

STOWARZYSZENIE POLSKICH CHEMIKÓW KOLORYSTÓW

FUNDACJA ROZWOJU POLSKIEJ KOLORYSTYKI

XXXVII SEMINARIUM

POLSKICH KOLORYSTÓW

Bezpieczne i zrównoważone włókiennictwo

ZAKOPANE - KOŚCIELISKO

2-4.10.2024 r.

STOWARZYSZENIE POLSKICH CHEMIKÓW KOLORYSTÓW

FUNDACJA ROZWOJU POLSKIEJ KOLORYSTYKI

XXXVII SEMINARIUM

POLSKICH KOLORYSTÓW

Bezpieczne i zrównoważone włókiennictwo

ZAKOPANE - KOŚCIELISKO

2-4.10.2024 r.

Copyright© 2024 by Fundacja Rozwoju Polskiej Kolorystyki
Wszystkie prawa zastrzeżone. Nakład 50 egzemplarzy.
Wydawca: Fundacja Rozwoju Polskiej Kolorystyki
Plac Komuny Paryskiej 5a, 90-007 Łódź

Druk i oprawa:

PIKTOR Szlaski i Sobczak Spółka Jawna
93-231, Łódź, ul. Tomaszowska 27

ISBN 978-83-944176-4-2

Komitet naukowy:

dr hab. inż. Lucyna Bilińska, prof. PŁ

dr inż. Bogumił Gajdzicki

dr inż. Anetta Walawska

dr inż. Stanisław Pruś

Komitet organizacyjny XXXVII Seminarium

Jolanta Janicka

Anetta Walawska

Bogumił Gajdzicki

Stanisław Pruś

Rada Stowarzyszenia Polskich Chemików Kolorystów

Anetta Walawska - prezes Stowarzyszenia Polskich Chemików Kolorystów

Bogumił Gajdzicki - wiceprezes SPChK

Stanisław Pruś - wiceprezes SPChK

Lucyna Bilińska - wiceprezes SPChK

Zdzisława Mrozińska - sekretarz SPChK

Zenon Grabarczyk - skarbnik SPChK

Joanna Szkiela – członek Rady SPChK

Waldemar Machnowski- członek Rady SPChK

Grzegorz Pogoda - członek Rady SPChK

Komisja Rewizyjna SPChK

Marcin Kudzin - przewodniczący

Marianna Romanowicz - zastępca przewodniczącego

Joanna Lewartowska - sekretarz

Zarząd Fundacji Rozwoju Polskiej Kolorystyki

Jolanta Janicka – prezes

Waldemar Machnowski - wiceprezes

Izabela Oleksiewicz – sekretarz

Włodzimierz Dominikowski - członek

Joanna Lewartowska - członek

Spis treści:

Referaty plenarne:

1. Przemysł włókienniczy źródłem mikroplastiku w przyrodzie. Sposoby jego usuwania <i>Lucyna Bilińska</i>	7
2. Możliwości poprawy właściwości barierowych materiałów włókienniczych przed promieniowaniem UV <i>Joanna Lewartowska, Waldemar Machnowski, Joanna Olczyk, Marcin H. Kudzin, Anetta Walawska</i>	23
3. ZIELONA REWOLUCJA MESITOL® Bio-Fix i MESITOL® BSF <i>Kay Müller, Edyta Grzanka</i>	51
4. Zarządzanie śladem węglowym poprzez analizę cyklu życia (LCA): klucz do zrównoważonego rozwoju czy problematyczny wymóg? <i>Magdalena Olak-Kucharczyk, Iwona Kucińska – Król, Anetta Walawska, Joanna Olczyk, Edyta Sulak</i>	53
5. Badania nad materiałami opakowaniowymi na bazie polimerów włóknistych pochodzących z odpadów rolniczych w aspekcie analizy cyklu życia produktu (LCA) <i>Marcin H. Kudzin, Małgorzata Świerczyńska, Anetta Walawska, Edyta Sulak, Anna Kaczmarek, Zdzisława Mrozińska</i>	57
6. Odsysanie próżniowe wyrobów włókienniczych jako metoda optymalizacji procesów wykończalniczych <i>Waldemar Machnowski</i>	71
7. Nowe rozwiązania w kationizacji włókien celulozowych <i>Stanisław Pruś, Piotr Kulpiński, Edyta Matyjas- Zgondek</i>	83
8. FLUORESCENCYJNE AMINOBENZOFENOKSAZYN <i>Magda Adamczyk, Radosław Podsiadły, Iwona Masłowska – Lipowicz</i>	97
9. Wpływ środków wyrównujących i dozowania barwnika na równomierność wybarwień kationizowanej bawełny <i>Stanisław Pruś</i>	99
10. Metameria barwy wyrobów włókienniczych <i>Bogumił Gajdzicki</i>	109
Materiały do badań i oceny odporności wybarwień <i>Fundacja Rozwoju Polskiej Kolorystyki</i>	6

Fundacja Rozwoju Polskiej Kolorystyki

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

Lista oferowanych aktualnie artykułów jest następująca:

Szara skala do oceny zmian barwy PN EN ISO 105 A02;
Szara skala do oceny stopnia zabrudzenia bieli, PN EN ISO 105 A03;
ECE detergent w opakowaniach po 2 kg, PN EN ISO 105 C06;
Tkanina towarzysząca wiskozowa (w metrach), PN EN ISO 105 F02;
Tkanina towarzysząca poliamidowa (w metrach), PN EN ISO 105 F03;
Tkanina towarzysząca poliestrowa (w metrach), PN EN ISO 105 F04;
Tkanina towarzysząca akrylowa (w metrach), PN EN ISO 105 F05;
Tkanina towarzysząca wieloskładnikowa (pocięta w paczkach), PN EN ISO 105 F10;
Tkanina towarzysząca bawełniana (pocięta w paczkach), PN EN ISO 105 F02;
Tkanina towarzysząca wełniana (pocięta w paczkach), PN EN ISO 105 F01;
Tkanina towarzysząca bawełniana do badania odporności wybarwień na tarcie (pocięta w paczkach), PN EN ISO 105 F09;
Błękitna skala do badania odporności barwy na światło, PN EN ISO 105 B;
Tkanina towarzysząca bawełniana (w metrach) PN EN ISO 105 F02;
Tkanina towarzysząca bawełniana (w metrach) PN EN ISO 105 F09;
Tkanina towarzysząca wełniana (w metrach) PN EN ISO 105 F01.

Artykuły te są do nabycia w siedzibie Fundacji Rozwoju Polskiej Kolorystyki
Pl. Komuny Paryskiej 5a, pok. 403
tel.: 42 632 89 67 w każdy piątek
w godzinach 12.00 – 15.00.



Certificate of Conformity	
SDC ECE Non-Phosphate Detergent A	
Product Code: 2408, 2420	
Unit Size	2kg Tub, 15Kg Box
Batch:	B16
Year of Manufacture:	2009
	
Statement of Conformity	
This is to certify that the SDC ECE Non-Phosphate Detergent A has been produced and independently tested to conform to the specifications of ISO 105 C08:2001 and ISO 6330:2000	
Independent Testing	
Where applicable, to ensure that all results are accurate, unbiased and impartial, testing is carried out in Independent UKAS Accredited Test Laboratories and sampling is conducted using ISO guidelines as a minimum requirement.	
Internal Master Standards	
Conformity of SDC ECE Non-Phosphate Detergent A over time, between and within batches, is vital to give consistent test results, and enable accurate comparison of test specimens to performance requirements. SDC ECE Non-Phosphate Detergent A is compared during every test to a Historic Internal Master Standard, which guarantees no drift in performance over time.	
Packaging	
Please ensure that the product is retained in its original SDC packaging, which contains the correct batch details. All product packaging is tested to ensure there are no contaminants that could cause product degradation to occur. Pack sizes are measured and approved using UK weights and measures act.	

Przykładowy wzór certyfikatu

SDC Enterprises Limited, Unit 29 Pildiffe Way, Bradford BD5 7SG. Registration number 4309966. Registered in England

SDC Certificate Reference: 0784

Informacji dotyczących składania zamówień i sposobu zakupu w podanych terminach, udziela mgr inż. Jolanta Janicka. W pozostałe dni tygodnia prosimy o kontakt mailowy:

joljanicka@interia.pl

kolorysci@kolorysci.org.pl

Na życzenie odbiorców, dla oferowanych produktów dostarczamy razem z produktem specjalny certyfikat zgodności, którego przykładowy wzór prezentujemy obok.

Zainteresowane osoby i instytucje prosimy o składanie pisemnych zamówień na wyżej wymienione artykuły. Oczekujemy również propozycji rozszerzenia dostępnej listy artykułów zgodnie z potrzebami.

Przemysł włókienniczy źródłem mikroplastiku w przyrodzie.

Sposoby jego usuwania

L.ucyna Bilińska^{1,2}

¹*Politechnika Łódzka, Katedra Inżynierii Materiałowej, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, 93-005 Łódź, ul. Wólczańska 213*

²*Zakład Włókienniczy Biliński Sp.j., 95-050 Konstantynów Łódzki, ul. Mickiewicza 29*

Streszczenie

Przemysł włókienniczy jest jednym z głównych źródeł zanieczyszczeń mikroplastikami (MP), które są drobnymi cząstkami plastiku o rozmiarach mniejszych niż 5 mm. W szczególności pranie odzieży z włókien syntetycznych, przyczynia się do emisji MP do środowiska. Celem badania było zbadanie emisji mikroplastików z procesów przemysłowego barwienia wyrobów tekstylnych oraz ocena skuteczności ich usuwania z symulowanych i rzeczywistych próbek ścieków tekstylnych.

Badania nad usuwaniem MP wykazały skuteczność badanych metod elektrochemicznych – elektrokoagulacji i proces elektro-Fentona. W przypadku próbek symulujących skład ścieków obie techniki skutecznie destabilizowały zawiesiny mikroplastików, prowadząc do ich flokulacji i sedymentacji. Proces elektro-Fentona okazał się bardziej efektywny, osiągając wyższe wartości ΔBS % w krótszym czasie.

W symulowanych próbkach wody z mikroplastikami (pH 4), po 15 minutach obróbki metodą elektro-Fentona, ΔBS % osiągnęło wartość 26,61%, podczas gdy dla elektrokoagulacji wynosiło 22,08%.

W rzeczywistych ściekach tekstylnych tylko proces elektro-Fentona wykazywał skuteczność, osiągając ΔBS % na poziomie 9,38% po 15 minutach, podczas gdy elektrokoagulacja utrzymywała wartość ΔBS na poziomie 0,92%, co oznacza brak rozdziału faz (zawiesina pozostaje stabilna).

Efektywność procesu elektro-Fentona można przypisać jego charakterowi jako zaawansowanego procesu utleniania (AOP), w którym synergia między jonami Fe^{2+} a H_2O_2 generuje reaktywne formy tlenu, w tym rodniki hydroksylowe, przyspieszając utlenianie powierzchni mikroplastików. Ten proces zwiększa również ich podatność na flokulację, co sprzyja ich eliminacji. Wyniki badania potwierdzają skuteczność metody elektro-Fentona, co czyni ją obiecującą technologią w walce z zanieczyszczeniami mikroplastikami.

Abstract

The textile industry is a major contributor to microplastic (MP) pollution, characterized by plastic particles smaller than 5 mm in size. Notably, the laundering of synthetic fiber garments significantly contributes to the release of MPs into the environment. This study aimed to investigate MP emissions during the industrial dyeing of textile products and to evaluate the effectiveness of electrochemical methods in removing MPs from both simulated and real textile wastewater samples.

The results demonstrated the efficacy of electrochemical techniques, specifically electrocoagulation and the electro-Fenton process, in destabilizing microplastic suspensions. In simulated wastewater samples, both methods induced flocculation and sedimentation of MPs. However, the electro-Fenton process exhibited superior performance, achieving higher ΔBS % values within a shorter treatment duration.

In simulated water samples containing MPs (pH 4), the electro-Fenton process achieved a Δ BS % of 26.61% after 15 minutes, compared to 22.08% for electrocoagulation. In real textile wastewater, only the electro-Fenton process proved effective, reaching a Δ BS % of 9.38% after 15 minutes, whereas electrocoagulation maintained a Δ BS % of 0.92%, indicating the suspension remained stable without phase separation.

The enhanced efficiency of the electro-Fenton process is attributed to its function as an advanced oxidation process (AOP), in which the interaction between Fe^{2+} ions and H_2O_2 generates reactive oxygen species, including hydroxyl radicals. These species accelerate the oxidation of MP surfaces, promoting flocculation and facilitating their removal. The findings underscore the potential of the electro-Fenton process as a promising technology for mitigating microplastic pollution.

Wstęp

Przemysł włókienniczy, stanowi kluczowy sektor gospodarki na całym świecie, choć jest również jednym z głównych źródeł zanieczyszczeń środowiska. W ostatnich latach coraz większą uwagę zwraca się na problem mikroplastików, czyli niewielkich cząstki plastiku o rozmiarach mniejszych niż 5 mm, które przenikają do ekosystemów wodnych i lądowych. Mikroplastiki te, pochodzące z różnorodnych źródeł, w tym z produkcji i użytkowania wyrobów tekstylnych, stanowią poważne zagrożenie dla zdrowia publicznego i środowiska naturalnego [1]. Badania wykazują, że mikroplastiki są obecne w wielu produktach codziennego użytku oraz w wodzie pitnej [2].

Temat plastiku w środowisku jest obszernie dokumentowany i omawiany w literaturze od lat 70. XX wieku, odzwierciedlając rosnące zaniepokojenie jego wpływem na ekologię. Wczesne badania skupiały się na trwałości odpadów plastikowych w środowisku morskim, podkreślając odporność syntetycznych polimerów i ich potencjalne szkody dla życia morskiego poprzez spożycie i zaplątanie [3,4]. W miarę postępu badań zakres poszerzał się, obejmując wpływ mikroplastików, małych cząstek plastiku powstałych w wyniku degradacji większych przedmiotów, na ekosystemy lądowe i wodne [5]. Te badania ujawniły alarmujące poziomy zanieczyszczenia w różnych siedliskach, co skłoniło do apeli o surowsze regulacje dotyczące produkcji plastiku i zarządzania odpadami [6]. Literatura z tego okresu jest aktualna do dziś i podkreśla wszechobecność zanieczyszczenia plastikiem a także pilną potrzebę zrównoważonych rozwiązań w celu zmniejszenia jego wpływu na środowisko.

Zanieczyszczenie mikroplastikami ma różnorodne źródła. Do najczęstszych zalicza się plastikowe słomki [7], jednorazowe plastikowe sztucce i talerze [8], a także opakowania i folie, zwłaszcza te wykonane z polipropylenu (PP) i polietylenu (PE), które są powszechnie stosowane w przemyśle spożywczym i innych branżach [6,9]. Kolejnym źródłem zanieczyszczeń są kosmetyki oraz produkty do pielęgnacji ciała, które często zawierają plastikowe mikrogranulki [8].

Mikroplastiki powstają również w wyniku degradacji większych odpadów plastikowych, takich jak butelki, torby czy sieci rybackie [10]. Ważnym źródłem zanieczyszczeń jest przemysł tekstylny, ponieważ podczas prania odzieży wykonanej z syntetycznych materiałów, takich jak poliester, nylon czy akryl, uwalniane są mikroplastiki [11]. Komisja Europejska szacuje, że 0,5 miliona ton mikroplastików trafia do zbiorników wodnych z powodu prania odzieży, co stanowi 35% pierwotnych mikroplastików przedostających się do środowiska [12].

Nie ma wątpliwości, że przemysł tekstylny należy do największych zanieczyszczających środowisko. Ostatnie raporty naukowe wskazują, że 10% globalnych emisji gazów cieplarnianych pochodzi z produkcji tekstyliów [13]. Co więcej, odpady tekstylne zajmują 5% powierzchni składowisk odpadów, a 20% zanieczyszczenia wód słodkich związane jest z procesami produkcji tekstyliów [13].

Pomimo tych danych, wciąż brakuje wystarczających informacji na temat skali uwalniania mikroplastików podczas samego procesu produkcji tekstyliów, co stwarza istotną lukę w wiedzy.

Zanieczyszczenie mikroplastikami często wynika z degradacji większych odpadów plastikowych w środowisku, takich jak butelki, torby czy sieci rybackie, poprzez różne mechanizmy fizyczne, chemiczne i biologiczne. Plastikowe butelki wykonane z politereftalanu etylenu (PET), powszechnie używane do przechowywania napojów, stanowią istotne źródło zanieczyszczeń. W środowisku, pod wpływem promieniowania UV, fal oceanicznych i mechanicznego ścierania, te butelki stopniowo rozkładają się na mniejsze fragmenty, tworząc mikroplastiki. Badania Geyera i innych wykazały, że butelki PET mogą ulegać fragmentacji w różnych warunkach środowiskowych, co czyni je znaczącym źródłem mikroplastików [6].

Plastikowe torby wykonane z polietylenu o niskiej gęstości (LDPE) również ulegają degradacji w środowisku. Czynniki takie jak światło słoneczne, temperatura i siły mechaniczne przyczyniają się do rozkładu tych toreb na mniejsze cząstki. Te fragmenty są następnie rozpraszane przez wiatr i wodę, co zwiększa zasięg zanieczyszczenia [14].

W środowiskach wodnych porzucone sieci rybackie, głównie wykonane z poliamidu (nylonu), stanowią poważne zagrożenie dla środowiska. Kiedy są porzucane w oceanach, sieci te ulegają zużyciu mechanicznemu i degradacji biologicznej, co prowadzi do powstawania włókien mikroplastików, które mogą być szkodliwe dla organizmów morskich. Ostatnie badania wskazują, że porzucone sieci rybackie stanowią jedno z najważniejszych źródeł mikroplastików w wielu obszarach morskich [14,15].

Sytuacja dotycząca mikroplastików jest bardziej złożona. Gdy te małe cząstki dostaną się do środowiska, nie można ich skutecznie zebrać. Jednym z głównych czynników ich transportu jest woda. Mikroskopijne cząstki plastiku trafiają do systemów kanalizacyjnych, a następnie do

oczyszczalni ścieków. Niestety, konwencjonalne oczyszczalnie ścieków nie są w pełni skuteczne w usuwaniu mikroplastików, co prowadzi do ich zrzutu do wód powierzchniowych [16]. Innym istotnym wektorem transportu mikroplastików jest powietrze. Wiatry mogą przenosić mikroskopijne cząstki plastiku na duże odległości, zanieczyszczając zarówno środowiska lądowe, jak i morskie [17]. Badania wykazały, że mikroplastiki mogą występować w opadach atmosferycznych, co sugeruje, że mogą być transportowane na duże odległości przez wiatr oraz za pośrednictwem deszczu lub śniegu [18]. Mikroplastiki mogą również rozprzestrzeniać się jako zanieczyszczenia gleby, z wykorzystaniem zarówno mechanizmów pionowego (w dół), jak i poziomego (na duże obszary) transportu [19].

