łódź, miasto pracy, wzięła udział, wpłynęły do pewnego stopnia na pogłębienie przeżywanego kryzysu. W związku z brakiem surowca bawełnianego przedsiębiorstwa zawiesiły pracę, z wyjątkiem największej przedsiębiorni Karola Scheiblera, która czynna była przez cały okres kryzysu. Czynna również była przedsiębiornia Schlösse-rów w Ozorkowie. W tym czasie część fabryk bawełnianych w kraju przestawiła się czasowo na produkcję tkanin wełnianych.

W 1862 r. fabryki bawełniane unieruchomiły połowę posiadanych krosien, w tym samym stosunku zmniejszył się stan zatrudnienia i produkcji. W niektórych większych przedsiębiorstwach bawełnianych stopień redukcji pracy był jeszcze znaczniejszy (Geyer, Kru-sche i Ender, Grohmann).

Ogółem z powodu kryzysu, w Łodzi określano ilość nieczynnych krosien mechanicznych w ilości 25 005, a liczbę bezrobotnych w przemyśle bawełnianym na przeszło 3500 (w grudniu 1862 r.). W następnym roku kryzys bezrobocia uległ dalszemu wzrostowi i dochodził do 5000. Rok 1864 pod względem intensywności bezrobocia przewyższał jeszcze rok poprzedni.

W okresach stagnacji, a w szczególności w latach kryzysów 1840-1845 i głodu bawełnianego w 1861-1865, duża ilość robotników i tkaczy samodzielnych, którzy nie utracili jeszcze łączności ze wsią opuszczała Łódź, po doznaniu głodu i nędzy, a nierzadko z powodu nakazów policyjnych i wracała ponownie do pracy na roli. Wraz z kryzysem wystąpił przy tym znamieny dla łódzkiej stosunków objaw. Wskutek powstałego w tym czasie braku pieniędzy obiegowych zastąpione one zostały przez przemysłowców łódzkich własnymi bonami. Niestety znaczna ich część okazała się później fałszyfikatami i nie została w ogóle wykupiona.

Kryzys 1861-1865 r. w skutkach swych był powodem koncentracji w przemyśle bawełnianym. „Głód bawełniany” dotknął poważnie i podważył egzystencję licznych zakładów średnich, a w szczególności drobnych. W latach 1860-1864 uległa likwidacji ok. połowa

drobnych wytwórni bawełnianych.

W następnym pięcioleciu proces zapoczątkowany trwał nadal z niesłabnącą intensywnością.

Okres, o którym mówimy, to lata w których pojawili się potentaci bawełniani. Pierwszy to Ludwig Gayer, który karierę w Łodzi zaczynał 1828 roku.

MECHANIZACJA PRZEMYSŁU WŁÓKIENNICZEGO

Sprawa mechanizacji przemysłu włókienniczego stawiała się w omawianym okresie coraz bardziej aktualna, i to zarówno dla przemysłowców, jak i dla rządu Królestwa Polskiego. Skarb państwa bowiem tracił ogromne sumy z powodu przemytu towarów włókienniczych, któremu nie mógł skutecznie zapobiec.

Oto jak uzasadnia konieczność instalowania przedsiębiorstwa bawełnianego w kraju komisarz Sekcji Fabrycznej Komisji Rządowej Spraw Wewnętrznych, Antoni Lelewski:

„W obecnym stanie krajowego przemysłu przedsiębiorstwo bawełny uważać należy za jeden z najważniejszych przedmiotów pierwszego rzędu. Kraj potrzebuje bowiem na roczne zużycie około 2 milionów funtów wyrobów bawełnianych. Rachując średnio cenę produkcyjną przędzy do tych wyrobów użytej po złp. 3 gr 10, a z tych połowę za surowy materiał, wypada na samo wyprzedzenie powyższej ilości około 2 666 000 złp.; ponieważ zaś dotąd krajowe przedsiębiorstwa wydawały rocznie tylko 180 000 funtów, co uczyni za wyprzedzenie 300 000 złp., przeto płaci kraj obcym przedsiębiorcom co roku około 2 360 000 złp. Skarb także w dochodach celnych od przędzy bawełnianej mocno jest oszukiwany, bo kiedy w roku 1836 wykazano statystycznymi spisami, że przędzy bawełnianej do wyrobów w kraju użyto około 1 500 000 funtów, nie weszło na to z zagranicy za opłatą cła więcej jak około 360 000 funtów. Dołączając do tego wyrobionej w kraju przędzy 180 000 funtów, uczyni razem 540 000, reszta zatem około 960 000 funtów została wprowadzona drogą przemycania. Wprawdzie w roku 1837

weszło za cłem 618 000 funtów skutkiem ścisłej kontroli skarbowej, z tym wszystkim zawsze wchodził sposobem potajemnym około 600 000 do 700 000 funtów przędzy, na czym skarb traci około 1 miliona złotych rocznie. W tkankach kontrabanda może być szacowana na 350 000 funtów, a szkoda w cła od tychże przeszło 3 miliony złp. rocznie, albowiem kraj produkuje wszelkich wyrobów bawełnianych około 1,5 miliona funtów, weszło zaś z zagranicy za cłem w roku 1837: z Rosji funtów 112 550, z Austrii 1650, z Prus 34 720, razem funtów 148 920; przeto reszta do skompletowania 2 milionów funtów krajowej konsumpcji czyni jak wyżej około 350 000 funtów, które wchodzi potajemnie. Oceniając funt wyrobu bawełnianego ryczałtowo, po potrąceniu wartości surowego materiału z zagranicy sprowadzonego, tylko po złp. 6, okazuje się, że samo przerobienie tegoż kosztuje do 12 milionów złp. rocznie. 12 milionów złotych rocznie wykazuje, jak ważne miejsce w przemyśle krajowym zajmują wyroby bawełniane, jak wielką przysługę dla kraju robią przedsiębiorcy, którzy je zaprowadzają i rozszerzają”.

Z wyluszczonych powodów rząd Królestwa Polskiego usilnie popierał szybkie mechanizowanie fabryk włókienniczych, udzielając przemysłowcom zainteresowanym w tej sprawie, w koniecznych wypadkach, pomocy finansowej czy to bezpośrednio, czy za pośrednictwem Banku Polskiego. Mechanizowanie jednak przemysłu włókienniczego napotykało duże trudności. Anglia, która produkowała najlepszej jakości maszyny włókiennicze, zabroniła ich wywozu. Próby sprowadzenia maszyn drogą przemytu zawiodły, gdyż pierwsze transporty zostały skonfiskowane. Następne, sprowadzone przez kilka portów europejskich, nadeszły w nieładzie, uszkodzone lub niekompletne oraz bez faktur i spisów.

W tym stanie rzeczy Ludwik Geyer zamówił w fabryce maszyn Johna Cockerilla w Seraing w Belgii, w dniu 1 IV 1837 r. komplet przedsiębiorczy o 7584 wrzecionach mechanicznych i 180 krosien samoczynnych oraz maszynę parową mocy 50 KM., wszystko łącznej wartości 440 776 fr. fr. Stan majątkowy przedsiębiorstwa Geyera

pozwalał mu na te poważne inwestycje. Zakłady rozwijały się nadzwyczaj pomyślnie i wskazywały niewątpliwie na dobrą w tym okresie w ogóle koniunkturę w przemyśle bawełnianym. Geyer, który nie posiadał majątku osobistego w chwili przybycia do Polski i korzystał na ogół (do 1838 r.) z minimalnej pomocy rządowej, doszedł w krótkim czasie do poważnego majątku, co stwierdzają bilanse jego przedsiębiorstwa: w 1833 r. 63 121, w 1835 r. 246 775, w 1838 r. 974 738 złp.

Zamówione przez Geyera maszyny zostały szybko wykonane i ostatni ich ładunek przybył do Gdańska w styczniu 1838 r., skąd drogą wodną na galarach dostarczone zostały do Nieszawy. Z Nieszawy ciężki ten ładunek, ważący 165 798 kg., dostarczony został do Łodzi trakcją konną.

Mimo widocznego pośpiechu uruchomienie zmechanizowanego zakładu nastąpiło dopiero 1 XI 1840 r. Powodem tej znacznej zwłoki były trudności z wyszkoleniem wykwalifikowanych robotników oraz skomplikowane prace montażowe.

Zakłady przemysłowe Ludwika Geyera były pierwszym przedsiębiorstwem zmechanizowanym w Łodzi. Na ogół należy stwierdzić, że przemysł włókienniczy bawełniany pod tym względem był opóźniony. Pierwsza maszyna parowa na ziemiach polskich zainstalowana została w 1788 r. w Tarnowskich Górach w górnictwie, a w przemyśle wełnianym w 1820 r. w Bielsku (dawny zabór austriacki) w manufakturze K. Jankowskiego i w dziesięć lat dopiero później w manufakturach wełnianych Fiedlera w Opátówku, Harrera w Sieradzu i Fraenkla w Warszawie.

Trudności transportowe niewątpliwie wpływały ujemnie na rozwój przemysłu, na kształtowanie się zbytu, na mechanizację zakładów przemysłowych. Dostawa towarów trwała długo i niełatwo docierała do miejsc przeznaczenia, a przewożenie ciężkich, a przy tym delikatnych maszyn i urządzeń nastroczało dużo poważnych trudności. Dopiero w drugiej połowie XIX w. z chwilą uruchomienia kolei żelaznych mechanizacja przybrała znacznie na sile. I jakkolwiek kolej warszawsko-wiedeńska uruchomiona została w 1848 r., to dopiero po wybudowaniu i oddaniu do użytku

kolei warszawsko-petersburskiej w 1862 r., która zbliżyła rynki rosyjskie i ułatwiła dostęp do nich, oraz ukończenie odnogi kolejowej fabryczno-łódzkiej w 1866 r. pchnęły przemysł włókienniczy na tory intensywnej mechanizacji przedsiębiorstw przemysłowych i rozbudowy przemysłu włókienniczego.

Zakłady przemysłowe Geyera położyły podwaliny pod zmechanizowany przemysł włókienniczy w Łodzi i w najbliższej okolicy, zniewoliły innych fabrykantów, zagrożonych w swej egzystencji, do wkroczenia również na tę drogę, przy czym ułatwiającym czynnikiem w rozwoju nowoczesnego przemysłu włókienniczego w Polsce było zniesienie w parę lat później (w 1842 r.) zakazu wozu maszyn włókienniczych z Anglii.

Ponadto przed polskim przemysłem włókienniczym otwierały się ponownie szerokie możliwości eksportu towarów włókienniczych na pojemne rynki rosyjskie oraz na rynki azjatyckie, wobec zniesienia w 1850 r. granicy celnej między Cesarstwem Rosyjskim a Królestwem Polskim.

Powstałe korzystne warunki dały impuls do mechanizowania i modernizowania szeregu już istniejących oraz do powstania większej ilości nowych fabryk włókienniczych, m. in. kilku dużych zakładów przemysłowych. Wprowadzenie maszyny parowej, zapoczątkowującej przejście w przemyśle włókienniczym z produkcji rękodzielniczej na zmechanizowaną, pchnęło ten przemysł na nowe drogi.

Przemysł włókienniczy wszedł w okres skomplikowany, gdzie obok wytwórczości rękodzielniczej powstał nowy decydujący czynnik produkcja zmechanizowana. Z czasem doprowadzi ona do nieznacznego udziału pracę rękodzielniczą w przemyśle włókienniczym.

Mimo ciągle małej pojemności rynku wewnętrznego, hamowanego stosunkami feudalnymi w rolnictwie, stopniowy rozwój gospodarki towarowej, akumulacji pierwotnej i częściowo akumulacji przemysłowej były już jednak wystarczające, aby spowodować rozkład samodzielnej drobnotowarowej produkcji przemysłowej, nie odpowiadającej wzrostowi sił wytwórczych w ówczesnym przemyśle.