Unia Europejska, w odpowiedzi na zagrożenie związane z mikroplastikami (MP), podjęła działania w celu zaostreżenia kontroli nad ich obecnością w różnych ekosystemach oraz ich potencjalnym wpływem na zdrowie ludzi poprzez niedawną nowelizację dyrektywy REACH (Registration, Evaluation, Authorization, and Restriction of Chemicals). Nowe przepisy wprowadzają plan stopniowego wycofywania celowo dodawanych mikroplastików w produktach konsumenckich i profesjonalnych [20]. UE przewiduje, że dzięki ograniczeniom w ramach REACH uda się zapobiec uwolnieniu 0,5 miliona ton mikroplastików, co jest równoważne emisjom z prania odzieży. Jednak nadal nie ma konkretnych regulacji dotyczących zarządzania mikroplastikami tekstylnymi emitowanymi podczas prania lub procesów produkcyjnych, ani realistycznego planu zapobiegania tym zanieczyszczeniom. Rozwiązania zaproponowane w projekcie mogą pomóc w opracowaniu strategii walki z mikroplastikami tekstylnymi. Niestety, obecnie nie ma jasnego rozwiązania, które zapobiegłoby uwalnianiu mikrowłókien do środowiska, gdzie ostatecznie trafiają one do mórz i oceanów, przyczyniając się do koncentracji zanieczyszczeń, takich jak Wielka Pacyficzna Plama Śmieci [21].

Metody obecnie stosowane do usuwania mikroplastików opierają się na dwóch głównych mechanizmach: separacji mechanicznej oraz zastosowaniu środków chemicznych, jednak warto również wspomnieć o potencjale biologicznego i enzymatycznego przetwarzania.

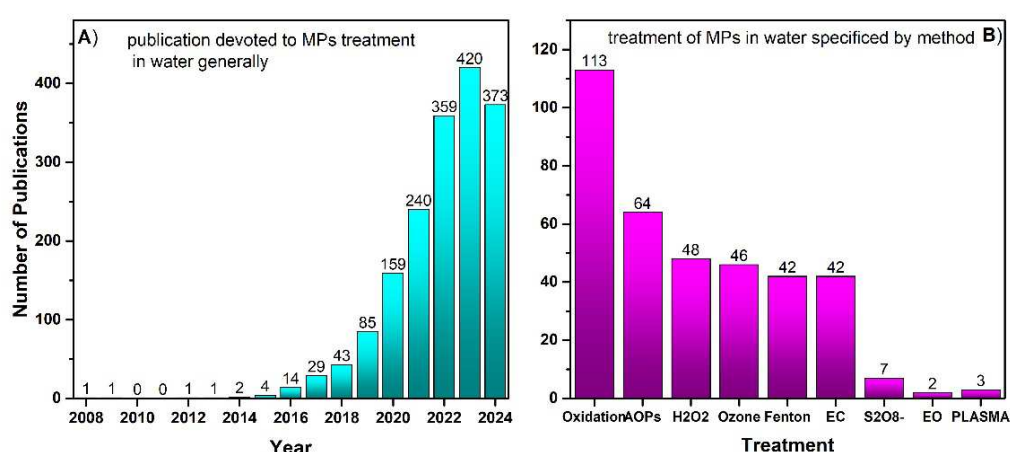
Biologiczne i enzymatyczne przetwarzanie mikroplastików (MP) ma duży potencjał badawczy, szczególnie w wykorzystaniu grzybów, alg i bakterii w kontrolowanych warunkach laboratoryjnych, aby przyspieszyć naturalne procesy degradacji polimerów. Jednak te metody zazwyczaj wymagają kilku tygodni, aby przynieść zauważalne rezultaty, co sprawia, że są mniej efektywne czasowo w porównaniu do metod chemicznych. Z tego powodu te podejścia nie są objęte zakresem bieżącej dyskusji.

Badania naukowe nad usuwaniem mikroplastików poprzez separację mechaniczną koncentrują się na różnych technikach, które mogą być stosowane do skutecznego wychwytywania i usuwa-

nia mikroplastików z różnych środowisk, takich jak wody powierzchniowe, ścieki i osady. Filtracja jest jedną z najczęściej stosowanych metod usuwania mikroplastików z wody. Badania wykazały, że zastosowanie zaawansowanych systemów filtracyjnych, takich jak membrany ultrafiltracyjne, jest skuteczne w usuwaniu cząstek mikroplastików o różnych rozmiarach. Na przykład badania przeprowadzone przez Laresa i in. (2018) wykazały, że membrany ultrafiltracyjne mogą skutecznie usuwać mikroplastiki ze ścieków komunalnych [22].

Dodatkowo, koagulacja i flokulacja to procesy, które polegają na dodaniu środków chemicznych w celu agregacji mikroplastików w większe cząstki, które można następnie łatwiej usunąć z wody. Badanie Ma i in. (2019) wykazało, że koagulacja z użyciem chlorku żelaza i poliakrylamidu może skutecznie zmniejszyć stężenie mikroplastików w ściekach, ułatwiając ich oddzielenie od fazy ciekłej do fazy stałej (osadu) poprzez sedymentację [23]. Podobną techniką separacji faz jest flotacja. Badania Ziajahromiego i in. (2017) wskazują, że techniki flotacji są skuteczne w usuwaniu mikroplastików ze ścieków [24]. Interesującą techniką wspomagania separacji faz jest koagulacja z użyciem magnetycznych nanocząsteczek, które mogą być przyłączane do mikroplastików, co umożliwia ich późniejsze usunięcie poprzez zastosowanie pola magnetycznego [25].

Przytoczone prace pokazują, że procesy separacji mechanicznej mogą być skutecznie wykorzystane do usuwania mikroplastików z różnych środowisk wodnych. Jednak moim zdaniem wspomniane metody nie przyczyniają się do faktycznej eliminacji mikroplastików, a jedynie do ich przeniesienia z środowiska wodnego do osadów. W rezultacie mikroplastiki nie ulegają degradacji, a ich masa pozostaje niezmieniona.



Rysunek 1. Liczba publikacji opublikowanych rocznie na temat usuwania mikroplastików z wody (A) oraz całkowita liczba publikacji podzielona na grupy według rodzajów chemicznych metod obróbki (B) (dane pochodzą z bazy Scopus).

Badania naukowe nad usuwaniem mikroplastików z wody stanowią istotne wyzwanie badawcze, co prowadzi do rosnącej liczby publikacji naukowych na ten temat (Rysunek 1). Jedną z najważ-

niejszych grup procesów badanych w kontekście usuwania mikroplastików (MP) z środowisk wodnych jest ich degradacja z zastosowaniem środków chemicznych. Publikacje na ten temat stanowią znaczną część literatury poświęconej usuwaniu MP. Badania te koncentrują się na różnych metodach, które wykorzystują reakcje chemiczne do degradacji lub usuwania mikroplastików z różnych środowisk, a metody oparte na utlenianiu są szczególnie godne uwagi.

Utlenianie jest jednym z głównych mechanizmów chemicznych stosowanych do usuwania mikroplastików, w którym cząstki plastiku są rozkładane na mniejsze fragmenty przez silne środki utleniające. Metody utleniania obejmują różne podejścia, takie jak stosowanie związków chemicznych o właściwościach utleniających, katalizę, fotokatalizę oraz zaawansowane procesy utleniania (AOPs). AOPs obejmują kilka podgrup, z których główne to katalityczne reakcje Fentona, procesy fotokatalityczne, techniki oparte na ozonie oraz procesy utleniania elektrochemicznego (EOPs), które wykorzystują zjawiska elektrochemiczne do generowania silnych utleniaczy [26].

Techniki wykorzystujące silne utleniacze do usuwania mikroplastików (MP) z wody obejmują zastosowanie związków chemicznych, takich jak nadtlenek wodoru (H_2O_2) [27–30], nadmanganian potasu (KMnO_4) [31], jon nadsiarczanowy ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) [32] oraz ozon (O_3) [33,34]. Zastosowanie silnych środków utleniających jest często klasyfikowane w grupie zaawansowanych procesów utleniania (AOPs), ponieważ procesy te opierają się głównie na generowaniu wysoce reaktywnych rodników hydroksylowych ($\cdot\text{OH}$) z wymienionych związków chemicznych.

W kontekście usuwania mikroplastików (MP) z systemów wodnych, literatura naukowa często podkreśla zaawansowane procesy utleniania (AOPs), które wykorzystują ozon jako silny środek utleniający oraz prekursor do generowania rodników hydroksylowych (AOPs oparte na ozonie). Ostatnie badania szczególnie koncentrują się na katalitycznym ozonowaniu, które wykazało znacznie wyższą skuteczność w degradacji mikroplastików w porównaniu do konwencjonalnych technik ozonowania [35]. Jednak istotnym ograniczeniem związanym z zastosowaniem zawieszonych katalizatorów jest trudność w skutecznym oddzieleniu mikroplastików od cząstek katalizatora, co może utrudniać recykling katalizatora oraz komplikować jakościową analizę mikroplastików po obróbce.

Innym szeroko badanym zaawansowanym procesem utleniania (AOP) jest połączenie ozonowania z nadtlenkiem wodoru ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) [33,36–38]. Badania przeprowadzone przez Gomes de Aragão Belé i in. (2021) oceniły skuteczność ozonowania oraz synergistyczny efekt połączenia $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ w procesie degradacji oksydacyjnej mikroplastików. Wyniki wykazały znaczne zmiany w morfologii powierzchni mikroplastików po procesie utleniania. Ozonowanie prowadziło do zwiększenia liczby grup funkcyjnych na powierzchni MP, co potencjalnie mogło zwiększyć ich

biodegradowalność. Badania dodatkowo wykazały, że połączenie O_3/H_2O_2 wywołuje bardziej wyraźne modyfikacje struktury powierzchni mikroplastików, co skutkowało większą liczbą grup funkcyjnych i powstaniem bardziej reaktywnych powierzchni w porównaniu do konwencjonalnego ozonowania. Generowanie rodników hydroksylowych znacznie przyspieszało i wzmacniało proces degradacji, zwiększając tym samym zdolność sorpcyjną mikroplastików, co mogło ułatwić ich późniejsze usunięcie z wody za pomocą procesów sorpcji [33].

Podobne wnioski dotyczące procesu O_3/H_2O_2 sformułowali Amelia i in. (2021), którzy zaobserwowali znaczny wzrost indeksu karbonylowego (CI), co potwierdzało bardziej efektywną degradację mikroplastików [36]. Dodatkowe AOP oparte na ozonie, takie jak O_3/UV i jego zmodyfikowana wersja $O_3/UV/H_2O_2$, również zostały zidentyfikowane jako skuteczne strategie degradacji MP, jak donosi Seong (2021) [39].

Reakcja Fentona jest powszechnie stosowanym zaawansowanym procesem utleniania (AOP) w badaniach nad usuwaniem mikroplastików (MP). Przykładem jest badanie przeprowadzone przez Ortiza i in. (2022) [27], które skupiało się na degradacji mikroplastików pochodzących z pięciu typów polimerów (PET, PE, PVC, PP i EPS), uzyskanych poprzez kriogeniczne mielenie. Zastosowanie nadtlenu wodoru i soli żelaza jako katalizatora (odczynnik Fentona) umożliwiło znaczne zmniejszenie rozmiaru cząstek i częściową mineralizację, co zmniejszyło ich wpływ na środowisko [27].

Wielu badaczy stosowało klasyczną reakcję Fentona [28,40–42], jak również jej różne modyfikacje [30,40,41,43–45], konsekwentnie odnotowując satysfakcjonujące zmniejszenie masy badanych polimerów. Godnym uwagi wkładem w tej dziedzinie jest praca Hu i in., którzy badali reakcję Fentona wspomaganą termicznie [43]. System (hydro)termalno-Fentonowy zastosowany w ich badaniu osiągnął 95,9% redukcję masy mikroplastików w ciągu 16 godzin oraz 75,6% efektywność mineralizacji w ciągu 12 godzin, przewyższając wyniki raportowane w poprzednich badaniach. Autorzy przypisali wysoką skuteczność tej metody zaobserwowanemu mechanizmowi, który polegał na rozwijaniu i utlenianiu łańcuchów węglowych polimerów, co prowadziło do tworzenia grup karbonylowych oraz zmniejszenia krystaliczności MP. Technologia ta stanowi skuteczne podejście do usuwania mikroplastików z środowisk wodnych, oferując nowe spojrzenie na AOP.

Podobną skuteczność procesu (hydro)termalno-Fentonowego dla mikroplastików wykazali Singh i in. (2024) [45], którzy podkreślili wzmocniony mechanizm hydrolizy zaobserwowany w ich badaniu. Dodatkowo, ich badania podkreśliły, że efektywność tego procesu zależy od specyficznego rodzaju mikroplastiku [46].

Obiecujące wyniki wspomnianej wcześniej modyfikacji procesu Fentona są zgodne z moimi własnymi obserwacjami dotyczącymi oczyszczania ścieków z zastosowaniem tej metody. W moich wcześniejszych badaniach nad oczyszczaniem ścieków tekstylnych zaobserwowałem efekty synergiczne w zaawansowanych procesach utleniania (AOP). Synergie te były wynikiem połączonego działania elektrochemicznie generowanych koagulantów oraz siły utleniającej H_2O_2 lub ozonu wprowadzonego do systemu. Chemicznie i elektrochemicznie aktywowane reaktywne formy tlenu (ROS), wraz z innymi aktywnymi związkami, takimi jak elektrochemicznie aktywowany chlor, prowadziły do co najmniej 20% poprawy wydajności w porównaniu do efektów pojedynczych metod (ozonowania, klasycznej reakcji Fentona lub elektrokoagulacji stosowanych oddzielnie) [47] [48].

W pracy podjęłam próbę opracowania standaryzowanych materiałów imitujących mikroplastik występujący w środowisku ścieków. Skupiłam się także na przedstawieniu wstępnej analizy jakościowej i ilościowej mikroplastiku emitowanego do środowiska wodnego w procesach barwienia wyrobów z włókien poliestrowych. Podjęłam także badania nad opracowaniem elektrochemicznej metody usuwania mikroplastiku ze ścieków, co zostało przeprowadzone dla mieszanin modelowych – imitujących skład ścieków oraz dla rzeczywistych ścieków z procesu barwienia.

Artykuł ten ma na celu przedstawienie, w jaki sposób przemysł włókienniczy przyczynia się do emisji mikroplastiku, jakie są skutki tego zjawiska oraz jakie kroki mogą zostać podjęte, aby ograniczyć jego emisję do środowiska wodnego.

Warunki eksperymentu

Ścieki

Oczyszczaniu poddano ścieki zawierające zawiesinowe barwniki w postaci handlowej z grup: Serilene LS (Yorkshire), Foron S (Archroma) i Dianix S (DyStar). Ponadto ścieki zawierały dyspergator jako środek pomocniczy (produkt CHT). Odczyn pH wynosił 4.

Elektrokoagulacja

Eksperymenty usuwania mikroplastiku prowadzono z użyciem procesu elektrokoagulacji i elektro-Fentona w reaktorze okresowym z ciągłym mieszaniem. Temperaturę ustawiono na $23 \pm 1^\circ\text{C}$. Całkowita powierzchnia elektrod wynosiła 14 cm^2 . Przed każdym użyciem elektrody były czyszczone w 6% roztworze HCl , a następnie polerowane w celu usunięcia tlenków. Zastosowano prąd o natężeniu $0,14\text{ A}$ (gęstość prądu 10 mA/cm^2). Masa podanych jonów żelaza wynosiła $0,17\text{ g Fe}^{2+}$ (zgodnie z równaniem 1). W procesie elektro-Fenton zastosowano tożsame warunki prądowe i dodano $3,5\text{ g H}_2\text{O}_2$ (r.w. 30%).

$$m_{Fe} = k_{Fe} \cdot I \cdot t = \frac{M_{Fe} \cdot I \cdot t}{z_{Fe} \cdot F} \quad (1)$$

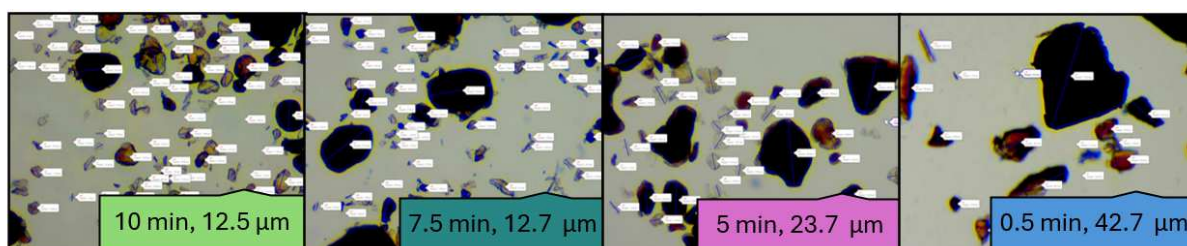
gdzie: m_{Fe} – masa wydzielonego żelaza (g), I – natężenie prądu elektrolizy (A), t – czas elektrolizy (s), k_{Fe} – stała elektrochemiczna ($k_{Fe} = \frac{M_{Fe}}{z_{Fe} \cdot F}$); M_{Fe} – masa molowa żelaza (g/mol), z_{Fe} – liczba ładunkowa żelaza, F – stała Faraday’a (C/mol).

Turbidymetria

Pomiar turbidymetryczny wykonano aparatem Turbiscan Classic firmy Flocculation. Polega on na ocenie stabilności układów dyspersyjnych (zawiesin, emulsji, pian) poprzez monitorowanie zmian w ich mętności (turbidności) w funkcji czasu. Aparat wykorzystuje technologię skanowania wielokątowego do badania zarówno rozpraszania światła, jak i jego transmisji przez próbkę, co pozwala na wykrycie zmian w strukturze układu dyspersyjnego. W badaniach wyznaczałam parametr delta BS % (delta Backscattering %), który odnosi się do procentowej zmiany intensywności światła rozproszonego wstecznie (backscattering) przez cząstki w próbce, w porównaniu do wartości początkowej lub referencyjnej. Jest to jeden z kluczowych parametrów używanych w analizie stabilności układów dyspersyjnych.

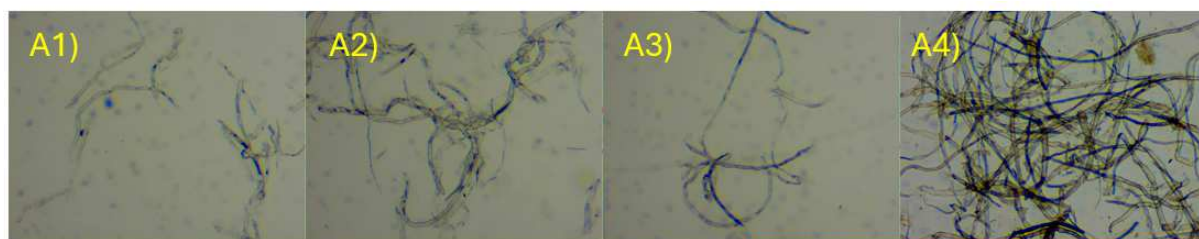
Omówienie wyników eksperymentu

W pierwszym etapie eksperymentu oceniłam najbardziej reprezentatywną wartość w rozkładzie wielkości cząstek (wartość modalną) przy użyciu modelu rozkładu Gaussa w funkcji czasu mielenia dla pierwotnego materiału PET w postaci granulek o średnicy 2 mm. Na Rysunku 2 pokażałam, że średnia wielkość cząstek zmniejszyła się z 43 μm do 12 μm wraz ze wzrostem czasu mechanicznego mielenia. Minimalny rozmiar cząstek osiągnięto po 7,5 minutach rozdrabniania, po czym nie zaobserwowano dalszego zmniejszenia rozmiaru, choć współczynnik rozkładu spadł, co wskazuje na wzrost jednolitości próbki. Badanie to wykazało, że możliwe jest uzyskanie jednorodnych próbek PET z granulatu PET. Niemniej jednak, dalsze badania są potrzebne, aby osiągnąć podobną jednolitość w próbkach przygotowanych z włókien.