Szczególnie wyraźnie objaw rozkładu występował w drobnym przemyśle bawełnianym, gdzie produkcja wymagała dużych nakładów finansowych ze względu na importowany surowiec oraz koszty wykończenia tkanin. Przejście drobnotowarowej wytwórczości do nakładu i manufaktury, a w okresie późniejszym od manufaktury do fabryki, było następstwem nieuniknionym do zmian jakościowych samoistnego polskiego procesu historycznego. Można w zasadzie bez dużego błędu przyjąć, że okres przejściowy współżycia dużych zakładów przemysłu włókienniczego, całkowicie lub częściowo zmechanizowanych, z wcześniejszym od niego rękodzielnym trwał mniej więcej od 1840 do 1870 r.

Mechanizacja w wydatnym stopniu przyczyniła się do spotęgowania produkcji w przemyśle włókienniczym. Wydajność przypadająca na jednego robotnika wzrastała w szybkim tempie, np. w przemyśle bawełnianym ze 180 rb. w 1850 r. do 479 rb. w 1860 r. i do 751 rb. w 1870 r.

Rozwój przemysłowej Łodzi możemy porównać do rozwoju dziecka. Lata dwudzieste XIX wieku dla Łodzi możemy nazwać wiekiem niemowlęcym. O dobrostan tego niemowlaka bezpośrednio dbał „akuszer” Rembieleński oraz władze Królestwa Polskiego. Lata 1831-1870 to trudne dojrzewanie i kształtowanie postawy młodzieńca. Lata po 1870 to okres dojrzałego człowieka walczącego o swoją pozycję i jak najlepszy byt.

CDN. W następnym Numerze wraz dokładnym spisem Literatury.

Niniejsza część stanowi w dużej mierze wybór tekstów pochodzących głównie z dwóch opracowań:

Karol Bajer – Przemysł włókienniczy na ziemiach polskich. Od początku XIX w. do 1939 r. Łódzkie Towarzystwo Naukowe Łódź 1958 Zakład Narodowy im. Ossolińskich we Wrocławiu

Gryzelda Missalowa - Studia nad powstaniem Łódzkiego Ośrodka Przemysłowego 1815- 1870 tom 1 Wydawnictwo Łódzkie

CHEMIK POLSKI

CZASOPISMO
POŚWIĘCONE WSZYSTKIM GAŁĘZIOM CHEMII
TEORETYCZNEJ I STOSOWANEJ

CHEMIK POLSKI nr 35 str 681 - 686

O bieleniu lnu

Przez Włodzimierza Kunowskiego.

Z roślin włóknistych len należy do najwcześniejszych znanych ludzkości. Ludy starożytne znały go i uprawiały. Spostrzeżenia robione na żaglach dały zapewne pochop do bielenia lnu na słońcu. Przypadek naprowadził na myśl posypywanie płótna popiołem drzewnym, lub też gotowania go w ługu przygotowanym z popiołu. Grecy zastosowywali nawet ługi wapienne do bielenia lnu, jak o tem świadczy wzmianka Ksenofonta.

W czasach nowszych w Holandyi, która zdobyła sobie sławę wyrobami płóciennymi, wypracowany został t. zw. „holenderski” albo „powietrzny” sposób bielenia. Płótno surowe, w celu usunięcia szlichty, poddawano przedewszystkiem fermentacji. Następnie płótkano i rozpościerano na łąkach, gdzie po każdym wyschnięciu polewano wodą. Potem następowało ługowanie, kwaszenie w mleku kwasnym i znowu bielenie na łące i t. d., aż do osiągnięcia żądanej białości. Tego rodzaju bielenie wymagało 3 do 4-eh miesięcy. Możliwe to było w epoce, gdy ani czas, ani robocizna nie były zbyt drogie i nie było trudno o dostateczne obszary łąki.

Gdy w roku 1784 Berthollet wykazał własności bielące związków chloru, gorliwie zajęto się wprowadzeniem udoskonaleń bielenia. Rzutność i przedsiębiorczość angielska przezwyciężyła trudności; w Irlandyi wypracowany został sposób t. zw. „irlandzki”, polegający na stosowaniu chlorku wapna CaCaOCl_2 do bielenia lnu, po uprzednim przygotowaniu towaru przez traktowanie najpierw ługami wapiennymi, a potem potażowemi.

Sposób „irlandzki” dostał się do Niemiec (do Bielefeldu) i stamtąd rozszedł się po całym świecie. Z czasem wprowadzono ulepszenia: zamiast ługów potażowych stosowano roztwory sody; zaprowadzono użycie roztworu kwasu solnego lub siarczanego; w Niemczech zaczęto zaprowadzać ścisłą kontrolę

kąpieli chlorowych, przez mianowanie ich zawartością arszeniku. Również w Niemczech zamiast chlorku wapna CaOCl_2 zaczęto stosować podchloryn sodu (NaOCl); zamiast wapna zaczęto stosować ługi gryzące. Wynaleziono kilka systemów udoskonaleń kotłów do gotowania (Mather i Platt, Tessel i inne). Zasadniczych jednak zmian nie udało się zaprowadzić. Bielenie lnu teraz jak i przedtem trwa 4 do 6 tygodni. Koszty bielenia zmniejszają się tylko równolegle z cenami materiałów używanych. Ulepszenie bielenia jest to zadanie bardzo trudne i skomplikowane, jak to poniżej będę się starał wykazać. Bielenie ma na celu usunięcie z włókna lnianego wszystkich składników zabarwionych, a więc wszystkiego, prócz celulozy i wody.

W skład włókna lnianego wchodzi przedewszystkiem celuloza (70-75%); tłuszcze roślinne i ciała pektynowe stanowią 8-10%, małą cząstkę tworzą barwniki (żółty i szary), resztę stanowi woda.