Rysunek 2 Wyniki wstępnego badania dotyczącego przygotowania mikroplastików (MP) z granulatu PET – wpływ czasu mielenia na profil rozkładu wielkości cząstek (zdjęcie mikroskopowe).

W kolejnym etapie wstępnych badań nad mikroplastikami (MP) zbadalam rzeczywiste próbki ścieków pochodzących z przemysłowego barwienia dzianin poliestrowych (PET). Rysunek 3 przedstawia: (A1-A4) zdjęcia mikroskopowe oddzielonych włókien z 1 litra ścieków. Widoczne jest, że włókna są wyraźnie obecne w ściekach. Ich rozmiar wynosił poniżej 500 μm . Po zastosowaniu przybliżenia za pomocą rozkładu Gaussa zaobserwowałam dwa szczyty w kategoriach rozmiarowych 5-10 μm i 100-500 μm . Włókna w zakresie 100-500 μm prawdopodobnie pochodzą z mechanicznej degradacji struktury tekstylnej, podczas gdy mniejsze włókna (5-10 μm) są wynikiem wtórnego ścinania, co prowadzi do dużej liczby cząstek w tym przedziale rozmiarowym. Chociaż całkowita masa mikrowłókien w 1 litrze ścieków była stosunkowo niska, wynosząca około 3 mg, ich ilość była znaczna, przekraczająca 600 cząstek. Po uwzględnieniu liczby operacji w cyklu produkcyjnym (10 operacji na proces barwienia, w tym prania i płukania, każda kąpiel 4 m³), emisja włókien-mikroplastików na 1 tonę produktu tekstylnego szacowana jest na 0,6 kg. Jednak jest to wstępne oszacowanie i konieczne są dalsze badania w celu dokładniejszej oceny.

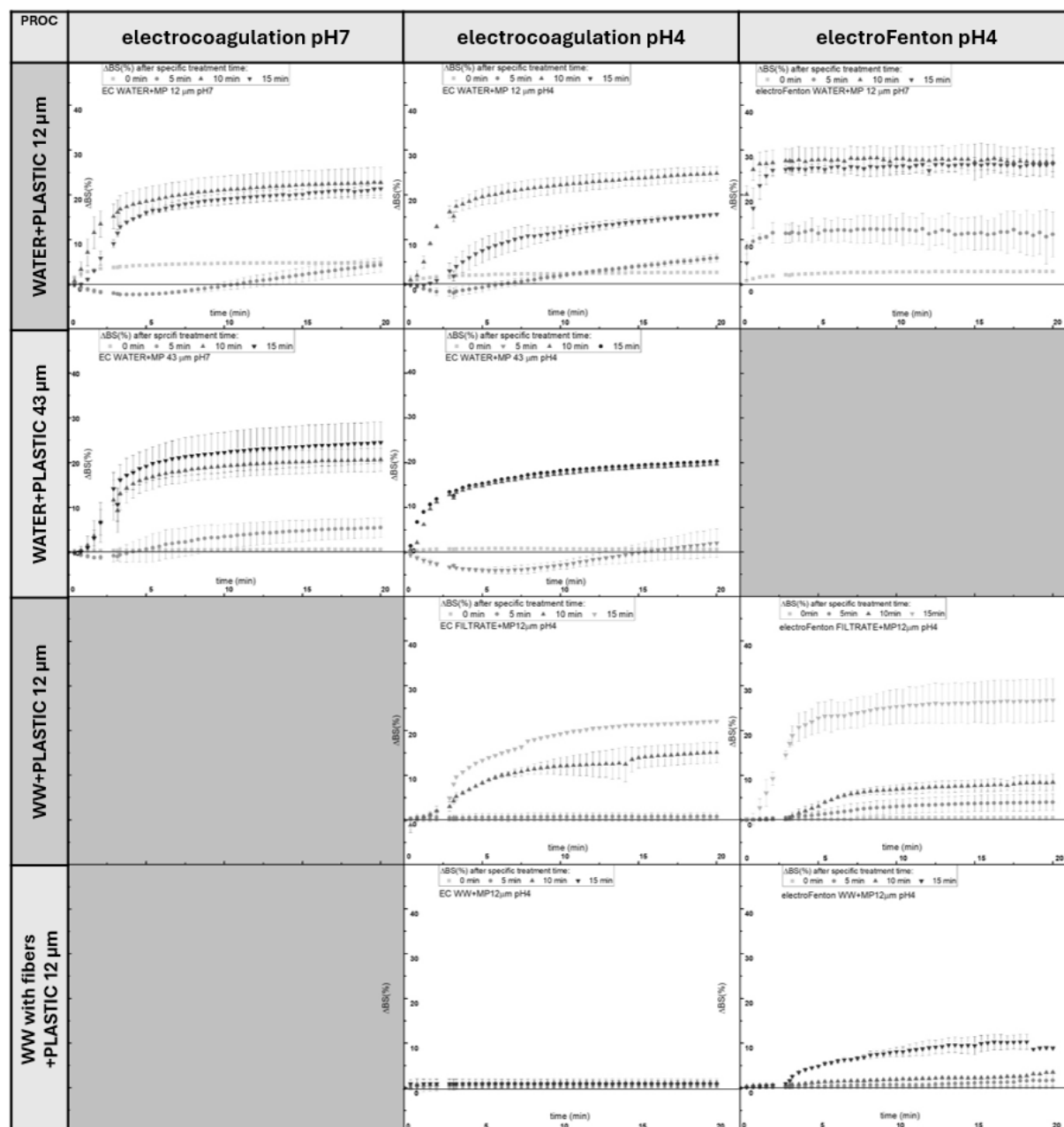


Rysunek 3. Wyniki wstępnego badania dotyczącego mikroplastików (MP) w rzeczywistych próbkach ścieków tekstylnych pochodzących z przemysłowego procesu barwienia materiałów PET.

W kolejnym etapie eksperymentu przeprowadziłam usuwanie mikroplastików (MP) z symulowanego roztworu wodnego, zawierającego mikroplastiki (rozdrabniane przez 7,5 min), oraz z rzeczywistych ścieków, wykorzystując metody elektrochemiczne. Jako kluczowy wskaźnik do oceny stabilności dyspersji koloidalnych, w szczególności zawiesin mikroplastików w wodzie i ściekach, zastosowałam parametr delta BS, oceniany za pomocą urządzenia Turbiscan. Parametr ΔBS (%) umożliwił ilościową analizę zmian zachodzących w badanych systemach dwufazowych, co dostarczyło cennych informacji na temat ewolucji próbek w czasie.

Na Rysunku 4 przedstawiam wyniki oczyszczania metodami elektrokoagulacji i elektro-Fentona, zastosowanych do mieszanin mikroplastików z wodą oraz rzeczywistych próbek ścieków. Początkowo zarówno mieszanina mikroplastików z wodą, jak i ścieki wykazywały wysoką stabilność zawiesin, przy wartościach ΔBS bliskich zeru. Jednak po procesie oczyszczania zaobserwowałam destabilizację i flokulację, co doprowadziło do separacji mikroplastików z fazy wodnej (ΔBS wzrosła do poziomu między 20% a 25% po 15 minutach trwania procesu). Proces utlenia-

nia metodą elektro-Fentona konsekwentnie wykazywał wyższą skuteczność w separacji mikroplastików. W przypadku rzeczywistych, nieprzefiltrowanych ścieków, jedynie proces elektro-Fentona przyniósł pozytywne rezultaty, osiągając Δ BS na poziomie 10% po 15 minutach, podczas gdy elektrokoagulacja nie wykazała żadnego efektu, utrzymując Δ BS na poziomie zerowym przez cały czas eksperymentu.



Rysunek 4. Wartości Δ BS % ocenione dla separacji faz między mikroplastikami a wodą przy użyciu metod elektrokoagulacji i elektro-Fentona dla symulowanych oraz rzeczywistych ścieków tekstylnych.

Podsumowanie

Badania dotyczące usuwania mikroplastików (MP) z symulowanych zawiesin wodnych oraz rzeczywistych ścieków tekstylnych wykazały, że procesy elektrokoagulacji i elektro-Fentona są skuteczne w eliminowaniu zanieczyszczeń z fazy ciekłej. Obie metody skutecznie destabilizowa-

ły zawieszone mikroplastiki, prowadząc do ich flokulacji i sedymentacji. Szczególnie proces elektro-Fentona wykazywał szybsze i bardziej efektywne usuwanie MP. Zwiększoną wydajność tego procesu można przypisać jego charakterowi jako zaawansowanego procesu utleniania (AOP), w którym synergia między elektrochemicznie generowanymi jonami Fe^{2+} a H_2O_2 prowadzi do powstawania reaktywnych form tlenu, w szczególności wysoce utleniających rodników hydroksylowych. Proces ten powoduje utlenianie powierzchni polimeru, zmieniając potencjał zeta i sprzyjając flokulacji poprzez przyciąganie flokulantów ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) i wspomaganie tworzenia się flokułów. Ponadto, mikroplastiki w badanych próbkach ulegały przyspieszonemu starzeniu z powodu utleniania metodą Fentona. Ten aspekt wymaga jednak dalszych badań i wykracza poza zakres obecnych wstępnych badań. Synergiczne działanie procesu elektro-Fentona, jako AOP, okazało się znacznie bardziej skuteczne w usuwaniu mikroplastików niż elektrokoagulacja, która nie wykorzystuje takich synergii. W związku z tym, multi-synergiczne metody oczyszczania, takie jak na przykład metody plazmowe, mają duży potencjał w walce z zanieczyszczeniem plastikiem i stanowią obiecujący obszar do dalszych badań.

Tabela 1. Wartości $\Delta\text{BS} \%$ przy użyciu metod elektrokoagulacji i elektro-Fentona po czasie 0 – 15 min. MSE – błąd wartości średniej

<i>Czas, min</i>	<i>Proces</i>			
	<i>EC (elektrokoagulacja)</i>		<i>EF (elektro-Fenton)</i>	
	<i>$\Delta\text{BS} \%$</i>	<i>MSE</i>	<i>$\Delta\text{BS} \%$</i>	<i>MSE</i>
	<i>Woda + MP, pH4</i>			
0	2.56	0.09	2.86	0.05
5	4.01	1.21	11.59	0.46
10	13.96	1.17	27.68	0.29
15	22.08	0.51	26.61	0.31
<i>Ścieki, pH 4</i>				
0	0.29	0.02	0.20	0.02
5	0.72	0.02	1.13	0.38
10	1.10	0.01	2.45	0.44
15	0.92	0.02	9.38	0.70

Podziękowanie

Badania zostały sfinansowane z funduszy Narodowego Centrum Badań i Rozwoju w ramach grantu LIDER13/0140/2022.

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] 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.
- [3] E.J. Carpenter, K.L.J. Smith, Plastics on the Sargasso Sea Surface, *Science* (80-.). 175 (1972) 1240–1241.
- [4] E.J. Carpenter, S.J. Anderson, G.R. Harvey, H.P. Miklas, B.B. Peck, Polystyrene Spherules in Coastal Waters, *Science* (80-.). 178 (1972) 750–753. doi:10.1126/science.178.4062.750.
- [5] R.C. Thompson, Y. Olsen, R.P. Mitchell, A. Davis, S.J. Rowland, A.W.G. John, D. McGonigle, A.E. Russell, Lost at Sea: Where Is All the Plastic?, *Science* (80-.). 304 (2004) 838.
- [6] 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.
- [7] M. Kosuth, S.A. Mason, E. V. Wattenberg, Anthropogenic contamination of tap water, beer, and sea salt, *PLoS One.* 13 (2018) 1–18. doi:10.1371/journal.pone.0194970.
- [8] J.R. Jambeck, R. Geyer, C. Wilcox, T.R. Siegler, M. Perryman, A. Andrady, R. Narayan, K.L. Law, Plastic waste inputs from land into the ocean, *Ciencia.* 347 (2015) 768–771. <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1260879%0Ahttps://www.sciencemag.org/lookup/doi/10.1126/science.1260352>.
- [9] A.L. Andrady, Microplastics in the marine environment, *Mar. Pollut. Bull.* 62 (2011) 1596–1605. doi:10.1016/j.marpolbul.2011.05.030.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] The impact of textile production and waste on the environment (infographic) | News | European Parliament, (n.d.). <https://www.europarl.europa.eu/news/en/headlines/society/20201208STO93327/the-impact-of-textile-production-and-waste-on-the-environment-infographic> (accessed April 4, 2022).
- [13] S. Islam, A Study on the Solutions of Environment Pollutions and Worker's Health Problems Caused by Textile Manufacturing Operations, *Biomed. J. Sci. Tech. Res.* 28 (2020). doi:10.26717/bjstr.2020.28.004692.
- [14] K.L. Law, Plastics in the Marine Environment, *Ann. Rev. Mar. Sci.* 9 (2017) 205–229. doi:10.1146/annurev-marine-010816-060409.
- [15] J. Li, A.L. Lusher, J.M. Rotchell, S. Deudero, A. Turra, I.L.N. Bråte, C. Sun, M. Shahadat Hossain, Q. Li, P. Kolandhasamy, H. Shi, Using mussel as a global bioindicator of coastal microplastic pollution, *Environ. Pollut.* 244 (2019) 522–533. doi:10.1016/j.envpol.2018.10.032.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] S. Allen, D. Allen, V.R. Phoenix, G. Le Roux, P. Durántez Jiménez, A. Simonneau, S. Binet, D. Galop, Atmospheric transport and deposition of microplastics in a remote

- mountain catchment, *Nat. Geosci.* 12 (2019) 339–344. doi:10.1038/s41561-019-0335-5.
- [19] 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.
- [20] European Commission, COMMISSION REGULATION (EU) 2023/2055 of 25 September 2023 amending Annex XVII to Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) as regards, *Off. J. Eur. Union. L* (2023) 67–88. <https://echa.europa.eu/documents/10162/b56c6c7e-02fb-68a4-da69-0bcbcd504212b>.
- [21] L. Lebreton, B. Slat, F. Ferrari, B. Sainte-Rose, J. Aitken, R. Marthouse, S. Hajbane, S. Cunsolo, A. Schwarz, A. Levivier, K. Noble, P. Debeljak, H. Maral, R. Schoeneich-Argent, R. Brambini, J. Reisser, Evidence that the Great Pacific Garbage Patch is rapidly accumulating plastic, *Sci. Rep.* 8 (2018) 1–15. doi:10.1038/s41598-018-22939-w.
- [22] M. Lares, M.C. Ncibi, M. Sillanpää, M. Sillanpää, Occurrence, identification and removal of microplastic particles and fibers in conventional activated sludge process and advanced MBR technology, *Water Res.* 133 (2018) 236–246. doi:10.1016/j.watres.2018.01.049.
- [23] B. Ma, W. Xue, C. Hu, H. Liu, J. Qu, L. Li, Characteristics of microplastic removal via coagulation and ultrafiltration during drinking water treatment, *Chem. Eng. J.* 359 (2019) 159–167. doi:10.1016/j.cej.2018.11.155.
- [24] S. Ziajahromi, P.A. Neale, L. Rintoul, F.D.L. Leusch, Wastewater treatment plants as a pathway for microplastics: Development of a new approach to sample wastewater-based microplastics, *Water Res.* 112 (2017) 93–99. doi:10.1016/j.watres.2017.01.042.
- [25] Y. Tang, S. Zhang, Y. Su, D. Wu, Y. Zhao, B. Xie, Removal of microplastics from aqueous solutions by magnetic carbon nanotubes, *Chem. Eng. J.* 406 (2021). doi:10.1016/j.cej.2020.126804.
- [26] N. de O. Dos Santos, R. Busquets, L.C. Campos, Insights into the removal of microplastics and microfibres by Advanced Oxidation Processes, *Sci. Total Environ.* 861 (2023) 160665. doi:10.1016/j.scitotenv.2022.160665.
- [27] D. Ortiz, M. Munoz, J. Nieto-Sandoval, C. Romera-Castillo, Z.M. de Pedro, J.A. Casas, Insights into the degradation of microplastics by Fenton oxidation: From surface modification to mineralization, *Chemosphere.* 309 (2022) 136809. doi:10.1016/j.chemosphere.2022.136809.
- [28] M. Lang, X. Yu, J. Liu, T. Xia, T. Wang, H. Jia, X. Guo, Fenton aging significantly affects the heavy metal adsorption capacity of polystyrene microplastics, *Sci. Total Environ.* 722 (2020) 137762. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.137762.
- [29] T. Easton, V. Koutsos, E. Chatzisyneon, Removal of polyester fibre microplastics from wastewater using a UV/H₂O₂ oxidation process, *J. Environ. Chem. Eng.* 11 (2023) 109057. doi:10.1016/j.jece.2022.109057.
- [30] M. Adeel, V. Granata, G. Carapella, L. Rizzo, Effect of microplastics on urban wastewater disinfection and impact on effluent reuse: Sunlight/H₂O₂ vs solar photo-Fenton at neutral pH, *J. Hazard. Mater.* 465 (2024) 133102. doi:10.1016/j.jhazmat.2023.133102.
- [31] Y. Chen, R. Liu, X. Wu, Y. Liu, J. Fu, H. Ou, Surface characteristic and sinking behavior modifications of microplastics during potassium permanganate pre-oxidation, *J. Hazard. Mater.* 422 (2022) 126855. doi:10.1016/j.jhazmat.2021.126855.
- [32] I.A. Ricardo, E.A. Alberto, A.H. Silva Júnior, D.L.P. Macuvele, N. Padoin, C. Soares, H. Gracher Riella, M.C.V.M. Starling, A.G. Trovó, A critical review on microplastics, interaction with organic and inorganic pollutants, impacts and effectiveness of advanced oxidation processes applied for their removal from aqueous matrices, *Chem. Eng. J.* 424 (2021). doi:10.1016/j.cej.2021.130282.
- [33] T. Gomes de Aragão Belé, T. F. Neves, J. Cristale, P. Prediger, M. Constapel, R. F. Dantas, Oxidation of microplastics by O₃ and O₃/H₂O₂: Surface modification and adsorption capacity, *J. Water Process Eng.* 41 (2021). doi:10.1016/j.jwpe.2021.102072.
- [34] R. Zafar, S.Y. Park, C.G. Kim, Surface modification of polyethylene microplastic particles

- during the aqueous-phase ozonation process, *Environ. Eng. Res.* 26 (2021) 0–2. doi:10.4491/eer.2020.412.
- [35] J. Hu, J. Hu, Mineralization characteristics and behavior of polyethylene microplastics through ozone-based treatment, *Chemosphere.* 349 (2024) 140839. doi:10.1016/j.chemosphere.2023.140839.
- [36] D. Amelia, E. Fathul Karamah, M. Mahardika, E. Syafri, S. Mavinkere Rangappa, S. Siengchin, M. Asrofi, Effect of advanced oxidation process for chemical structure changes of polyethylene microplastics, *Mater. Today Proc.* 52 (2021) 2501–2504. doi:10.1016/j.matpr.2021.10.438.
- [37] J. Hu, F.Y. Lim, J. Hu, Ozonation facilitates the aging and mineralization of polyethylene microplastics from water: Behavior, mechanisms, and pathways, *Sci. Total Environ.* 866 (2023) 161290. doi:10.1016/j.scitotenv.2022.161290.
- [38] T. Gomes de Aragão Belé, Evaluation of the adsorption potential of microplastics after O₃ and O₃ / H₂ O₂ oxidation treatments Avaliação do potencial de adsorção de microplásticos após tratamentos Faculdade de Tecnologia Evalu, 2020.
- [39] J. Seong, Oxidation behaviors of microplastics in water during UV photolysis and ozonation UV 조사 및 오존 처리 중, 2021.
- [40] M.M. Maw, N. Boontanon, S. Fujii, S.K. Boontanon, Rapid and efficient removal of organic matter from sewage sludge for extraction of microplastics, *Sci. Total Environ.* 853 (2022) 158642. doi:10.1016/j.scitotenv.2022.158642.
- [41] K. Bule Možar, M. Miloloža, V. Martinjak, F. Radovanović-Perić, A. Bafti, M. Ujević Bošnjak, M. Markić, T. Bolanča, M. Cvetnić, D. Kučić Grgić, Š. Ukić, Evaluation of Fenton, Photo-Fenton and Fenton-like Processes in Degradation of PE, PP, and PVC Microplastics, *Water (Switzerland).* 16 (2024). doi:10.3390/w16050673.
- [42] M. Kovačić, A. Tomić, S. Tonković, A. Pulitika, J. Papac Zjačić, Z. Katančić, B. Genorio, H. Kušić, A. Lončarić Božić, Pristine and UV-Weathered PET Microplastics as Water Contaminants: Appraising the Potential of the Fenton Process for Effective Remediation, *Processes.* 12 (2024). doi:10.3390/pr12040844.
- [43] K. Hu, P. Zhou, Y. Yang, T. Hall, G. Nie, Y. Yao, X. Duan, S. Wang, Degradation of Microplastics by a Thermal Fenton Reaction, *ACS ES T Eng.* 2 (2022) 110–120. doi:10.1021/acsestengg.1c00323.
- [44] V. Piazza, A. Uheida, C. Gambardella, F. Garaventa, M. Faimali, J. Dutta, Ecosafety Screening of Photo-Fenton Process for the Degradation of Microplastics in Water, *Front. Mar. Sci.* 8 (2022) 1–15. doi:10.3389/fmars.2021.791431.
- [45] Z. Xue, X. Yu, X. Ke, J. Zhao, A novel route for microplastic mineralization: visible-light-driven heterogeneous photocatalysis and photothermal Fenton-like reaction, *Environ. Sci. Nano.* (2023) 113–122. doi:10.1039/d3en00642e.
- [46] V. Singh, S.Y. Park, C.G. Kim, Hybrid Oxidation of Microplastics with Fenton and Hydrothermal Reactions, *ACS ES T Water.* 4 (2024) 1688–1700. doi:10.1021/acsestwater.3c00742.
- [47] L. Bilińska, K. Blus, M. Gmurek, S. Ledakowicz, Coupling of electrocoagulation and ozone treatment for textile wastewater reuse, *Chem. Eng. J.* 358 (2019) 992–1001. doi:10.1016/j.cej.2018.10.093.
- [48] L. Bilińska, K. Blus, M. Foszpańczyk, M. Gmurek, S. Ledakowicz, Catalytic ozonation of textile wastewater as a polishing step after industrial scale electrocoagulation, *J. Environ. Manage.* 265 (2020) 110502. doi:10.1016/j.jenvman.2020.110502.

Możliwości poprawy właściwości barierowych wyrobów włókienniczych przed promieniowaniem UV

Possibilities to improve the barrier properties of textile products against UV radiation

Joanna Lewartowska, Waldemar Machnowski, Joanna Olczyk, Marcin Kudzin, Anetta Walawska*

Łukasiewicz - Łódzki Instytut Technologiczny, Centrum Gospodarki o Obiegu Zamkniętym

**Politechnika Łódzka, Wydział Technologii Materiałowych i Wzornictwa Tekstyliów*

Streszczenie

Wzrost intensywności promieniowania ultrafioletowego (UV) w świetle słonecznym, spowodowany zużyciem warstwy ozonowej, stanowi zagrożenie dla ekosystemów i zdrowia ludzi. Nadmierna ekspozycja na światło słoneczne wywiera szkodliwy wpływ na zdrowie powodując przedwczesne starzenie skóry, choroby oczu, osłabienie układu odpornościowego, a przede wszystkim jest głównym czynnikiem ryzyka nowotworów skóry.

Tekstylia mogą zapewnić prostą i skuteczną ochronę przed promieniowaniem UV. Jednak nie wszystkie będące w obrocie handlowym tkaniny, przeznaczone na odzież letnią, oferują wystarczającą ochronę. Parametrem wyrażającym zdolność ochronną wyrobu tekstylnego przed słonecznym promieniowaniem UV jest współczynnik UPF (Ultraviolet Protection Factor). Wykazano, że wartość UPF tekstyliów zależy od struktury geometrycznej tkaniny, rodzaju włókien, składu chemicznego i stężenia barwników w materiale tekstylnym. W pracy omówiono sposoby nadawania materiałom włókienniczym zwiększonej barierowości w stosunku do promieniowania UV poprzez zastosowanie absorberów UV – chemicznych, o strukturze zbliżonej do struktury barwników lub fizycznych, otrzymanych na bazie tlenków metali. Przedstawiono metody badania zdolności ochronnej tekstyliów przed promieniowaniem UV emitowanym ze źródeł sztucznych, występującym na wielu stanowiskach pracy. Omówiono także kryteria, dotyczące oceny właściwości materiałów włókienniczych przeznaczonych na odzież chroniącą przed promieniowaniem UV oraz wyroby osłonowe.

Abstract

Increase of ultraviolet (UV) radiation in sunlight, due to stratospheric ozone depletion, is an environmental threat to ecosystems and the health of people. Excessive exposure to sunlight has harmful effects on humans, such as premature photoaging, eye diseases, suppression of the immune system, and above all, it is a major risk of skin cancer.

Textiles can provide simple and effective protection against UV radiation; however not all commercially available summer clothing fabrics offer sufficient protection. The parameter expressing the protective ability against solar UV radiation is the Ultraviolet Protection Factor (UPF). It has been shown that the UPF value of textiles depends on the geometric structure of fabric, type of fibers, as well as the chemical constitutions and the concentration of dyes in textile material. In this paper, the methods of imparting increased barrier properties to textile materials in relation to UV radiation by using UV absorbers – chemical, with a structure similar to that of dyes or physical, obtained on the basis of metal oxides, have been discussed. The methods for testing the protective capacity of textiles against UV radiation emitted from artificial sources, occurring at many workplaces have been shown. The criteria for assessing the properties of textile materials intended for UV protective clothing and covers have been discussed.

1. Wprowadzenie

Promieniowanie elektromagnetyczne emitowane przez Słońce zapewnia naszej planecie ciepło i światło; jest więc niezbędne do istnienia życia na Ziemi. Skład widmowy promieniowania słonecznego docierającego w danym miejscu i czasie do powierzchni Ziemi zależy od stanu atmosfery ziemskiej (m.in. rodzaju i stopnia zanieczyszczeń, stężenia ozonu w warstwie stratosfery), a także od okresu cyklu aktywności słonecznej [1,2]. Zmienna aktywność Słońca przejawia się fluktuacją poziomu emitowanego przez tę gwiazdę promieniowania w różnych fazach około 11-letniego cyklu. Atmosferę ziemską – powłokę gazową o ponad stukilometrowej grubości – tworzą dwa podstawowe składniki: azot (~78%) i tlen (~21%). Ponadto w otaczającej Ziemię atmosferze występują także argon, dwutlenek węgla, para wodna, metan, podtlenek azotu i ozon [3,4].

Stężenie pary wodnej, dwutlenku węgla, metanu, podtlenku azotu (tzw. gazów cieplarnianych) kształtuje warunki termiczne na naszej Planecie, natomiast stężenie ozonu (alotropowej odmiany tlenu o trójatomowej cząsteczce) występującego głównie w ozonosferze, na wysokości 15–40 km nad Ziemią, decyduje o zakresie widmowym i natężeniu promieniowania ultrafioletowego (UV) docierającego do powierzchni Ziemi. Prowadzone od wielu lat badania zawartości ozonu w atmosferze wykazały, że w latach 70-tych XX w. zapoczątkowany został okres stopniowego zmniejszania, w skali globalnej, stężenia ozonu w warstwie stratosfery [3,5].

Bezpośrednim skutkiem zmniejszenia zawartości ozonu w stratosferze jest osłabienie naturalnej zdolności atmosfery do ochrony powierzchni Ziemi przed nadmierną intensywnością docierającego do niej promieniowania UV obecnego w widmie promieniowania słonecznego. Sytuacja ta stwarza poważne zagrożenia dla ekosystemu Ziemi i zdrowia ludzi. Narażanie na nadmierne dawki promieniowania UV wywołuje u człowieka negatywne skutki zdrowotne, takie jak: oparzenia słoneczne, przedwczesne starzenie skóry, choroby oczu, upośledzenie funkcji układu immunologicznego; jest też głównym czynnikiem ryzyka wystąpienia groźnych nowotworów skóry [3,4].

Aby minimalizować skutki tych zagrożeń, w wielu krajach realizowane są specjalne programy społeczne i kampanie edukacyjno-informacyjne, kierowane głównie do dzieci, mające na celu kształtowanie i promowanie bezpiecznych wzorców „korzystania ze słońca”, szczególnie w okresie letnim. Zalecenia wskazywane przez dermatologów, okulistów, biologów, meteorologów dotyczą ograniczenia czasu przebywania w miejscach silnie nasłonecznionych, korzystania z prognoz poziomu promieniowania UV, stosowania kremów ochronnych, okularów, parasoli, nakryć głowy, a także odpowiedniej odzieży.

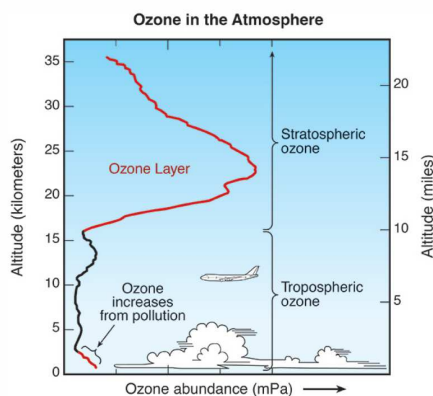
Odzież, a także wykonane z wyrobów tekstylnych różne „osłony przeciwsłoneczne” – wszelkiego typu parasole, namioty, a także rolety, markizy – uznaje się powszechnie za proste

i niejako oczywiste środki ochrony przed nadmierną ekspozycją na promieniowanie UV obecne w widmie promieniowania słonecznego. Należy jednak zaznaczyć, że nie wszystkie wyroby włókiennicze stanowią dostatecznie skuteczną barierę dla promieniowania UV. Niektóre spośród nich osłabiają natężenie przenikającego przez nie promieniowania jedynie o 60-70%, co oznacza, że 30-40% promieniowania UV padającego na dany materiał tekstylny przenika przezeń i oddziałuje bezpośrednio na skórę użytkownika.

W referacie dokonano analizy czynników warunkujących wysoką barierowość wyrobów włókienniczych w stosunku do promieniowania UV, przedstawiono metody podwyższania tej barierowości oraz omówiono metody badania i kryteria oceny tego parametru, który dla wielu asortymentów wyrobów włókienniczych jest istotnym wyznacznikiem jakości.

2. Promieniowanie UV docierające do powierzchni Ziemi a stan warstwy ozonowej

O zakresie widmowym i natężeniu docierającego do powierzchni Ziemi promieniowania słonecznego decydują zjawiska pochłaniania, odbicia i rozpraszania zachodzące podczas propagacji tego promieniowania przez atmosferę ziemską. Stąd też stan atmosfery, a więc obecność zanieczyszczeń (naturalnych i powodowanych działalnością człowieka) oraz stężenia tworzących ją gazów wpływają na charakterystykę widmową i intensywność oddziałującego na nas promieniowania słonecznego. Charakterystyka widmowa docierającego do powierzchni Ziemi promieniowania UV w decydującym stopniu zależy od stężenia ozonu w dolnej warstwie stratosfery określanej mianem *ozonosfera* lub *warstwa ozonowa* [3,5]. Jest to powłoka, w której znajduje się około 90% całkowitej ilości ozonu atmosferycznego, występująca na wysokości od 15 do 40 km nad poziomem morza. Zawartość ozonu w atmosferze, w różnych odległościach od powierzchni Ziemi przedstawia wykres (Rys.1).



Rys.1. Zawartość ozonu w atmosferze w funkcji odległości od powierzchni Ziemi

źródło: www.copernicus.eu/pl/node/3232

Od początku lat 70-tych XX w. obserwowane jest w skali globalnej zmniejszanie stężenia ozonu, co skutkuje – jak już wcześniej wspomniano – zwiększoną, intensywnością promienio-

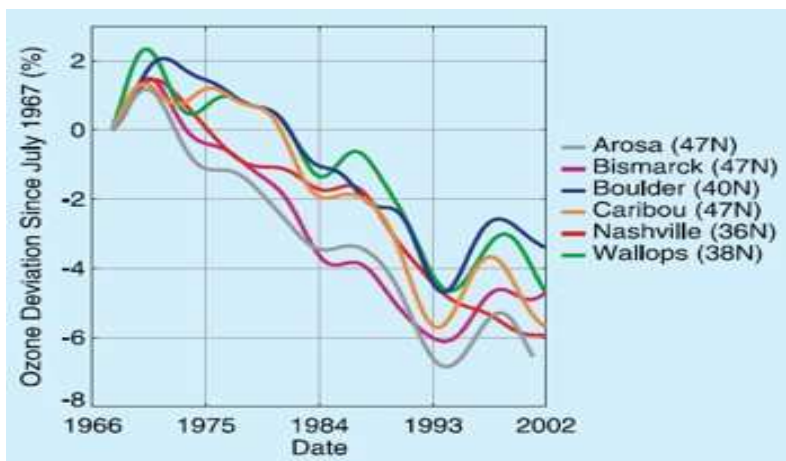
wania UV docierającego do Ziemi. Uważa się, że przyczynami zmniejszania stężenia ozonu stratosferycznego były zarówno czynniki antropogeniczne, powodowane w ostatnim 50-leciu intensywną działalnością gospodarczą człowieka, jak i czynniki naturalne, m.in. erupcje wulkanów, wielkie pożary lasów [6]. Zaobserwowano także okresowe zmniejszenia stężenia ozonu w atmosferze w okresach dużej aktywności słonecznej [4].

Do zubożenia *warstwy ozonowej* w sposób szczególny przyczyniła się masowa produkcja wodorochlorofluorowęglowodorów (*ang.* hydrochlorofluorocarbons – HCFC), określanych często mianem *freonów*. Te nietoksyczne i niepalne związki chemiczne przez kilkadziesiąt lat (głównie w okresie od roku 1960 do roku 1985) były powszechnie stosowane w wielu krajach do produkcji aerozoli, pianek polimerowych (jako porofory), a także jako czynniki chłodnicze w lodówkach, dużych systemach klimatyzacyjnych w budynkach, a także układach klimatyzacji w samochodach [3,5]. Niektóre spośród tych związków wykorzystywane były również jako środki gaśnicze do produkcji bardzo skutecznych gaśnic halonowych. W skali świata, każdego roku, setki tysięcy ton *freonów* przedostawało się do atmosfery, gromadząc się w tej warstwie stratosfery, w której występuje największa zawartość ozonu .

W 1974 roku dwaj chemicy pracujący w University of California, Sherwood Rowland i Mario Molina, opublikowali w piśmie *Nature* rezultaty swoich badań, z których wynikało, że cząsteczki *freonów*, w wyniku fotokatalitycznego rozpadu pod wpływem promieniowania UV, stają się źródłem atomowego chloru lub bromu, które powodują niszczenie cząsteczek ozonu. Publikacja Rowlanda i Moliny wywołała wśród osób zajmujących się ochroną środowiska, a także w gremiach przemysłowców i polityków uzasadniony niepokój, który – na szczęście – przerodził się w determinację do działania i doprowadził do podjęcia wielu inicjatyw, porozumień i zobowiązań, m.in. Konwencji Wiedeńskiej (1985r.) i Protokołu Montrealskiego (1987r.). Te międzynarodowe porozumienia obejmowały konkretne zobowiązania dotyczące zmniejszania produkcji i stosowania wodorochlorofluorowęglowodorów w perspektywie najbliższych lat, tak aby ograniczyć do absolutnego minimum możliwość przedostawania się tych związków do atmosfery. O randze zagadnienia ochrony warstwy ozonowej świadczy fakt, że za zbadanie mechanizmu rozpadu cząsteczek ozonu, powodowanego obecnością wodorochlorofluorowęglowodorów w stratosferze, S. Rowland i M. Molina uzyskali w 1995 r. nagrodę Nobla w dziedzinie chemii.

Sukcesywne ograniczanie stosowania *freonów*, podejmowane solidarnie w wielu krajach od połowie lat 80-tych, nie mogło oczywiście w krótkim czasie zahamować zmniejszania stężenia ozonu stratosferycznego, gdyż setki tysięcy ton tych związków znajdowały się wciąż w atmosferze powodując degradację cząsteczek ozonu. Potwierdza to wykres (Rys.2) przedstawiający zmiany stężenia ozonu w latach 1970-2002, określone na podstawie pomiarów w kilku sta-

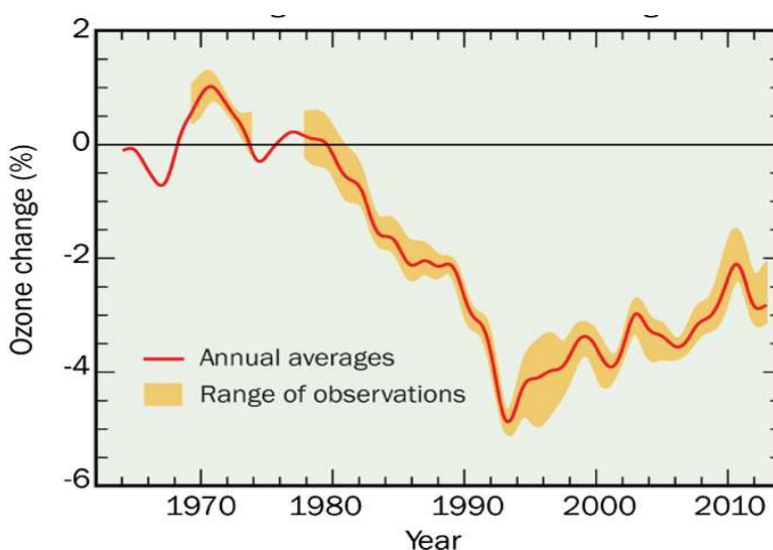
cjach meteorologicznych na obszarze pomiędzy 36° i 47° szerokości geograficznej północnej. Zahamowanie spadku stężenia ozonu w skali globalnej nastąpiło dopiero w 1994 r., po niemal dziesięciu latach istotnych ograniczeń masowego stosowania *freonów* (Rys.3). W kolejnych latach, można było obserwować powolną tendencję wzrostową tego stężenia.