Tłuszcze usuwa się przez zmydlenie, ciała pektynowe przez przeprowadzanie w rozpuszczalne kwasy pektynowe, barwniki przez utlenianie. Odtłuszczanie i od pektynowanie odbywa się jednocześnie przez działanie alkaliemi Ca(OH)_2 , NaOH , Na_2CO_3 i odbarwianie osiąga się przez utlenianie za pomocą NaOCl , CaOCl_2 , H_2O_2 , O_3 . Prócz tych ciał własności odbarwiające w wysokim stopniu posiadają promienie słoneczne. Ogromną przeszkodę w bieleniu płótna stanowią paździerz (części drzewiaste rośliny lnu), które w mniejszym lub większym stopniu zanieczyszczają przędzę lnianą. Paździerz zabarwiono są na kolor ciemno-brązowy; pod wpływem alkaliów powoli żółkną; odbarwia je tylko jeden chlor.

Gdyby nie obecność paździerzy, bielenie płótna byłoby znacznie prostsze i dostępniejsze dla udoskonaleń.

Towar surowy prócz zanieczyszczeń naturalnych zawiera dużo krochmalu i tłuszczu, pochodzących ze szlichty. Do ich usunięcia potrzeba energetycznych środków; takimi są przedewszystkiem wapno, a potem soda gryząca. Stosownie do tego, czy towar surowy przechodzi jako pierwszą operację gotowanie z wapnem, czy też z sodą gryzącą, różniamy dwa sposoby: wapienny i kaustyczny. Postaram się w krótkości opisać obadwa sposoby, aby mózdz jednocześnie zastanowić się nad znaczeniem i racjonalnością poszczególnych czynności.

Sposób wapienny. Przedewszystkiem końce sztuk surowego płótna zszywa się, tak że otrzymuje się jakby jedną długą sztukę. Zapomocą miesadła mechanicznego przygotowuje się emulsyę wapienną. Ilość CaO , zużywanego do wygotowania jednej partyi, wynosi średnio 8 do 10% wagi towaru. Ilość wody powinna wystarczać do całkowitego zamoczenia towaru. Emulsya wapienna nie powinna zawierać kawałków wapna, lecz być jednorodną, o wyglądzie mleka. W celu dokładnego i równego nasycenia towaru emulsyą, przepuszcza się go przez skrzynię napelnioną wapnem i potem dopiero układa się towar w kotle.

Gotuje się pod ciśnieniem 3—10 funt. przez 6—8 godzin, stosownie do gatunku towaru.

Po 6 godzinach gotowania ług przybiera jasno-brązową barwę o mętnawym wyglądzie. Kwas siarczany strąca z ługu (gotowanego) biały osad (gips), i bardzo małe ilości barwników. Tłuszcze zmydlone zostały na towarze w postaci nierozpuszczalnych soli wapiennych. Również pektyna, przemieniona w pektynian wapnia, została na włóknie.

Gotowanie z wapnem dokonywa: 1) zmydlenia tłuszczów, 2) przemienienia pektyny w kwas pektynowy. Bielarz wyraża się, że wapno „przygotowuje brud” do następnych reakcyj.

W razie prawidłowego gotowania w wapnie, towar traci nadzwyczaj mało na swej mocy i wadze. Aby usunąć brud i zbytne wapno, towar płócze się doskonale i wprowadza następnie do kąpieli kwasowej. Zwykle jest to roztwór kwasu siarczanego (rzadziej solnego) o stężeniu $1\frac{1}{2}^0$ Be. Zdawałoby się,

racyonalniej używać kwasu solnego ze względu na obecność wapna; powstający CaCl_2 jest rozpuszczalny, tymczasem w przypadku kwasu siarczanego powstaje nierozpuszczalny gips. Doświadczenie jednakowoż wykazało, że lepiej używać tańszego kwasu siarczanego, gdyż powstający gips daje się usunąć przez płókanie, a jeżeli nawet zostaje, to nie wywiera szkodliwego wpływu na towar.

Pod wpływem kwasu siarczanego powstaje z mydeł wapiennych gips i wolne tłuszcze, z pektynianu wapnia, wolny kwas pektynowy i gips. W celu ostatecznego usunięcia pozostałych wolnych tłuszczów i kw. pektynowego, towar poddaje się gotowaniu w roztworze sody zwyczajnej. Ług używa się o stężeniu 4-4 $\frac{1}{2}$ Tw. Podczas tego gotowania powstają mydła rozpuszczalne i rozpuszczalny również pektynian sodu. Z użytej ilości sody, jak wskazuje mianowanie kwasem siarczanym (w obecności fenoloftaleiny), pozostało w stanie wolnym 30-25% Na_2CO_3 , reszta zużyta została na utworzenie mydeł.

Przez zakwaszenie kwasem siarczanym strąca się tłuszcze i kwas pektynowy; ten ostatni można oddzielić od tłuszczów w aparacie Soxhleta, przez ługowanie eterem, kwas pektynowy nie rozpuszcza się bowiem w eterze.

Po wygotowaniu płócze się doskonale i rozpościera na łące, gdzie towar, względnie do swej cienkości pozostaje przez 2-4-ch dni. Potem następne powtórne gotowanie w sodzie o stężeniu 4-3 $\frac{1}{2}^0$ Tw. przez 7-6^h. Z zastosowanej ilości sody zużywa się 25-30 %. Kolor towaru znacznie jaśniej; zmniejszenie mocy towaru daje się jeszcze mało zauważyć. Po tem gotowaniu następuje znowu rozpościeranie na łące. Najgrubsze gatunki, dla których nie chodzi o osiągnięcie bardzo białego koloru, są już przegotowane do odbarwiania, i te „idą na chlorki”. Cieńsze płótna przechodzą jeszcze 1-3 gotowań w stosownie słabszych ługach. Podczas dalszych gotowań zużywa się 12-7 % sody.

Im dłużej towar leżał na łące, im bardziej sprzyjające były warunki atmosferyczne (wilgoć i słońce), tem silniejsze jest działanie ługów. Po wygotowaniu ługi są stosunkowo ciemniejsze, sody ubywa o jakie 1 do 1 $\frac{1}{2}$ %

więcej niż zwykle; towar zyskuje dużo na kolorze.