Rys.2. Zmniejszenie stężenia ozonu stratosferycznego w latach 1970–2002

źródło: www.epa.gov

Z przebiegu krzywej na wykresie (Rys.3) można wnioskować, że powrót do stanu z roku 1970, tzn. osiągnięcie naturalnej pierwotnej zawartości ozonu w warstwie stratosfery, będzie procesem długotrwałym. Przewiduje się, że całkowite odbudowanie *warstwy ozonowej* nastąpi nie wcześniej niż w latach 2055–2060, pod warunkiem konsekwentnego przestrzegania rygorystycznych wymogów dotyczących zarówno ograniczania stosowania *freonów*, jak i zapobiegania ich emisji do atmosfery [3,4].

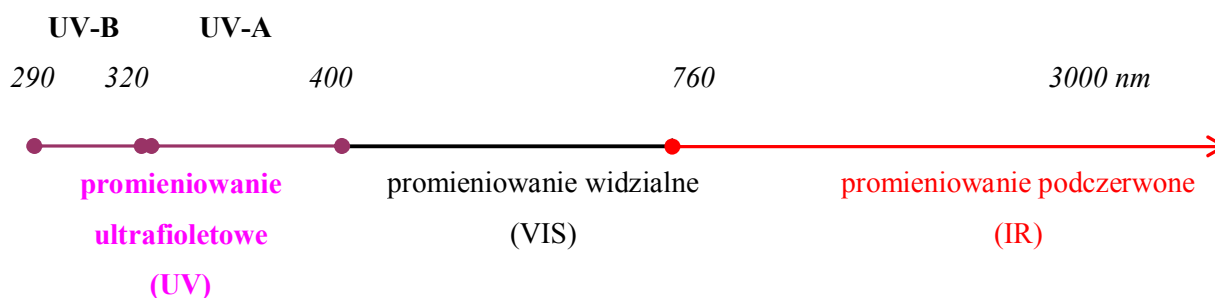


Rys.3. Zmiany stężenia ozonu stratosferycznego w skali globalnej w latach 1965 - 2014

źródło: www.epa.gov

3. Wpływ promieniowania UV na zdrowie człowieka

Promieniowanie ultrafioletowe (UV) to jedna z trzech podstawowych, oprócz promieniowania widzialnego i podczerwieni, części widma promieniowania słonecznego docierającego do powierzchni Ziemi (Rys.4).



Rys.4. Zakres widmowy promieniowania słonecznego na powierzchni Ziemi

W widmie promieniowania UV wyróżnia się trzy główne zakresy promieniowania o istotnie zróżnicowanych efektach oddziaływania biologicznego na organizmy żywe. Są to:

- UV-A o długości fali 320 do 400 nm (energia 3,1–3,9 eV),
- UV-B o długości fali 290 do 320 nm (energia 3,9–4,4 eV),
- UV-C o długości fali 100 do 290 nm (energia 4,4–12,4 eV).

Ostatni z wymienionych zakresów promieniowania, UV-C, nie został podany na Rys.4, gdyż nie jest on obecny w widmie promieniowania słonecznego docierającego do powierzchni Ziemi. UV-C jest natomiast wytwarzane przez różne sztuczne źródła promieniowania UV, może więc występować w wielu miejscach, np. na niektórych stanowiskach pracy. Dlatego też oddziaływanie promieniowania UV-C na zdrowie nie może być pomijane.

Promieniowanie UV-A [7,8]: wykazuje dużą zdolność do penetracji przez naskórek – do skóry właściwej przenika ponad 50% promieniowania padającego na skórę; powoduje tworzenie melaniny, co przejawia się powstawaniem opalenizny, nie daje natomiast reakcji obronnej skóry w postaci rumienia. Uszkadza włókna kolagenowe, niszczy witaminę A, przyczyniając się w ten sposób do przedwczesnego starzenia się skóry. Może powodować uszkodzenia DNA, prowadzące do chorób nowotworowych skóry. Wpływa natomiast korzystnie na przebieg leczenia takich chorób jak np. stwardnienie rozsiane, reumatoidalne zapalenie stawów, cukrzycę typu 1.

Promieniowanie UV-B [3,8]: w dużym stopniu pochłaniane jest przez naskórek, tylko 15–20% tego promieniowania dociera do skóry właściwej; ma bardzo silne właściwości rumieniotwórcze, powoduje oparzenia słoneczne; jest uznawane za główną przyczynę chorób nowotworowych skóry oraz chorób oczu (katarakta, jaskra). Powoduje uszkodzenia DNA, bezpośrednio na poziomie molekularnym, ale jednocześnie inicjuje w skórze proces syntezy witaminy D, pełniącej

kluczową rolę w funkcjonowaniu organizmu człowieka, której niedobór jest powodem wielu uciążliwych dolegliwości i groźnych chorób.

Promieniowanie UV-C [5]: w otaczającym nas środowisku promieniowanie to może pochodzić jedynie ze źródeł sztucznych, gdyż – jako część naturalnego promieniowania słonecznego – pochłaniane jest w całości przez atmosferę ziemską. Ten wysokoenergetyczny zakres promieniowania UV jest szczególnie niebezpieczny – wykazuje, w nasilonym stopniu, wszystkie szkodliwe oddziaływania charakterystyczne dla promieniowania UV-A i UV-B.

Emitowane przez Słońce promieniowanie w zakresie UV-C oraz krótkofalowa część promieniowania UV-B przenikając przez atmosferę ziemską pochłaniane są praktycznie w całości. Pozostała, długofalowa część promieniowania UV-B podczas propagacji przez *warstwę ozonową* ulega znacznemu, około 10-krotnemu osłabieniu, natomiast dla promieniowania UV-A atmosfera stanowi wyraźnie mniejszą przeszkodę – ze Słońca do powierzchni Ziemi dociera około 95% tego promieniowania [5,9]. Można zatem stwierdzić, że opisany wcześniej (w punkcie 2) wpływ stężenia ozonu w warstwie stratosfery na charakterystykę widmową promieniowania UV docierającego do powierzchni Ziemi przejawia się największymi zmianami natężenia promieniowania w stosunkowo wąskim spektrum, tj. w zakresie 300–320 nm. Spowodowana zubożeniem warstwy ozonowej, zwiększona intensywność tej części widma promieniowania słonecznego wzmacnia więc jego potencjalnie szkodliwe oddziaływania na organizm człowieka.

Za niekorzystne, zagrażające zdrowiu następstwa nadmiernej ekspozycji na promieniowanie UV, powszechnie uznaje się [3,5,7]:

- zwiększone ryzyko wystąpienia raka skóry, również najgroźniejszej jego postaci, tj. czerniaka złośliwego (*melanoma maligna*),
- choroby oczu (*jaskra, katarakta*),
- przyspieszone starzenie skóry (ang. *photoaging*),
- zakłócenia funkcji systemu immunologicznego organizmu.

Naturalne czynniki chroniące skórę przed szkodliwym działaniem promieniowania UV zawartego w widmie promieniowania słonecznego, a także sztucznego ultrafioletu, to warstwa zrogowaciałego naskórka wraz z zawartą w nim substancją barwną *melaniną*, nadającą skórze konstytucjonalne zabarwienie [5,7]. W normalnych warunkach skóra stanowi skuteczną osłonę przed promieniowaniem UV dla wszystkich wewnętrznych tkanek i narządów. Jeśli skóra poddana jest ekspozycji na promieniowanie słoneczne o zwiększonej intensywności ultrafioletu, te naturalne mechanizmy ochrony stają się nieefektywne; wówczas – nawet po stosunkowo niedługim przebywaniu w miejscu silnie nasłonecznionym – pojawić się mogą skutki doraźne (rumień, oparzenie słoneczne). Jeśli skóra poddawana będzie wielokrotnie promieniowaniu słonecznemu o zawyżonej obecności ultrafioletu, mogą wystąpić skutki odległe związane z uszkodzeniem skór-

ry na poziomie molekularnym, takie jak przedwczesne starzenie się skóry i zmiany nowotworowe [7,9].

Czerniak jest nowotworem, który charakteryzuje się największą dynamiką wzrostu liczby zachorowań, szczególnie u osób rasy białej. W Polsce w latach 1980-2010 liczba zachorowań na ten najbardziej złośliwy nowotwór skóry zwiększyła się trzykrotnie. Częstość występowania nowych przypadków czerniaka w Europie i USA szacuje się obecnie na ok. 20-30/100 000 mieszkańców, znacznie wyższą, wynoszącą aż 50-60/100 000 liczbę zachorowań odnotowuje się w Australii [10]. W Polsce w ostatnich latach zachorowalność na czerniaka wynosi ponad 3500 przypadków w skali roku, a liczba zgonów z powodu tego nowotworu to około 1400 osób rocznie [11].

Poważnym czynnikiem ryzyka wystąpienia chorób nowotworowych skóry jest korzystanie z solariów. Z wieloletnich badań i obserwacji dermatologów wynika, że częste i długotrwałe oddziaływanie na skórę promieniowania UV-A i UV-B emitowanego przez lampy w urządzeniach do opalania może zwiększać ryzyko zachorowania nawet trzykrotnie. Lekarze podkreślają, że korzystanie z solariów w celu zwiększenia syntezy witaminy D w organizmie nie jest konieczne, ani zalecane; ten sam efekt można uzyskać stosując inne, bezpieczne metody [12]. W przypadku niektórych chorób m.in. łuszczycy, atopowego zapalenia skóry, nerwicy, może być stosowana terapia wykorzystująca sztuczne promieniowanie UV, jednak proces leczenia należy prowadzić pod ścisłym nadzorem medycznym [8,9].

Na wszystkie niekorzystne oraz niebezpieczne skutki działania promieniowania UV najbardziej narażona jest skóra osób o jasnej karnacji, posiadających fototyp skóry I lub II (klasyfikacja zaproponowana przez Fitzpatrick'a, wyróżnia 6 typów skóry, w zależności od reakcji na promieniowanie UV). Skóra tych osób zawiera barwnik o nazwie *feomelanina*, który aktywizując pod wpływem promieniowania UV wolne rodniki, jest odpowiedzialny za kancerogenezę. Natomiast duża konstytucjonalna zawartość barwnika skóry, *eumelaniny*, obecnego w skórze o fototypie III i IV, znacznie lepiej chroni przed niekorzystnymi następstwami działania promieniowania słonecznego [8,13].

Wszystkich osób, niezależnie od uwarunkowań genetycznych, dotyczy ważne zalecenie dermatologów, aby nie dopuszczać do powstawania rumienia na skórze, gdyż prowadzi to do tworzenia się znamion barwnikowych, które są najpoważniejszym czynnikiem ryzyka rozwoju czerniaka złośliwego [3,7]. Bardzo podatne na uszkodzenia pod wpływem promieniowania słonecznego są komórki skóry osób młodych, szczególnie dzieci. Dzieci, zanim ukończą pierwszy rok życia, należy chronić nawet przed krótko-trwającym bezpośrednim oddziaływaniem intensywnego promieniowania słonecznego, zapewniając im w czasie spacerów przebywanie w cieniu [14]. Wyniki wielu badań wykazały, że oparzenia słoneczne, przejawiające się powstaniem rumienia,

doznane w dzieciństwie znacznie zwiększają ryzyko zachorowania na raka skóry w życiu dorosłym [15].

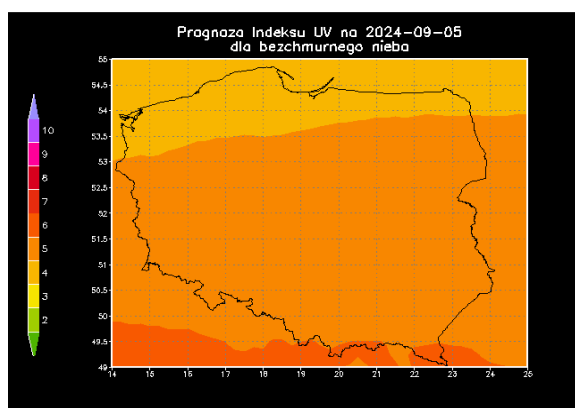
Od kilkadziesiąt lat w wielu krajach instytucje zdrowia publicznego, organizacje meteorologiczne i środowiskowe podejmują edukacyjno-informacyjne kampanie społeczne mające na celu upowszechnianie wiedzy o zagrożeniach zdrowotnych powodowanych nadmierną ekspozycją na promieniowanie słoneczne oraz promowanie wzorców bezpiecznych zachowań w okresie letnim, podczas przebywania na wolnym powietrzu. Pierwsze tego typu przedsięwzięcie pod nazwą *SunSmart* zorganizowano w roku 1981 w Australii. W następnych latach zakrojone na szeroką skalę kampanie informacyjne z udziałem dermatologów, pediatrów, nauczycieli i rodziców, kierowane głównie do dzieci i młodzieży szkolnej, realizowane były m.in. we Włoszech (*Children under the sun*), w Niemczech (*Sonne mit Verstand*) i USA (*SunSmart*).

W 2003 r. WHO (Światowa Organizacja Zdrowia) realizowała projekt o nazwie *INTER-SUN*, którego celem było skłonienie krajów należących do tej organizacji do podejmowania działań w celu zmniejszenia ryzyka zdrowotnego powodowanego promieniowaniem UV. W ramach tego projektu opracowano i wprowadzono, stosowany obecnie na całym świecie, indeks UV (*ang.* UV index). Wartość Indeksu UV wyraża, prognozowany na dzień następny, poziom szkodliwości naturalnego promieniowania UV na danym obszarze. Przyjęta jest skala 11-stopniowa: od 1 (niski poziom) do 11 (poziom ekstremalnie wysoki, niebezpieczny). Jeśli indeks UV przekracza wartość 3, w czasie dłuższej trwającego przebywania na wolnym powietrzu zaleca się stosowanie ochrony skóry i oczu.

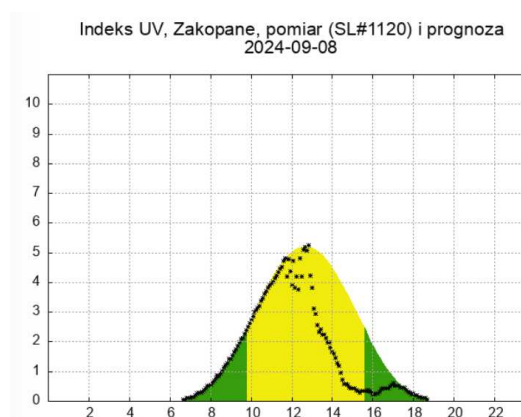
W Polsce prognoza Indeksu UV dla całego kraju (Rys.5a) dokonywana jest i podawana do publicznej wiadomości przez IMGW (Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej). W czterech miejscowościach (Łeba, Legionowo, Katowice i Zakopane) prowadzone są ciągle pomiary natężenia promieniowania UV, a określone na tej podstawie wartości Indeksu UV dostępne są online w Internecie. Rys. 5b przedstawia Indeks UV (prognoza i wartości rzeczywiste) dla Zakopanego.

Podstawowe zalecenia wszystkich akcji społecznych i kampanii edukacyjnych, których celem było wskazanie zasad bezpiecznego „korzystania ze słońca” w okresie letnim, są następujące [16,17]:

- nie przebywać długotrwale w miejscach silnie nasłonecznionych w godzinach 11–16,
- chronić się przed bezpośrednią ekspozycją na intensywne promieniowanie słoneczne stosując:
 - odzież i nakrycie głowy,
 - okulary przeciwsłoneczne,
 - kremy ochronne.



A



B

Rys. 5. A) prognoza Indeksu UV dla obszaru Polski B) Indeks UV dla Zakopanego w czasie rzeczywistym

źródło: <https://biometeo.imgw.pl/?page=UV>

Autorzy nielicznych publikacji, nie podważając podanych wyżej ogólnych zaleceń, zgłaszają jednak – uzasadnione zdaniem autorów niniejszego opracowania – zastrzeżenia dotyczące zbyt słabo wyrażonego w tych programach przekazu o bardzo ważnym, trudnym do przecenienia znaczeniu promieniowania UV dla właściwego funkcjonowania organizmu człowieka. Niektóre kampanie zbyt mocno promowały rygorystyczną zasadę „no sun policy” zamiast promować takie wzorce zachowań w okresie letnim, które pozwolą na osiągnięcie równowagi pomiędzy zagrożeniami i korzyściami wynikającymi z przebywania na słońcu [18].

Jedną z najważniejszych korzyści wynikających z ekspozycji na światło słoneczne jest zapewnienie organizmowi właściwego poziomu witaminy D, której synteza zachodzi w skórze pod wpływem promieniowania UV-B. W większości krajów europejskich, do utrzymania prawidłowego poziomu witaminy D niezbędne jest przebywanie na zewnątrz każdego dnia, w czasie największego nasłonecznienia (w godz. 11–15), przez 10–15 minut, mając odsłonięte przynajmniej 18% powierzchni ciała, tj. twarz, ramiona i dłonie [3,8,14]. Istnieje więc uzasadniona obawa, że osoby bardzo skrupulatnie przestrzegające zaleceń kampanii zdrowotnych, stosujące rygorystycznie zasadę „no sun policy”, mogą być narażone na groźny w skutkach niedobór witaminy D [19].

4. Czynniki wpływające na właściwości barierowe wyrobów włókienniczych w stosunku do promieniowania UV

Zubożenie *warstwy ozonowej* i spowodowany tym wzrost intensywności docierającego do Ziemi promieniowania UV był przyczyną, obserwowanego już na początku lat 80-tych XX w., corocznego zwiększania liczby zachorowań na nowotwory skóry. Najwyższe częstości występo-

wania nowych przypadków czerniaka odnotowywano w tamtym okresie (tak jest również obecnie) w Australii [10,11]. Odzież stanowi najprostszy, i niejako oczywisty sposób, ochrony skóry przed nadmiernymi dawkami promieniowania słonecznego, stąd też dostrzeżono już wówczas potrzebę badania włókienniczych wyrobów odzieżowych pod kątem właściwości barierowych w stosunku do promieniowania UV. W pierwszym etapie niezbędne było opracowanie dokładnej, powtarzalnej metody określania tej cechy tekstyliów odzieżowych. Opracowano metodę polegającą na spektrofotometrycznym pomiarze transmisji przez badany wyrób promieniowania UV w zakresie 290–400 nm. Ta metodyka badawcza przyjęta została w normie australijsko–nowozelandzkiej, AS/NZS 4399 *Sun protective clothing – Evaluation and classification*, ustanowionej w 1996 roku. W normie tej zdefiniowano liczbowy współczynnik UPF (*Ultraviolet Protection Factor*), który wyznaczany jest na podstawie wyniku pomiaru transmisji promieniowania UV przez badaną próbkę wyrobu włókienniczego, zgodnie ze wzorem:

$$UPF = \frac{\sum_{290}^{400} E(\lambda) \cdot \varepsilon(\lambda) \cdot \Delta(\lambda)}{\sum_{290}^{400} E(\lambda) \cdot \varepsilon(\lambda) \cdot \Delta(\lambda) \cdot T(\lambda)}$$

gdzie:

$E(\lambda)$ - widmowy rozkład energii promieniowania słonecznego w zakresie 290-400 nm,

$\varepsilon(\lambda)$ - widmowy współczynnik działania rumieniotwórczego promieniowania UV,

$\Delta(\lambda)$ - jednostkowy przedział długości fali promieniowania, przy którym wykonywane są pomiary,

$T(\lambda)$ - transmitancja widmowa promieniowania (wynik pomiaru próbki).