Na tłuszcze roślinne powietrze i promienie słoneczne są bez wpływu; na łące może się odbywać powolne utlenianie barwników i ciał pektynowych, które następnie łatwiej się poddają działaniu ługów. Jest to okoliczność nader ważna, gdyż stawia ona bielarza w zależności od pogody i klimatu, i zmusza go do zaniechania rutyny, szablonu.

Gotowanie alkaliczne ma na celu usunięcie tłuszczów i pektyny; o ile to nastąpiło, to towar wykazuje (przeglądany pod światło) mniej lub więcej szarych smug, „pasów”, stosownie do ilości pozostałych ciał powyższych.

Bielarz mówi, że towar jest mniej lub więcej „pasiaty”. O ile płótno, przeglądane pod światło prześwieca (t.j. mniej lub więcej jest przezroczyste), mówi się, że jest dojrzałe do chlorku, t.j., że przygotowane jest dostatecznie do odbarwienia.

Cała sztuka bielarska polega na tem, by trafnie określić dla każdego gatunku płótna moment jego „dojrzałości”.

Odpowiednie gotowanie tworzy podstawę dla koloru, przez usunięcie zanieczyszczeń podstawowych. Bielarz mówi, że usunięty został z płótna „grunt”; ten „grunt” jest w głównej swej części pektyną. O ile pektyna („grunt”) nie została na czas usunięta, trudno ją, a nawet czasem wcale nie można później usunąć. Z chwilą, gdy towar przeszedł kąpiel chlorową, przez działanie chloru i NaOCl , powstają z pektyny bardzo trwałe ciała, które nie poddają się ani działaniom kwasów, ani ługów. Można je utlenić, lecz zapomocą silnych odczynników, czego w bieleniu starannie się unika. Również niebezpiecznem jest zbyt silne gotowanie towaru. Jeżeli towar przez zbyt silne i zbyt liczne gotowania został zbyt „wycieńczony”, działanie związków chlorowych może być wprost fatalnem. W takich razach płótno może być już słabe zanim otrzymało połowę koloru. Ługi sodowe nie powinny przekraczać pewnego stężenia. Stężenie to zmienia się stosownie do gatunków lnu. Trudno je z góry lub też schematycznie określić; ogólnie nie powinno przekraczać 5° Tw. Również nie można używać zbyt słabych

ługów, gdyż tylko w razie pewnego stężenia działają skutecznie.

Po usunięciu pektyny towar jest przygotowany do odbarwania. Jako odczynnik odbarwiający używa się ogólnie podchlorynu sodu (NaOCl), który powstaje przez dodanie sody do roztworu chlorku wapna.

Kąpiele chlorowe, czyli t. zw. chlorki przygotowuje się nader starannie i dokładnie. Stężenie kontroluje się zapomocą mianowania arsenikiem. Stosownie do temperatury wody, suchości i przedewszystkiem wyglądu towaru, Obniża się lub powiększa siłę roztworu. Pierwsza kąpiel odbarwiająca (czyli pierwszy chlorek) bywa najmocniejszą; na najgrubsze gatunki używa się roztworów, zawierających w litrze 2-3 g Cl; średnie gatunki 1,5 g Cl; cienkie $\frac{3}{4}$ - $\frac{1}{4}$ 9 Cl w litrze. Na pierwsze chlorki używa się czasami czystego Ca(OCl) , w celu szybszego odbarwania paździerz.

W chlorku towar leży od 12-48^h. Działanie CaOCl_2 jest daleko energiczniejsze i niebezpieczniejsze od NaOCl . Racyonalnie użyte roztwory podchlorynu sodu wpływają bardzo mało na siłę lnu. Racyonalność polega na tem: 1) by towar nie był za bardzo gotowany poprzednio; 2) żeby nie był zbyt suchy; 3) żeby nie był zbyt gorący. Z kąpeli chlorowej towar się płóćce doskonale i przenosi do roztworu kwasu siarczanego o mocy B $\acute{e}$, gdzie pozostaje przez 5-48^h. Po wypłókanu towar albo namydla się na specjalnych maszynach („mydlarki”), albo wprost gotuje się w sodzie. Namydla się tylko towar bardzo gęsty, w celu usunięcia resztek pektyny. Gotuje się w ługach nie mocniejszych od $2\frac{1}{2}$ Tw., przez 4-5^h. Płóćce się i rozpościera na łące.

Towar w tem stadyum powinien być zlekka kremowy. Ów odcień kremowy pochodzi od wspomnianego wyżej barwnika żółtego, który nader powolnie poddaje się działaniu sody i chlorku.

Ów barwnik kremowy jest nietrwały na światło i znika na „łące”. Po „pierwszym chlorku” można zauważyć energiczne działanie „łaki”, t.j. działanie promieni słonecznych, tlenu i dwutlenku wodoru. Po „łące” towar, już znacznie bielszy, znowu idzie na chlorek daleko słabszy od pierwszego, znowu na gotowanie (bez uprzedniego kwaszenia), potem

na „łakę” i na chlorek i t.d. aż do osiągnięcia pożądaney białości. Bielarz musi czuwać, by nie przebielić towaru, lecz też otrzymać wysoki kolor o jasnym tle z jak najmniejszym zmniejszeniem siły i sprężystości włókna.

Grubsze gatunki wykończa się zapomocą 3-4 chlorków, cienkie 5-6. Główną zasadą bielenia jest bielić wolno; zamiast jednej energicznej operacji lepiej zastosować 2 słabsze.

II. Sposób kaustyczny. Sposób kaustyczny różni się od wapiennego tem, że zamiast wapna używa się ługu sodowego (NaOH). Gotuje się w ługach sodowych gryzących o stężeniu $2\frac{1}{2}$ -3° Tw. Większe fabryki są zaopatrzone w specjalne kotły (Mather i Platt) t. zw. Keiry, gdzie gotowanie w sodzie gryzącej odbywa się możliwie racjonalnie. W mniejszych fabrykach stosuje się kotły zwyczajne.

Przez gotowanie z NaOH tłuszcze zmydlają się natychmiast, pektyna przechodzi w pektynian sodu. Gotuje się pod ciśnieniem 12 funt. przez 6-7^h. Z NaOH zużywa się 80-83 %. Po gotowaniu kaustycznym następuje kąpiel kwasowa i potem znowu gotowanie kaustyczne o takiej samej mocy, jak poprzednie. Zwykle 2 gotowania kaustyczne odpowiadają jednemu gotowaniu wapiennemu. Dalszy bieg roboty taki sam, jak w sposobie wapiennym.

Swego czasu dużo wrzawy narobił sposób bielenia nadmanganianem potasu (KMnO₄). Nadmanganian potasu bieli jednak zbyt energicznie w silniejszych roztworach; słabsze zaś roztwory dają nierówne bielenie. Po osiągnięciu pożądaney białości, towar traci na swej mocy więcej niż po bieleniu chlorem. Najwięcej stosunkowo ma danych sposób bielenia dwutlenkiem sodu (Na₂O₂). Ogólnie przypuszczano, że podczas leżenia na łakę, towar bieli się tylko pod wpływem utleniającym dwutlenku wodoru i ozonu. To też mniemano, że dwutlenek wodoru powinien zastąpić w zupełności działanie „łaki”. Wyszedł nawet patent na bielenie lnu zapomocą Na₂O₂. W kilku fabrykach zaprowadzono ten sposób. Lecz niestety okazało się, że dwutlenek wodoru utlenia szary barwnik i nic więcej. By bielić zapomocą Na₂O₂, trzeba towar

przygotować jak do chlorku. Nawet użycie chlorku okazało się koniecznem ze względu na to, że Na₂O₂ nie bieli paździerza. Użycie „łaki” okazało się koniecznem nawet dla średnich gatunków, ze względu na barwnik żółty, bo ani chlor, ani tlen nie są w stanie go zniszczyć, bez naruszenia siły włókna.

Kwestya udoskonalenia bielenia lnu ma na celu: 1) znaczne skrócenie czasu wymaganego do bielenia, 2) zredukowanie osłabienia włókna lnianego, 3) zmniejszenie kosztów bielenia, 4) osiągnięcie doskonałego koloru, 5) minimalne zmniejszenie wagi. Wszystkim tym warunkom powinien odpowiadać nowopropionowany sposób bielenia, aby miał widoki powodzenia.

Kwestya skrócenia czasu bielenia łączy się jednocześnie z kwestyą osłabienia włókna w dotąd znanych sposobach.

Wszystkie dotąd znane odczynniki NaOH, Na₂CO₃, Ca(OH)₂, CaOCl₂, NaOCl, Na₂O₂, H₂O₂ i t. d. osłabiają włókno lnu, o ile użyte są w roztworach stężonych. Słabe zaś roztwory działają powolnie.

Przytem nie znamy dotąd odczynnika, któryby działał jednocześnie na tłuszcze, pektynę, barwniki i bielił paździerz. Dotąd znane odczynniki działają chemicznie na zanieczyszczenia lnu.

Chodzi zatem o nader powolną reakcję, gdyż burzliwy jej przebieg wpływa ujemnie na budowę włókna i zmienia jego własności. Szukać trzeba rozpuszczalnika uniwersalnego dla tłuszczów, pektyny i barwników. Podczas rozpuszczania włókno musi pozostać nienaruszonem. Płótno bielone choćby tylko na słońcu nie jest tak mocne, jak surowe. Przez usunięcie tłuszczów włókno staje się mniej elastycznym, czyli jest kruchszem.

Kilka słów poświęcić muszę t. zw. „bieleniu elektrycznością”. Sama nazwa jest wprost błędna. Istota bielenia jest taka sama, jak w wyżej opisanym sposobie. Elektryczność używana jest do przygotowywania NaOCl z soli kuchennej. Bieli nie elektryczność ani ozon, lecz NaOCl. Kwestyą podrzędną jest czy NaOCl otrzymany jest z CaOCl₂ + Na₂CO₃ czy też przez elektrolizę.

Zintegrowany proces oczyszczania ścieków włókienniczych z wykorzystaniem bioreaktora z wypełnieniem tekstylnym i filtracji membranowej

Martyna Gloc^{1,2}, Katarzyna Paździor², Joanna Olczyk¹, Renata Żyła¹, Iwona Kucińska-Król¹

1 – Sieć Badawcza Łukasiewicz – Łódzki Instytut Technologiczny, Centrum Gospodarki o Obiegu Zamkniętym, ul. Brzezińska 5/15, 92-103, Łódź, Polska.

2 – Politechnika Łódzka, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Katedra Inżynierii Bioprocessowej, ul. Wólczańska 213, 93-005, Łódź, Polska.

Wstęp

Współczesny świat zmaga się z coraz większymi problemami zanieczyszczenia środowiska, które z biegiem czasu przybierają na sile i skali. Jednym z najpoważniejszych wyzwań jest pogłębiający się kryzys wodny. Coraz więcej regionów świata doświadcza niedoboru czystej, zdatnej do picia wody, co wynika zarówno z postępujących zmian klimatycznych, jak i zanieczyszczenia naturalnych źródeł wodnych. Intensywny rozwój przemysłu, rolnictwa oraz gwałtowna urbanizacja prowadzą do nadmiernego zużycia wody, a także do powstawania ogromnych ilości ścieków, które często nie są odpowiednio oczyszczane przed trafeniem do wód powierzchniowych [1]. Zgodnie z danymi Głównego Urzędu Statystycznego, w 2022 roku całkowity pobór wody w Polsce wyniósł 9,4 km³. Największym jej konsumentem był sektor przemysłowy, który odpowiadał za około 69% całkowitego zużycia [2].