Wartość liczbową współczynnika UPF wyraża stopień działania ochronnego materiału odzieżowego przed promieniowaniem UV. Przykładowo: jeśli wartość UPF dla badanej tkaniny wynosi 25, oznacza to, że przez tę tkaninę przenika jedynie 1/25 (czyli 4%) padającego na nią promieniowania UV. W Australian Radiation Laboratory i Skin&Cancer Foundation opracowano klasyfikację włókienniczych wyrobów odzieżowych pod względem właściwości ochronnych przed promieniowaniem UV, opartą na wartościach współczynnika UPF (tabela 1).

Tabela 1. Właściwości ochronne tekstyliów odzieżowych o różnych wartościach współczynnika UPF

Wartość współczynnika UPF	Transmisja promieniowania UV przez wyrób [%]	Stopień ochrony
15-24	6,7-4,1	dobry
25-39	4,0-2,6	bardzo dobry
powyżej 40	poniżej 2,5	doskonały

Ukazanie się w 1996 roku normy AS/NZS 4399, opisującej metodykę wyznaczania współczynnika UPF, zintensyfikowało w wielu ośrodkach na całym świecie badania włókienniczych wyrobów odzieżowych pod kątem ich skuteczności w zapewnianiu ochrony przed nadmiernymi dawkami promieniowania UV. Już w roku 1999, w ramach międzynarodowego projektu „How sun-proof are your clothes?”, poddano ocenie ponad 1600 wyrobów odzieżowych znajdujących się w obrocie handlowym na terenie Niemiec i Szwajcarii. Badania te wykazały bardzo wyraźne zróżnicowanie wartości współczynnika UPF analizowanych tekstyliów; około 30% wyrobów wykazywało niskie wartości stopnia ochrony, poniżej oceny „dobry” (UPF<15). Przyjęte w normie EN 13758-2 wymagania dla „doskonałego” stopnia ochrony (UPF>40), spełniało jedynie około 25% testowanej odzieży [20]. W następnych latach podejmowano szereg prac w celu ustalenia wpływu różnych parametrów tekstyliów na ich właściwości barierowe. Obecnie powszechnie akceptowany jest pogląd, że czynnikami decydującymi o zdolności wyrobu włókienniczego do ochrony przed promieniowaniem UV są [21,22]:

- struktura geometryczna (np. grubość, masa powierzchniowa, porowatość, splot),
- skład surowcowy (rodzaj włókien i budowa chemiczna tworzących je polimerów),
- barwa wyrobu (barwnik/pigment, intensywność wybarwienia/druku),
- wykończenie (rodzaj obecnych w wyrobie środków wykończalnych).

- **struktura geometryczna wyrobu włókienniczego**

Istnieją liczne doniesienia literaturowe dokumentujące badania nad uwarunkowaniem współczynnika UPF wyrobów włókienniczych od wielu bardzo szczegółowych parametrów strukturalnych, nie tylko splotu tkanin/dzianin, ale również masy liniowej i skrętu przędzy, a nawet kształtu przekroju poprzecznego włókien [23,24,25]. Każdy z tych parametrów wywiera oczywiście pewien wpływ na właściwości barierowe badanego wyrobu włókienniczego, nie jest jednak możliwe podanie ogólnych, uniwersalnych zależności pomiędzy tymi, pojedynczymi parametrami strukturalnymi i właściwościami barierowymi wyrobu tekstylnego w stosunku do promieniowania UV. Te właściwości są zawsze wypadkową wielu parametrów strukturalnych, zarówno parametrów budowy tkaniny/dzianiny, jak również struktury przędzy, a także cech ma-

kroskopowych pojedynczych włókien. Wiele spośród tych parametrów, wywierając „indywidualny wpływ” na wartość współczynnika UPF wyrobu, jednocześnie oddziałuje na siebie wzajemnie, co dodatkowo komplikuje zagadnienie i uniemożliwia wyprowadzenie prostych, przydatnych do praktycznego wykorzystania związków pomiędzy nimi i właściwościami barierowymi wyrobu.

Treść wielu publikacji różnych autorów, a także badania własne autorów referatu pozwalają na sformułowanie ogólnego stwierdzenia, że tkaniny wykazujące mało zwartą, luźną strukturę, o widocznych, licznych prześwitach pomiędzy tworzącymi je przędzami, czyli wyroby o niskiej wartości tzw. *zapełnienia powierzchniowego tkaniny* [26], charakteryzują się zawsze mierzalnymi właściwościami barierowymi. Przydatnym, często stosowanym wskaźnikiem liczbowym będącym miarą obecności prześwitów w wyrobie włókienniczym jest tzw. *porowatość optyczna* (*ang.* optical porosity) rozumiana jako stosunek łącznej powierzchni wolnych przestrzeni w wyrobie włókienniczym, przez które może następować niezakłócona, prostoliniowa propagacja światła, do powierzchni tego wyrobu. Wysoki stopień porowatości optycznej, umożliwiając niezakłóconą transmisję przez wyrób tekstylny znacznej części strumienia promieniowania UV padającego na jego powierzchnię, oznacza – co oczywiste – niskie wartości współczynnika UPF. Tkaniny o zwartej strukturze, wykonane z cienkich przędz, wykazywać będą niższą porowatość optyczną, a dzięki temu lepsze właściwości barierowe. Zwiększanie masy powierzchniowej wyrobu włókienniczego prowadzi najczęściej do poprawy właściwości barierowych. Warunkiem jest tutaj jednocześnie zmniejszenie, a przynajmniej pozostawanie na tym samym poziomie, porowatości optycznej wyrobu.

Osiągnięcie wysokiego stopnia barierowości letniego wyrobu odzieżowego z jednoczesnym zapewnieniem mu dobrych właściwości fizjologiczno-higienicznych jest często prawdziwym wyzwaniem dla producenta tkanin/dzianin i konstruktora odzieży. Często wymagane tu jest nowatorskie podejście do zagadnienia konstrukcji odzieży, np. zastosowanie w poszczególnych elementach ubioru materiałów o zróżnicowanej strukturze przestrzennej, co może zapewnić wysoki komfort użytkowania odzieży, czyniąc ją odpowiednio przewiewną i zdolną do efektywnej wymiany ciepła i wilgoci w miejscach, które najbardziej tego wymagają, a jednocześnie zagwarantować skuteczną ochronę skóry użytkownika przed negatywnym wpływem promieniowania słonecznego.

- **skład surowcowy wyrobu włókienniczego**

Właściwości barierowe wyrobów włókienniczych w stosunku do promieniowania UV uzależnione są w istotny sposób od składu surowcowego, a ściślej – od budowy chemicznej polimeru będącego tworzywem włókna. Włókna celulozowe (bawełna, włókna wiskozowe, włókna

typu lyocell), stanowiące podstawowy surowiec wielu asortymentów odzieży letniej, wykazują stosunkowo niewielką zdolność absorpcji promieniowania UV, co w wielu przypadkach przekłada się na niezadawalające wartości współczynnika UPF. Większym pochłanianiem promieniowania UV w grupie naturalnych włókien celulozowych charakteryzują się włókna łykowe (np. len, konopie, ramia). Tę cechę zapewnia im kilkuprocentowa zawartość ligniny. Zatem wyroby odzieżowe z tych włókien, jeśli zostaną wykonane z zachowaniem odpowiednio niskiej *porowatości optycznej*, mogą stanowić dobry, lepszy niż wyroby bawełniane, materiał do wykonania odzieży letniej skutecznie chroniącej przed nadmiarem promieniowania słonecznego. Keratyna będąca tworzywem włókien wełny, wykazując większą absorpcję promieniowania UV niż celuloza, zapewnia wyrobom wełnianym lepsze właściwości barierowe w porównaniu z wyrobami bawełnianymi (Tabela 2).

W grupie włókien syntetycznych, powszechnie stosowanych do wytwarzania tekstyliów odzieżowych, najwyższy stopień ochrony przed promieniowaniem UV zapewniają włókna poliestrowe z polietyleno-tereftalanu (PET). Polimer ten, dzięki obecności w makrocząsteczce pierścieni aromatycznych pochodzących od kwasu tereftalowego, wykazuje stosunkowo wysoką zdolność do absorpcji promieniowania UV. Włókna poliamidowe (PA 6, PA 6.6) charakteryzują się mniejszą absorpcją w zakresie promieniowania UV, co oznacza, że wykonane z nich wyroby odzieżowe cechują się zwykle niższymi wartościami współczynnika UPF niż wyroby poliestrowe. Znaczący wpływ na właściwości barierowe w stosunku do ultrafioletu mają tzw. środki matujące, dodawane w procesie wytwarzania włókien chemicznych. Są to zazwyczaj ditlenek tytanu (TiO_2) lub tlenek cynku (ZnO). Dodatki tych związków, stosowane „od zawsze” w celu nadania włóknom chemicznym zamierzonych cech estetycznych, powodują rozpraszanie przenikającego przez nie promieniowania UV, co powoduje obniżenie jego transmisji przez wykonane z tych włókien wyroby.

Tabela 2. Wartości współczynnika UPF włókienniczych wyrobów odzieżowych o różnym składzie surowcowym i barwie [27,28]

Wyrób włókienniczy	Masa powierzchniowa [g/m ²]	Przepuszczalność powietrza [l/m ² ·s]	Barwa	UPF
Tkanina bawełniana (bielona)	125	242	nie barwiona	3,8
			C.I. Direct Red 83:1 (bordo); 1%	35,7
			C.I. Direct Red 277 (czerwień); 1%	72,1
			C.I. Direct Blue 199 (turkus); 1%	21,3
Tkanina bawełniana	285	105	nie bielona nie barwiona	87
Tkanina wiskozowa	115	265	nie barwiona	2,4

Dzianina wi- skozowa	164	282	niebieska	7,3
Tkanina weł- niana	128	212	nie barwiona	14,1
Tkanina polie- strowa	155	–	nie barwiona	13,3
Tkanina polie- strowa	220	127	żółta	35,6
Tkanina polia- midowa	78	210	nie barwiona	3,1
			Disperse Blue 79:1 (błękit); 1,5%	5,5
			Direct Yellow 12 (żółcień); 1,5%	8,5

• barwa wyrobu włókienniczego

Wybarwienie wyrobu włókienniczego spowoduje zawsze podwyższenie wartości wskaźnika UPF tego wyrobu. Poprawa zdolności barierowych wyrobu, uzyskana w wyniku użycia danego barwnika, będzie tym większa, im większa intensywność zabarwienia zostanie nadana temu wyrobowi. O wpływie wybarwienia wyrobu na wartość współczynnika UPF decydują – co oczywiste – właściwości absorpcyjne użytego barwnika w zakresie 290–400 nm, które zależą od budowy chemicznej jego cząsteczki. Nie ma tu znaczenia do jakiej grupy aplikacyjnej należy barwnik. Natomiast w wielu przypadkach zmiana wartości UPF wyrobu na skutek jego wybarwienia zależy istotnie od barwy jaka została nadana temu wyrobowi. Badania wykonane w University of Ljubljana potwierdziły istnienie spodziewanej prawidłowości, że bardzo korzystny wpływ na właściwości barierowe wyrobów włókienniczych w zakresie promieniowania UV ma wybarwienie ich na kolor czarny. Mniej oczywisty jest inny wniosek wyprowadzony z tych badań, że największy wzrost wartości współczynnika UPF tkanin, w wyniku ich barwienia, uzyskano nadając im kolory czerwony, żółty i zielony [29]. Prawdziwość tego wniosku potwierdzono analizując widma transmisyjne w zakresie 290–400 nm kilku próbek tkaniny bawełnianej wybarwionych różnymi barwnikami i określając dla tych próbek wartości UPF [27]. Stwierdzono wyraźną zależność: największymi wartościami współczynnika UPF cechowały się te próbki tkaniny, które efektywnie pochłaniały krótkofalowe promieniowanie widzialne, tj. promieniowanie fioletowe (400–425 nm) i szafirowe (452–450 nm). Były to właśnie tkaniny wybarwione barwnikami: czerwień, żółcień, zieleń. Natomiast tkanina wybarwiona na kolor turkusowy, absorbująca w bardzo niewielkim stopniu promieniowanie w zakresie 400–450 nm, wykazała wyraźnie mniejszą wartość UPF (Tabela 2).

Warto nadmienić, że stosowane barwniki naturalne, pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego (np. koszenila) także nadawały ochronę wyrobom odzieżowym. W Łukasiewicz – ŁIT we współpracy z Janis Sp. z o.o. zbadano możliwość przemysłowej aplikacji barwników naturalnych z zastosowaniem kationowej obróbki wstępnej. Rozwiązanie to zostało opatentowane [30].

- **środki pomocnicze stosowane w procesach wykończenia**

Chemiczne środki pomocnicze, наносzone na wyroby włókiennicze w celu nadania im określonych właściwości użytkowych to, z reguły bezbarwne, substancje niskocząsteczkowe. Nie wykazując zdolności do absorpcji w zakresie światła widzialnego, mogą przejawiać w pewnym stopniu taką właściwość w stosunku do promieniowania UV. Ewentualny wpływ obecności środków wykończalniczych w wyrobie włókienniczym na jego właściwości barierowe w stosunku do promieniowania UV, zależny od natury chemicznej i zawartości danego środka, nie jest decydujący o nadaniu wyrobowi właściwości barierowych na oczekiwanym poziomie [28].

Powszechnie stosowanymi środkami wykończalniczymi, które przejawiają aktywność optyczną w zakresie ultrafioletu, są środki optycznie rozjaśniające (*ang.* optical brightening agents; fluorescent whitening agents). Uzyskiwane za ich pomocą podwyższanie stopnia bieli tekstyliów możliwe jest dzięki zdolności tych substancji do absorpcji promieniowania UV-A (najczęściej w zakresie 330–380 nm) i jednoczesnej emisji światła fluorescencji, w zakresie widzialnym (w zakresie 400–450 nm). Obecność w wyrobie włókienniczym środka optycznie rozjaśniającego, jako absorbera ultrafioletu, prowadzi w oczywisty sposób do pewnej poprawy właściwości barierowych względem promieniowania UV. Nie oznacza to jednak, że wyroby tekstylne poddane rozjaśnianiu optycznemu wykazują wysokie, oczekiwane wartości UPF. O wartości tego współczynnika decyduje transmisja przez wyrób promieniowania w zakresie 290–400 nm, natomiast rozjaśniacze optyczne mogą absorbować promieniowanie tylko w węższym spektrum, tj. 330–380 nm.

- **absorbery promieniowania ultrafioletowego (UV)**

Właściwości ochronne wyrobów włókienniczych przed szkodliwym działaniem promieniowania nadfioletowego można zwiększyć stosując **specjalne absorbery promieniowania ultrafioletowego (UV)** w procesach wytwarzania przędzy lub operacjach wykończalniczych. Ich wybór zależy od surowca włókienniczego i przeznaczenia gotowego wyrobu.

5. Sposoby nadawania wyrobom włókienniczym zwiększonej barierowości w stosunku do promieniowania UV

Na początku XXI wieku na krajowym rynku dostępne były stosunkowo drogie przędzie barierowe oraz absorbery UV z importu i dlatego w Instytucie Włókiennictwa (obecnie Łukasiewicz - Łódzki Instytut Technologiczny) podjęto prace badawcze, w ramach projektu kluczowego POIG 01.03.01-00-006/08 Envirotex wspólnie z Politechniką Łódzką, Politechniką Poznańską oraz CIOP-PIB, które zaowocowały opracowaniem nowych struktur absorberów UV, zarówno organicznych, jak i nieorganicznych (patenty) oraz nowych w skali europejskiej

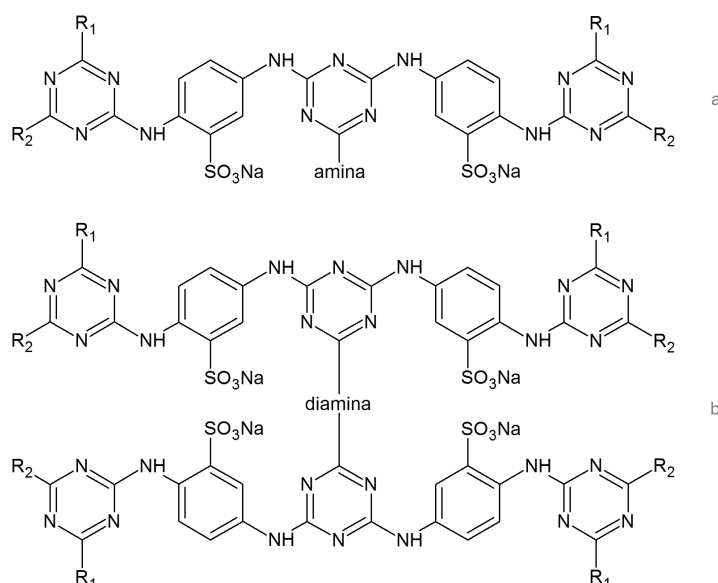
i światowej kryteriów oceny właściwości ochronnych wyrobów włókienniczych przed szkodliwym działaniem promieniowania UV, **zarówno słonecznego jak i sztucznego**.

Na tkaniny i dzianiny z włókien celulozowych – naturalnych (bawełna, len) i sztucznych (wiskoza), a także poliamidowych, które są przeznaczone na letnią odzież codziennego użytku, rekreacyjną, sportową ale także na indywidualne środki ochrony, stosuje się organiczne, tzw. chemiczne absorbery UV aplikowane w sposób analogiczny jak barwniki bezpośrednie lub reaktywne. Może się to odbywać w odrębnej operacji albo w jednej kąpeli z barwnikiem, co pozwala na redukcję kosztów oraz ilości powstających ścieków [31, 32]. Interesującym, sugerowanym ostatnio dość często rozwiązaniem jest dodatek wspomnianych absorberów UV do środków piorących bądź płynów używanych do zmiękczenia tkanin po procesach prania [33].

Odnosnie grupy wyrobów włókienniczych przeznaczonych na parasole, rolety, najczęściej produkowanych z włókien poliestrowych, do poprawy właściwości ochronnych przed UV stosuje absorbery nieorganiczne, tzw. **fizyczne** na bazie zmikronizowanych tlenków metali (ditienu tytanu, tlenku cynku), które dodatkowo nadają wyrobom właściwości przeciwdrobnoustrojowe i samoczyszczące. Absorbery te nie są rozpuszczalne w wodzie i nie posiadają powinowactwa do włókien. Dlatego też mogą być dodawane w trakcie formowania włókien chemicznych albo aplikowane w procesie napawania lub powlekania materiałów włókienniczych [34-37].