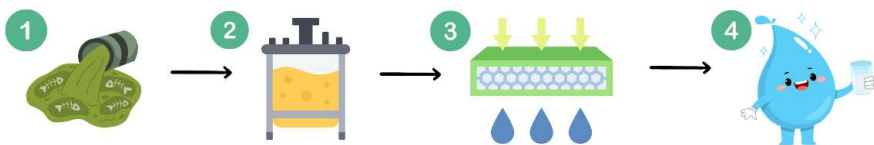
W zależności od pochodzenia, ścieki mogą zawierać szkodliwe substancje, w tym związki toksyczne, a nawet rakotwórcze [3]. Zrzut takich ścieków do środowiska naturalnego, bez wcześniejszego podczyszczenia, może stanowić poważne zagrożenie dla całych ekosystemów, prowadząc do ich degradacji oraz zaburzeń w naturalnych procesach biologicznych. Aby ograniczyć ten niekorzystny wpływ, szczególnie w przypadku ścieków pochodzących z działalności przemysłowej, niezbędną jest ich uprzednie

poddanie odpowiednim procesom oczyszczania [4].

Obecnie dostępnych jest wiele metod oczyszczania ścieków, które różnią się zakresem działania oraz stopniem zaawansowania technologicznego. W praktyce stosuje się techniki fizyczne, chemiczne oraz biologiczne, często łączone w zintegrowane systemy oczyszczania. Do najczęściej wykorzystywanych procesów należą m.in. flokulacja, koagulacja oraz filtracja membranowa [3]. Dlatego też kluczowe znaczenie ma opracowywanie i wdrażanie nowych, bardziej efektywnych i przyjaznych dla środowiska technologii, które nie tylko umożliwiają skuteczne usuwanie zanieczyszczeń ze środowiska, ale również zapobiegają ich powstawaniu już na etapie procesów produkcyjnych.

Nowa technologia oczyszczania ścieków

Celem badań była ocena możliwości wykorzystania nowej, zintegrowanej technologii, łączącej metody biologiczne z technikami filtracji membranowej do oczyszczania rzeczywistych ścieków przemysłowych. W obu etapach procesu wykorzystano materiały polimerowe o różnym pochodzeniu, w tym innowacyjne kompozyty włókienna-polimerowe.



Rys. 1. Etapy oczyszczania ścieków w opracowanej technologii: 1- Strumień ścieków przeznaczony do oczyszczenia; 2 - Bioreaktor ze złożem zraszanym; 3 - Moduł filtracji membranowej; 4 - Oczyszczony strumień ścieków

Do badań wykorzystano strumień ścieków włókienniczych zawierający miedź oraz jej związki pochodzący z Produkcji Doświadczalnej Sieci Badawczej Łukasiewicz – Łódzkiego Instytutu Technologicznego (Ł-ŁIT). W Ł-ŁIT prowadzony jest m.in. proces modyfikacji włókien związkami miedzi, w wyniku którego generowanych jest sześć odrębnych strumieni ścieków, w tym cztery z procesu prania włókien. Obecnie ścieki te nie są oczyszczane w celu ich ponownego użycia - są odprowadzane do miejskiej oczyszczalni. Do badań wytypowano strumień zmieszanych ścieków pochodzących z procesu prania włókien po procesie ich modyfikacji miedzią. Ścieki te charakteryzowały się wskaźnikiem chemicznego zapotrzebowania na tlen (ChZT), będącego podstawowym wskaźnikiem obciążenia ścieków, w zakresie od 762 do 1823 mgO₂/dm³.

Pomiary przeprowadzono przy użyciu testów kuwetowych Hach Lange za pomocą spektrofotometru.

1. Biologiczne oczyszczanie ścieków

Pierwszym etapem technologii było oczyszczanie biologiczne, przeprowadzone z wykorzystaniem bioreaktorów ze złożem zraszanym. Jako wypełnienie reaktorów zastosowano innowacyjny materiał kompozytowy zawierający poliestrowe odpady tekstylne (Rysunek 2), który pełnił funkcję nośnika dla rozwoju biofilmu. Na powierzchni tych włóknistych struktur osadzały się mikroorganizmy, tworząc aktywną warstwę biologiczną odpowiedzialną za biodegradację zanieczyszczeń obecnych w dopływającym strumieniu ścieków.



Rys. 2. Element wypełnienia bioreaktora z innowacyjnego materiału kompozytowego zawierającego odpady tekstylne

2. Filtracja membranowa

Z uwagi na to, że ścieki oczyszczone w pierwszym etapie z użyciem metody

biologicznej mogą nie spełniać wymagań jakościowych, umożliwiających ich ponowne wykorzystanie, proces został rozszerzony o zastosowanie zewnętrznego modułu

membranowego. W badaniach wykorzystano dostępne na rynku membrany polimerowe, charakteryzujące się wysoką odpornością chemiczną oraz dużą skutecznością w usuwaniu zanieczyszczeń organicznych i zawiesin.

Oczyszczony strumień ścieków

Skuteczność każdego z etapów nowego, zintegrowanego procesu oczyszczania rzeczywistych ścieków przemysłowych została oceniona na podstawie zmian wartości ChZT. Po pierwszym etapie oczyszczania biologicznego wartość wskaźnika ChZT zawierała się w granicach od 49 do 355 mgO₂/dm³. Zastosowanie technologii membranowej, w drugim etapie, pozwoliło na znaczną poprawę tego parametru, otwierając możliwość ich ponownego wykorzystania w obiegu zamkniętym, zgodnie z ideą gospodarki cyrkularnej. Po tym etapie oczyszczania ścieków wartość ChZT wynosiła poniżej 15 mgO₂/dm³.

Aby potwierdzić jakość oczyszczonej wody i ocenić możliwość ponownego jej wykorzystania w procesach przemysłowych, przeprowadzono proces barwienia próbek tkaniny bawełnianej w kąpielach na bazie oczyszczonych ścieków włókienniczych oraz dla porównania - na bazie wody destylowanej.

Wyniki badań spektrofotometrycznych wykonanych zgodnie z PN-EN ISO 105 J-01 i PN-EN ISO 105 J-03 potwierdziły, że próbki tkaniny wybarwione w kąpeli na bazie wody z oczyszczonych ścieków nie wykazywały znaczących różnic zabarwienia w porównaniu do próbek wybarwionych w kąpeli na bazie wody destylowanej. Całkowita różnica barwy DEL_{ab} nie przekraczała 1,5.

Wnioski

Przeprowadzone badania potwierdziły możliwość zbudowania zamkniętego obiegu wody z wykorzystaniem proponowanej, nowej dwu-etapowej technologii oczyszczania ścieków.

Proces ten obejmuje oczyszczanie biologiczne oraz filtrację membranową, co pozwoliło na skuteczne usunięcie zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych, umożliwiając potencjalne ponowne wykorzystanie wody. Uzyskano wartość ChZT poniżej 15 mgO₂/dm³.

Zaproponowane rozwiązanie wpisuje się w założenia gospodarki o obiegu zamkniętym, promując efektywne zarządzanie zasobami wodnymi oraz minimalizację ilości odpadów. Istotnym elementem innowacyjności tej technologii jest wykorzystanie w bioreaktorze wypełnienia na bazie poliestrowych odpadów tekstylnych, co przyczynia się do ograniczenia ilości tego rodzaju odpadów trafiających na składowiska.

Polimery odgrywają kluczową rolę w obu etapach oczyszczania – zarówno jako element materiału nośnego w bioreaktorach, jak i w postaci membran filtracyjnych. Zastosowanie innowacyjnego wypełnienia bioreaktorów, a także integracja filtracji membranowej z procesami biologicznymi, stanowią nowoczesne i skuteczne podejście do oczyszczania rzeczywistych ścieków, umożliwiające poprawę jakości wody i jej ponowne wykorzystanie w obiegu technologicznym.

Bibliografia

1. UNESCO *The United Nations World Water Development Report 2023. Partnerships and Cooperation for Water*; 2023;
2. GUS, G.U.S. *Ochrona Środowiska w 2022 R.*; 2023;
3. Maurya, A.; Kumar, R.; Raj, A. Biofilm-Based Technology for Industrial Wastewater Treatment: Current Technology, Applications and Future Perspectives. *World J. Microbiol. Biotechnol.* 2023, 39, 112, doi:10.1007/s11274-023-03567-7.
4. Awasthi, M.K.; Ganeshan, P.; Gohil, N.; Kumar, V.; Singh, V.; Rajendran, K.; Harirchi, S.; Solanki, M.K.; Sindhu, R.; Binod, P.; et al. Advanced Approaches for Resource Recovery from Wastewater and Activated Sludge: A Review. *Bioresour. Technol.* 2023, 384, 129250 doi:https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.129250.



„Woda, bezcenny surowiec – działania na rzecz jej ochrony”

Projekt poświęcony wsparciu przedsiębiorców w zakresie realizacji przedsięwzięć mających na celu **ograniczenie zużycia zasobów wody i emisji zanieczyszczeń**. Przedsiębiorcy, którzy w ramach projektu zostają objęci kompleksowym programem szkoleniowo-badawczym wybierani są na podstawie analizy wybranego sektora gospodarki (przemysł włókienniczy, chemiczny, spożywczy, farmaceutyczny). Program dedykowany jest wodochłonnym sektorom przemysłu o dużym wskaźniku oddziaływania konsumentów danego sektora na środowisko, np. dla przemysłu włókienniczego.

Cykl szkoleń i warsztatów dla przedsiębiorców zainteresowanych wdrożeniem technologii oczyszczania ścieków i odzysku wody obejmujący:

- prezentację dostępnych technologii oczyszczania ścieków, omówienie wad i zalet poszczególnych metod, analizę kosztów inwestycyjnych i eksploatacyjnych poszczególnych technologii;
- omówienie wpływu wybranej gałęzi przemysłu na stan środowiska i zasoby wodne;
- omówienie wybranych zagadnień z zakresu Prawa wodnego (Ustawa z dnia 20 lipca 2017 r. Prawo wodne, t.j. Dz.U. 2022 poz. 2625 ze zm., Ramowej Dyrektywy Wodnej (Dyrektywa 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 października 2000 r.), Prawa ochrony środowiska (Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. Prawo ochrony środowiska, t.j. Dz.U. 2022 poz. 2556 ze zm.);
- omówienie programów finansowania dla przedsiębiorców w zakresie innowacyjnych technologii mających na celu ograniczenie zużycia surowców i emisji zanieczyszczeń w procesach produkcji - zasady konkursów, porady na temat pisania projektów i budowania konsorcjum.



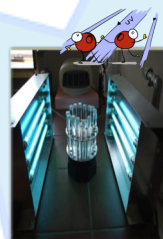
Dedykowane rozwiązania technologiczne do oczyszczania ścieków i odzysku wody:



audyt wodny

wstępne badania B+R
w zakresie sprawdzenia
możliwości
zastosowania różnych
metod oczyszczania
ścieków

założenia procesowe
technologii
ograniczającej zużycie
zasobów wodnych i
informacja o źródłach
finansowania jej
wdrożenia



Praca naukowa dofinansowana ze środków budżetu państwa w ramach programu Ministra Edukacji i Nauki pod nazwą „Nauka dla Społeczeństwa II”; projekt nr NdS-II/SN/0269/2023/01, kwota dofinansowania 994 800,00 zł, całkowita wartość projektu 994 800,00 zł. Termin realizacji projektu: 2023-2025.



tel. +48 42 61 63 145
e-mail: magdalena.olak-kucharczyk@lit.lukasiewicz.gov.pl
tel. +48 42 61 63 114
e-mail: anetta.walawska@lit.lukasiewicz.gov.pl
tel. +48 42 61 63 115
e-mail: iwona.kucinska-krol@lit.lukasiewicz.gov.pl