W projekcie Envirotex opracowano szereg absorberów UV, **przeznaczonych do wyrobów celulozowych** o wysokim molowym współczynniku absorpcji (w całym zakresie UV: UVA, UVB i UVC), co pozwoliło na wydatne zmniejszenie ilości absorbera w kąpeli aplikacyjnej do 0,2 – 0,5%, w odróżnieniu do wcześniej znanych. Mają one strukturę chemiczną zbliżoną do barwników reaktywnych lub bezpośrednich. Absorbery z grupami reaktywnymi zasługują na szczególną uwagę ze względu na możliwość trwałego związania się z włóknem celulozowym, dzięki czemu wyrób włókienniczy zyskuje właściwości barierowe, które utrzymują się pomimo wielokrotnych procesów prania. Zaletą absorberów typu barwnika bezpośredniego jest możliwość ich dłuższego przechowywania także w postaci roztworów wodnych, nie hydrolizują one w czasie tak, jak absorbery typu barwnika reaktywnego [38-39].

Opracowane w projekcie absorbery organiczne można podzielić ze względu na budowę chemiczną na dwie grupy, przedstawione na rysunku 6.



Rys. 6. Ogólny wzór otrzymanych absorberów (a) - absorbery „proste”, (b) - absorbery „podwojone”

W projekcie Envirotex opracowano także szereg absorberów fizycznych na bazie zmikronizowanych cząstek tlenków metali (ditiotlenek tytanu, tlenek cynku) z przeznaczeniem na osłonowe wyroby z włókien poliestrowych. Uzyskano wyroby wielofunkcyjne, chroniące przed szkodliwym działaniem promieniowania UV w całym zakresie, rozwojem mikroorganizmów, a jednocześnie katalizujące rozkład toksycznych związków organicznych [37].

Mechanizm syntezy opracowanych absorberów anatazowych (anataz jest jedną z odmian alotropowych ditlenku tytanu) związany jest z procesem krystalizacji (nukleacji i wzrostu kryształów), a następnie z powierzchniową modyfikacją cząstek TiO₂ przy wykorzystaniu organicznych związków silanowych.

Opracowane w projekcie, zarówno organiczne, jak i nieorganiczne absorbery promieniowania UV są bezpieczne dla użytkowników (nie wykazują działań drażniących u ludzi ani uczulających u zwierząt), co potwierdziły badania wykonane w Instytucie Medycyny Pracy im. J. Nofera, zgodnie z wymaganiami *OECD Guidelines for the testing of chemicals, Test no 404*. Absorbery te spełniają wymagania w zakresie dyrektywy REACH i posiadają karty charakterystyki opracowane zgodnie z wytycznymi REACH.

6. Stosowane metody badania i oceny zdolności tekstyliów do ochrony przed promieniowaniem UV

Jak stwierdzono powyżej (pkt. 4), parametrem charakteryzującym właściwości ochronne wyrobów włókienniczych przed **ultrafioletem słonecznym** jest współczynnik UPF. Sposób wyznaczania tego współczynnika opisany jest w normie EN13758-1.

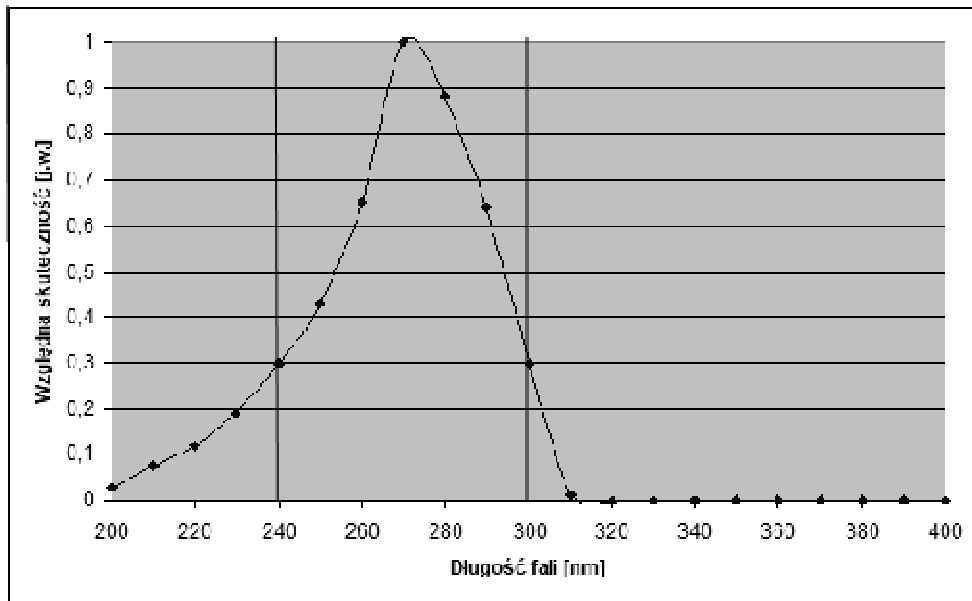
Współczynnik UPF nie może być jednak traktowany, jako „uniwersalne” narzędzie do oceny barierowości materiałów włókienniczych przed promieniowaniem nadfioletowym, szcze-

gólnie emitowanym ze źródeł sztucznych. Wynika to z faktu, że w celu wyznaczenia UPF wartość widmowej transmisji promieniowania wyznaczana jest jedynie w zakresie od 290 do 400 nm, czyli nie obejmujące m.in. promieniowania UVC, emitowanego z wielu źródeł sztucznych. Ponadto przy wyliczeniu współczynnika UPF uwzględnia się jedynie działanie rumieniotwórcze promieniowania, natomiast nie uwzględnia się działania kancerogennego i związanego z uszkodzaniem DNA.

Jak już wspomniano, istotną różnicą między nadfioletem słonecznym i pochodzącym od źródeł sztucznych jest jego rozkład widmowy: nadfiolet słoneczny obejmuje zakres od 290 nm (w Polsce praktycznie od 300 nm do 400 nm) i w miarę wzrostu długości fali zwiększa się stopniowo jego natężenie, natomiast źródła luminescencyjne emitują zwykle promieniowanie nadfioletowe z zakresu poniżej 290 nm, często obejmującego zakres UVC, o rozkładzie widmowym bardzo zróżnicowanym. Nadmierne narażenie na słoneczny nadfiolet ma charakter sezonowy i ogranicza się w zasadzie do okresu letniego, natomiast narażenie na nadfiolet źródeł sztucznych może występować przez cały rok.

W Unii Europejskiej ustalona została wartość najwyższego dopuszczalnego natężenia promieniowania nadfioletowego (NDN) na stanowiskach pracy. Wartość ta wyznaczana jest z uwzględnieniem krzywej skuteczności aktynicznej $S(\lambda)$ w zakresie od 190 do 400 nm, w ciągu dobowego wymiaru czasu pracy. Krzywa skuteczności aktynicznej odzwierciedla tzw. skutek promieniowania optycznego, czyli fizyczną, chemiczną lub biologiczną przemianę wywołaną oddziaływaniem promieniowania optycznego na materię. Dopuszczalna wartość natężenia promieniowania nadfioletowego ze źródeł sztucznych wynosi 30 J/m^2 . W związku z tym, aby materiał włókienniczy zapewniał odpowiednią ochronę, powinien umożliwiać obniżenie napromienienia (skorygowanego do krzywej aktynicznej) odniesionego do 8 godz. dnia pracy, do wartości poniżej 30 J/m^2 . Krzywa skuteczności aktynicznej $S(\lambda)$ jest również stosowana przy ocenie zagrożenia promieniowaniem emitowanym przez sztuczne źródła UV zgodnie z Dyrektywą 2006/25/WE [40]. W cytowanej dyrektywie skuteczne napromienienie H_{eff} dla sztucznych źródeł UV w zakresie od 190 do 400 nm wynosi również 30 J/m^2 .

Rozkład skuteczności aktywności $S(\lambda)$ przedstawiono na rys. 7.



Rys. 7. Względna aktywna skuteczność widmowa szkodliwego oddziaływania nadfioletu na oczy i skórę $S(\lambda)$, zgodnie z dyrektywą 2006/25/WE (w odniesieniu do sztucznych źródeł nadfioletu)

Ponieważ podstawowym kryterium oceny zagrożenia, stosowanym przy ocenie ryzyka zawodowego jest ograniczenie ekspozycji pracownika na UV poniżej wartości NDN, przyjęto założenie, że odzież ochronna powinna być charakteryzowana takim wskaźnikiem barierowości, który umożliwia określenie krotności obniżenia wartości NDN dla skóry, pod odzieżą. Poniżej przedstawiono wzór pozwalający na wyznaczenie średniego widmowego współczynnika transmisji promieniowania UV przez tkaninę, skorygowanego aktywnie dla całego zakresu promieniowania UV od 190 do 400 nm:

$$T_{A(190-400)} = \frac{1}{22} \cdot \int_{190}^{400} \tau(\lambda) \cdot S(\lambda) d\lambda \quad [2]$$

gdzie:

$\tau(\lambda)$ – transmisja widmowa promieniowania UV przez tkaninę,

$S(\lambda)$ – względna aktywna skuteczność widmowa szkodliwego oddziaływania nadfioletu na oczy i skórę,

λ – długość fali.

Czynnik $(1/22)$ wynika z wykonania pomiaru $\tau(\lambda)$ z zakresie od 200 do 400 nm z krokiem 10 nm.

Do wyznaczenia średniego widmowego współczynnika transmisji określonego wzorem 2, wartości transmisji widmowej promieniowania przez tkaninę mogą być również – tak jak w przypadku UPF – wyznaczone metodą spektrofotometryczną.

Ponadto ze względu na różny stopień szkodliwości promieniowania UV w zależności od długości fali (patrz rysunek 1), podzielono zakres promieniowania UV na trzy podzakresy odpowiadające różnemu stopniowi szkodliwości tego promieniowania, przyjmując jako kryterium graniczną wartość $S(\lambda) = 0,3$:

- (190– 240) nm;
- (240 – 300) nm;
- (300 – 400) nm;

Podział ten jest istotny, gdyż przebiegi charakterystyk widmowych współczynników transmisji różnych materiałów włókienniczych mogą się znacząco różnić. W niektórych przypadkach tkaniny te bardziej tłumią promieniowanie z zakresy UVA i UVB, niż UVC, w innych przypadkach jest odwrotnie. Biorąc pod uwagę, że sztuczne źródła promieniowania UV mogą często emitować promieniowanie tylko z wąskiego zakresu UV (np. lampy bakterio-bójcze emitują głównie w paśmie UVC) barierowość stosowanego w danym przypadku materiału włókienniczego musi być zapewniona dla tego właśnie zakresu, bez potrzeby zapewniania wysokiej barierowości dla pozostałych zakresów UV. Opracowano nowe certyfikowane środki ochrony indywidualnej przed promieniowaniem nadfioletowym [32].

Sztucznymi źródłami UV są najczęściej źródła luminescencyjne, ponieważ są one znacznie bardziej efektywne w wytwarzaniu nadfioletu niż źródła termiczne. Do luminescencyjnych źródeł nielaserowego promieniowania nadfioletowego zalicza się nisko-, średnio- i wysokoprężne lampy rtęciowe, wysokoprężne lampy metalohalogenkowe, lampy indukcyjne, lampy wodorowe, ksenonowe, halogenowe i inne. Źródła te znalazły bardzo wiele zastosowań. Nisko i wysokoprężne lampy rtęciowe UV oraz wysokoprężne lampy metalohalogenkowe UV stosowane są do dezynfekcji (medycyna, przemysł farmaceutyczny i spożywczy, salony fryzjerskie itd.), fototerapii (np. leczenie łuszczycy lub żółtaczki), w poligrafii (kopiowanie, wykonywanie matryc sitodrukowych), w przemyśle chemicznym (fotochemiczne utwardzanie polimerów, suszenie farb i lakierów), w przemyśle meblowym (suszenie farb i lakierów), w elektronice (kasowniki pamięci EPROM), w salonach kosmetycznych (do opalania) itd. Niskoprężne rtęciowe promienniki UV są instalowane jako źródła promieniowania w testerach do banknotów, lampach owadobójczych itp. [41]. Lampy ksenonowe znalazły zastosowanie w urządzeniach poligraficznych, projekcyjnych i spektrofotometrach. Źródła promieniowania najnowszej generacji, takie jak lampy indukcyjne emitujące obok promieniowania niebieskiego silne promieniowanie nadfioletowe montowane są w projektorach poligraficznych.

Poniżej przedstawiono wzory zaproponowanych współczynników, przyjętych do oceny barierowości materiałów włókienniczych chroniących przed UV ze źródeł sztucznych.

Średni aktywny widmowy współczynnik transmisji promieniowania UV w zakresie

(190 – 240) nm:

$$T_{A(190-240)} = \frac{1}{6} * \int_{190}^{240} \tau(\lambda) * S(\lambda) d\lambda \quad [3]$$

Średni aktywny widmowy współczynnik transmisji promieniowania UV w zakresie (240 – 300) nm:

$$T_{A(240-300)} = \frac{1}{7} * \int_{240}^{300} \tau(\lambda) * S(\lambda) d\lambda \quad [4]$$

Średni aktywny widmowy współczynnik transmisji promieniowania UV w zakresie (300 – 400) nm:

$$T_{A(300-400)} = \frac{1}{11} * \int_{300}^{400} \tau(\lambda) * S(\lambda) d\lambda \quad [5]$$

Wartości współczynników: 1/6; 1/7; 1/11 przyjętych we wzorach od 3 do 5 wynikają z pomiarów $\tau(\lambda)$ przeprowadzonych z krokiem co 10 nm.

Na podstawie wartości transmisji promieniowania UV dla materiałów włókienniczych, wyznaczonych metodą spektrofotometryczną, obliczana jest „transmisja aktywna”, a następnie wskaźniki barierowości „W” dla wymienionych powyżej zakresów promieniowania, odpowiednio ze wzorów:

$$W(190-240) = 1 / T_{A(190-240)}$$

$$W(240-300) = 1 / T_{A(240-300)}$$

$$W(300-400) = 1 / T_{A(300-400)}$$

$$W(190-400) = 1 / T_{A(190-400)}$$

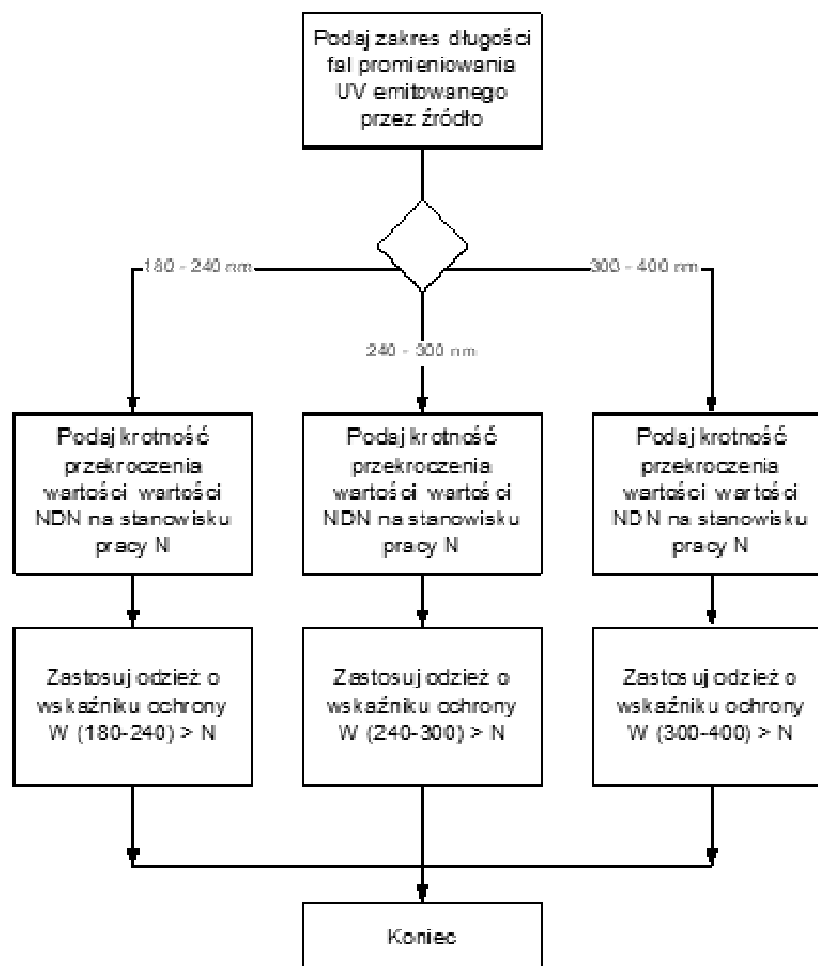
Wskaźniki te są miarą krotności obniżenia napromienienia promieniowaniem UV i służą do wyboru odpowiedniego materiału barierowego, przy ekspozycji na określony zakres promieniowania, emitowany przez dany promiennik UV, tak aby przy 8 godzinnej ekspozycji nie doszło do przekroczenia wartości NDN określonej dla źródeł sztucznych (wg krzywej skuteczności aktywności oddziaływania promieniowania nadfioletowego na skórę i oczy człowieka).

W celu dokonania doboru materiału włókienniczego charakteryzującego się odpowiednim wskaźnikiem barierowości (W) należy:

- określić zakres długości fal i charakterystykę widmową promieniowania emitowanego przez dane źródło UV;
- zmierzyć natężenie napromienienia promieniowania UV na stanowisku pracy oraz określić czas ekspozycji pracownika w ciągu zmiany roboczej;
- określić krotność przekroczenia wartości NDN na stanowisku pracy;

- wybrać model charakteryzujący się wskaźnikiem barierowości $W(190-240)$; $W(240-300)$; $W(300-400)$; $W(190-400)$ dla danego typu źródła (lub dla źródła o zbliżonym zakresie i rozkładzie widmowym) większym od krotności (N) przekroczenia NDN. Opracowano nowe certyfikowane środki ochrony indywidualnej przed promieniowaniem nadfioletowym

Schemat postępowania podczas doboru odzieży do ochrony przed sztucznym promieniowaniem UV przedstawiono na rys. 8.



Rys. 8. Schemat postępowania podczas doboru odzieży do ochrony przed sztucznym promieniowaniem UV

Opisana, nowa metoda oceny skuteczności włókienniczych materiałów barierowych przeznaczonych do konstrukcji dzieży ochronnej i rękawic stosowanych do ochrony przed promieniowaniem nadfioletowym, pozwala na precyzyjne określenie krotności obniżenia promieniowania UV przechodzącego przez materiał. Uwzględniając w definicji zaproponowanych wskaźników ochrony trzy różne – charakterystyczne dla określonych źródeł sztucznego promieniowania nadfioletowego – zakresy długości fali oraz rozkład skuteczności aktywności, pozwala na „przy-
porządkowanie” materiału do zagrożenia wywołanego określonym źródłem promieniowania. Zaproponowane wskaźniki barierowości mogą więc być bardzo przydatne przy doborze środków ochrony indywidualnej wykonanych z materiałów włókienniczych przeznaczonych dla pracow-

ników narażonych na sztuczne promieniowanie nadfioletowe. Opracowano nowe certyfikowane środki ochrony indywidualnej przed promieniowaniem nadfioletowym [22].

Wyroby włókiennicze o wymaganych właściwościach ochronnych przed promieniowaniem UV i parametrach zapewniających komfort fizjologiczny muszą także spełniać odpowiednie kryteria użytkowe takie jak: odporność wybarwień na światło, pranie, pot oraz kurczliwość po praniu zgodnie z odpowiednimi wymaganiami dla wyrobów włókienniczych przeznaczonych na odzież. Z kolei włókiennicze wyroby osłonowe muszą zachować swoje właściwości barierowe dla promieniowania UV i wytrzymałościowe po długotrwałym działaniu zewnętrznych warunków atmosferycznych, a więc należy je poddać badaniom przyspieszonego starzenia. W wyniku badań właściwości ochronnych wyrobów włókienniczych przed promieniowaniem UV, zarówno słonecznym jak i ze źródeł sztucznych oraz innych właściwości użytkowych, w projekcie kluczowym Envirotex zostały opracowane kryteria techniczne dla dwóch grup wyrobów: KT 12/15 dla odzieży chroniącej przed promieniowaniem nadfioletowym (UV), w tym rękawic [42] oraz KT 13/12 dla rolet/osłon chroniących przed promieniowaniem nadfioletowym (UV) [43].

Kryteria oceny właściwości wyrobów włókienniczych przeznaczonych na odzież ochronną przed promieniowaniem UV

Podstawowym kryterium pozwalającym zaklasyfikować wyrób jak „chroniący przed słonecznym promieniowaniem UV”, ustalonym w normie PN-EN 13758-2:2007, jest wartość współczynnika UPF większa od 40, przy jednoczesnej wartości transmitancji w zakresie UVA nieprzekraczającej 5%. W normie tej zawarte są także wymagania dotyczące konstrukcji odzieży chroniącej przez UV:

- rękaw, który zasłania co najmniej $\frac{3}{4}$ przedramienia,
- długość nogawki – za kolano,
- dekolt – możliwie najmniejszy.

Wyroby spełniające te wymagania mogą być oznaczone piktogramem:



Warto nadmienić, że powyższa norma odnosi się do badań wyrobu nowego w stanie suchym, nie poddanego rozciąganiu.

Inne kryteria – UV Standard 801, opracowane w Instytucie Hohenstein, uwzględniają poza badaniami wyrobów nowych, także badania właściwości barierowych dla UV materiałów włókienniczych, poddanych symulowanym warunkom użytkowania: rozciąganiu, zwilżaniu, praniu, czyszczeniu chemicznemu oraz ścieraniu. Wyroby odzieżowe spełniające wymagania UV Standard 801 mogą być oznaczone piktogramem:



Odzież barierowa, chroniąca przed UV, w tym zawodowa, jest stosowana w miesiącach letnich. Powinna ona zatem zapewniać wysoki komfort biofizyczny i użytkowy. Ponieważ wymienione wyżej kryteria nie uwzględniały tych czynników, w ramach projektu Envirotex zostały opracowane Kryteria Techniczne KT 12/15 *Odzież chroniąca przed promieniowaniem nadfioletowym (UV)*. Kryteria dotyczą zarówno promieniowania UV słonecznego, jak i ze źródeł sztucznych.

Materiały na taką odzież powinny charakteryzować się następującymi właściwościami:

- współczynnikiem protekcji UV - $UPF > 40$, transmitancją w zakresie $UVA < 5\%$, dla słonecznego promieniowania UV, lub
- klasą ochrony (jedną z czterech), dla których zapewniona jest całkowita ochrona przed promieniowaniem UV emitowanym ze źródeł sztucznych, w zależności od mocy promieniowania oraz czasu narażenia,
- możliwie małą masą powierzchniową,
- wysoką przepuszczalnością powietrza,
- niskim oporem cieplnym i oporem pary wodnej poniżej $10 \text{ m}^2 \cdot \text{Pa/W}$,
- dobrymi parametrami użytkowymi (wytrzymałość mechaniczna, odporności wybarwień)
- bezpieczeństwem chemicznym zgodnie z OEKO-TEX Standard 100.

Krój odzieży powinien zapewniać prawidłowe dopasowanie do sylwetki oraz uniemożliwiać jej przesuwanie w czasie użytkowania, biorąc pod uwagę otaczające warunki oraz zakres ruchów i pozycji, które użytkownik może przyjmować w trakcie wysiłku fizycznego.

Wyroby spełniające te kryteria mogą być oznakowane znakiem towarowym **UV STOP®**.



Kryteria oceny właściwości ochronnych i użytkowych wyrobów włókienniczych przeznaczonych na parasole, rolety

Włókiennicze wyroby osłonowe spełniają dwie funkcje: dekoracyjną i osłonową. O ile jeszcze w latach siedemdziesiątych XX wieku podstawową była funkcja dekoracyjna, o tyle ostatnie 30 lat przyniosło zdecydowaną dominację funkcji osłonowej, głównie przeciwsłonecznej.

Kryteria UV Standard 801, opracowane w Instytucie Hohenstein, uwzględniają ochronę człowieka przez materiał osłonowy i zakładają badania właściwości ochronnych dla UV analogicznie jak dla materiałów odzieżowych. Wyroby osłonowe spełniające wymagania UV Standard 801 mogą być oznaczone piktogramem:



Natomiast kryteria opracowane w ramach projektu Envirotex zakładają inne, szersze podejście – nie tylko ochronę człowieka, ale również zasobów materialnych - archiwalnych, muzealnych przed szkodliwym oddziaływaniem promieniowania UV. Dlatego też w Kryteriach Technicznych KT 13/12 *Rolety/osłony chroniące przed promieniowaniem nadfioletowym (UV)* [42] nie uwzględniono wartości UPF a wartość transmitancji promieniowania UV w zakresie 290 nm – 400 nm wynoszącą poniżej 2%. Ponadto materiały przeznaczone na wyroby osłonowe powinny się charakteryzować obniżeniem wskaźników wytrzymałościowych po ekspozycji na działanie światła sztucznego (badania starzeniowe) mniejszym niż 30% i dobrą odpornością na działanie światła sztucznego – powyżej 5 stopni w ośmiostopniowej skali niebieskiej. Wyroby spełniające te kryteria mogą być oznakowane znakiem towarowym **UV STOP®**.

Poniżej przedstawione są inne znaki informujące o właściwościach ochronnych wyrobów włókienniczych przed UV.



Rys. 9. Przykłady piktogramów do oznaczenia właściwości ochronnych odzieży przed promieniowaniem ultrafioletowym

Literatura

1. <https://wfa.uwr.edu.pl/2024/05/15/wysoka-aktywnosc-sloneca> (dostęp: 2.09.2024 r.).
2. <https://skyandtelescope.org/tag/solar-cycle> (dostęp: 2.09.2024 r.).
3. E. Skórska, Oddziaływanie słonecznego promieniowania ultrafioletowego na organizm człowieka, Kosmos. Problemy nauk biologicznych (2016) 65, 657-667.
4. <https://www.epa.gov/ozone-layer-protection/basic-ozone-layer-science> (dostęp: 5.09.2024 r.).
5. Z. Makles, M. Galwas-Zakrzewska, Ozon – bezpieczeństwo ludzi i środowiska, Bezpieczeństwo Pracy (2004) 6, 25-28.
6. P. Winkler, S. Trepte, Ozone Decline and UV Increase, Gesundheitswesen (2004) 2, 31-36.
7. J. Wołowicz, I. Dadej, Rola UVA w patologii skóry, Postępy Dermatologii i Alergologii (2003) 3, 170-175.
8. J. Reichrath, B. Nürnberg, Understanding positive and negative effects of solar UV-radiation, In: Solar Radiation and Human Health, The Norwegian Academy of Science, Oslo, 2008.
9. M. Ebisz, M. Brokowska, Szkodliwe oddziaływanie promieniowania ultrafioletowego na skórę człowieka, Hygeia Public Health (2015) 3, 467-473.
10. <https://podyplomie.pl/dermatologia/26424> (dostęp: 30.08.2024 r.).
11. <https://www.nfz.gov.pl/aktualnosci> (dostęp: 30.08.2024 r.).
12. <https://www.skincancer.org/risk-factors/tanning/#vitamin-d> (dostęp: 30.08.2024 r.).
13. J. Browder, B. Beers, Starzenie się skóry pod wpływem słońca, Medycyna po dyplomie (1994) 2, 42-45.
14. <https://cancer-code-europe.iarc.fr/index.php/pl> (dostęp: 31.08.2024 r.).
15. S. Gandini et al. Meta-analysis of risk factors for cutaneous melanoma: II. Sun exposure, European Journal of Cancer (2005) 41, 45-60.
16. <https://www.hautkrebspraevention.de/> (dostęp: 31.08.2024 r.).
17. <https://www.skincancer.org/skin-cancer-information/> (dostęp: 29.08.2024 r.).
18. J. Reichrath, How much solar UV-exposure is appropriate to balance between risks of vitamin D deficiency and skin cancer? Progress in Biophysics and Molecular Biology (2006) 92, 9-16.
19. J. Reichrath, Vitamin D and the skin, Experimental Dermatology (2007) 16, 618-625.
20. R. Edlich et al. Revolutionary Advances in Sun-Protective Clothing – An Essential Step in Eliminating Skin Cancer in our World, Journal of Long-Term Effects of Medical Implants (2004) 2, 95-105.
21. W. Czajkowski, J. Paluszkiewicz, Absorbery promieniowania ultrafioletowego zwiększające właściwości ochronne wyrobów włókienniczych, Przemysł Chemiczny (2008) 10, 1029-1034.
22. J. Lewartowska, B. Gajdzicki, J. Sójka-Ledakowicz, M. Kudzin, Dzianiny o optymalnych właściwościach użytkowych i barierowych dla promieniowania UV, Przegląd Włókienniczy (2006) 5, 38-41.
23. K. Yildirim et al. The solar properties of fabrics produced using different weft yarns, Textile Research Journal (2018) 88, 1543-1558.
24. Y. Yu, C. Hurren, UV protection performance of textiles affected by fiber cross-sectional shape, Textile Research Journal (2015) 85, 1946-1960.
25. E. Louris et al. Evaluating the ultraviolet protection factor (UPF) of various knit fabric structures, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 459 (2019) 012051.
26. Janusz Szosland, Struktury tkaninowe, Polska Akademia Nauk, Oddział w Łodzi, Łódź 2007.

27. M. Malinowska, Wpływ barwy i struktury wyrobów tekstylnych na właściwości ochronne przed promieniowaniem UV, praca dyplomowa inżynierska wykonana w Katedrze Materiałoznawstwa i Metrologii Włókienniczej PŁ, Łódź 2018.
28. M. Foessel et al. Praktische Erfahrungen mit Solartex-Produkten bei der Ausrüstung von Sonnenschutz-kleidung, *Melliand Textilberichte* (1997), 8, 515-518.
29. H. Gabrijelcic et al. Influence of Fabric Constructional Parameters and Thread Colour on UV Radiation Protection FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe (2009) 17, 46-54.
30. Patent PL 243 242 J. Olczyk, B. Gajdzicki, J. Lewartowska, A. Walawska „Sposób nadawania materiałom z włókien celulozowych właściwości ochronnych przed promieniowaniem UV i rozwojem mikroorganizmów.
31. M.H. Kudzin, J. Sójka-Ledakowicz, J. Mamnicka, Z. Mrozińska, A. Lisiak-Kucińska „Badania właściwości ochronnych przed promieniowaniem ultrafioletowym wyrobów włókienniczych” *Prace Instytutu Elektrotechniki* (2012) ZESZYT 256, s. 269-279.
32. J. Sójka-Ledakowicz, W. Czajkowski, J. Lewartowska, J. Mamnicka, M.H. Kudzin, W. Lota, Nowe absorbery organiczne do modyfikacji wyrobów z włókien celulozowych przeznaczonych na środki ochrony indywidualnej przed promieniowaniem nadfioletowym *Prace Instytutu Elektrotechniki* (2014) ZESZYT 266, s. 145-155.
33. W. Czajkowski, J. Mamnicka, W. Lota, J. Lewartowska, Application of reactive UV-absorbers for increasing protective properties of cellulose fabrics during standard laundering process, *Fibers and Polymers* (2012) vol. 13, nr 7, pp. 948-953.
34. J. Sójka-Ledakowicz, J. Olczyk, A. Walawska, Instytut Włókiennictwa w Łodzi; A. Laurentowska, A. Kołodziejczak-Radzimska, T. Jesionowski, Politechnika Poznańska, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej - Modyfikacja wyrobów włókienniczych przy wykorzystaniu tlenku cynku o cząstkach nanometrycznych oraz kompozytu tlenkowego ZnO-SiO₂ *Przemysł Chemiczny* nr 89/12 (2010) s.1264-1268.
35. K. Siwińska-Stefańska, A. Przybylska, T. Jesionowski, Politechnika Poznańska, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej; J. Sójka-Ledakowicz, J. Olczyk, A. Walawska, Instytut Włókiennictwa, Łódź - Wpływ kompozytu tlenkowego TiO₂-SiO₂ na właściwości barierowe wyrobów włókienniczych *Przemysł Chemiczny* nr 89/12 (2010) s.1189-1194.
36. T. Jesionowski, A. Kołodziejczak-Radzimska, F. Ciesielczyk, J. Sójka-Ledakowicz, J. Olczyk, J. Sielski, Synthesis of zinc oxide in emulsion system and deposition on PES nonwoven fabrics, *Fibres & Textiles in Eastern Europe* no.2 (2011).
37. K. Siwińska-Stefańska, T. Jesionowski, F. Ciesielczyk, Politechnika Poznańska, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej; J. Sójka-Ledakowicz, W. Lota, A. Walawska, Instytut Włókiennictwa, Łódź – Evaluation of photocatalytic properties of textile fabrics modified with titanium dioxide *Fibres & Textiles in Eastern Europe* no.2/2011
38. J. Mamnicka, W. Czajkowski, New fiber-reactive UV-absorbers increasing protective properties of cellulose fibres, *Cellulose*, vol. 19, nr 5 (2012) pp. 1781-1790.
39. W. Czajkowski, J. Paluszkiwicz, R. Stolarski, M. Kaźmierska, E. Grzesiak: Synthesis of reactive UV absorbers, derivatives of monochlorotriazine, for improvement in protecting properties of cellulose fabrics, *Dyes and Pigments* 71 (2006) 224-230.
40. Dyrektywa 2006/25/WE w sprawie minimalnych wymagań w zakresie ochrony zdrowia i bezpieczeństwa dotyczących narażenia pracowników na ryzyko spowodowane czynnikami fizycznymi (sztucznym promieniowaniem optycznym).
41. L. Hemka, L. Piotrowski, J. Lewartowska, W. Lota; Opracowanie metodyki badań oraz kryteriów oceny właściwości barierowych dla UV materiałów wyposażenia wnętrz i do budownictwa, *Prace Instytutu Elektrotechniki* (2010), zeszyt 245, s.302-316.
41. Kryteria Techniczne KT-12/2015 Odzież chroniąca przed promieniowaniem nadfioletowym (UV) dostępne w Sieci Badawczej Łukasiewicz – Łódzkim Instytucie Technologicznym
42. Kryteria Techniczne KT-13/2013 Rolety/osłony chroniące przed promieniowaniem nadfioletowym (UV) dostępne w Sieci Badawczej Łukasiewicz – Łódzkim Instytucie Technologicznym

ZIELONA REWOLUCJA MESITOL® Bio-Fix i MESITOL® BSF

Kay Müller – Tanatex Chemicals B.V.

Edyta Grzanka - Tanachem

Oczekiwania klientów oraz opinii publicznej napędzają inwestycje, które mają na celu zastąpienie niebezpiecznych substancji chemicznych. Światowe organizacje oceniają ryzyko takich substancji by zidentyfikować potrzebę ograniczeń prawnych. Dużą uwagę przywiązuje się do bisfenoli, które mogą mieć szkodliwy wpływ na działanie rozrodcze zarówno dla ludzi jak i innych organizmów żywych i dla środowiska. W najbliższej przyszłości są spodziewane ograniczenia w ich stosowaniu. Zmusza to marki, sprzedawców jak i producentów tekstyliów do szukania odpowiednich zamienników już teraz. Odpowiedź leży w najnowszym opracowaniu firmy Tanatex: MESITOL® Bio-Fix oraz MESITOL® BSF.

- MESITOL® Bio-Fix jest biopochodnym środkiem do obróbki końcowej do polamidu i mieszanek wolnym od bisfenoli, fenoli i formaldehydu. Jest wegański i zapewnia również wysoką odporność na chlorowaną wodę.
- MESITOL® Bio-Fix jest środkiem utrwalającym wolnym od bisfenoli, fenoli i formaldehydu.

To osiągnięcie stanowi poważny przełom dla przemysłu włókienniczego gdyż Tanatex znalazł rozwiązanie wolne od jakiegokolwiek bisfenolu, fenolu czy formaldehydu. Dodatkowo zastąpiliśmy te „kluczowe substancje” innymi surowcami uzyskując oczekiwane przez rynek trwałości przy zachowaniu wszystkich wymogów ekologicznych.

Właściwości i korzyści:

- Wolne od bisfenolu S, bisfenolu F, fenolu i formaldehydu
- Zgodne z GRS,
- Zaakceptowane przez Bluesign,
- Poprawiają trwałości na czynniki mokre poliamidu i mieszanek PA/EL barwionych standardowymi grupami barwników,
- Łatwo i natychmiastowo biodegradowalne,
- Nie mają wpływu na odporności na światło,
- Niskopienne,
- Do stosowania w procesach okresowych i ciągłych.

Dodatkowe zalety MESITOL BIO-Fix

- Biopochodny (zastosowane surowce nie stanowią konkurencji dla przemysłu spożywczego),
- Wegański (wolny od produktów pochodzenia odzwierzęcego),
- Certyfikat BioPreferred Product Label przyznane przez USDA,
- Wysoka odporność-na chlorowaną wodę.

BIOLUTIONS™

MESITOL® Bio-Fix jest częścią Biolutions™- gamy wysokiej jakości środków chemicznych, które spełniają kryteria naszych najbardziej wymagających klientów. Biolutions™ to gama produktów wytwarzanych z produktów pochodzenia naturalnego takiego jak kukurydza, olej lniany czy rycynowy, które nie mają zastosowania w przemyśle spożywczym.

Stosowanie produktów z gamy Biolutions™ firmy Tanatex pozwoli Ci ulepszyć Twój process produkcyjny czyniąc go bardziej zrównoważonym tak jak oczekują tego Twoi klienci i klienci Twoich klientów. Dołącz więc do zielonej rewolucji razem z gamą TANATEX Biolutions™.

THE CHALLENGE HOW CAN WE MOVE TO A BETTER WORLD THROUGH BIO-BASED TEXTILE ENHANCEMENTS?

THE ANSWER



BIO-BASED & VEGAN

USDA CERTIFIED

EVER-GROWING PORTFOLIO



CHALLENGE US TO
CHANGE YOUR WORLD.

Zarządzanie śladem węglowym poprzez analizę cyklu życia (LCA): klucz do zrównoważonego rozwoju czy problematyczny wymóg?

Carbon footprint management through life cycle analysis (LCA): the key to sustainability development or a problematic requirement?

*Magdalena Olak-Kucharczyk, Iwona Kucińska – Król, Anetta Walawska,
Joanna Olczyk, Edyta Sulak
Sieć Badawcza ŁUKASIEWICZ - Łódzki Instytut Technologiczny, Centrum Gospodarki
o Obiegu Zamkniętym,*

Streszczenie

W celu zminimalizowania negatywnego wpływu gospodarki na środowisko, Unia Europejska wprowadziła szereg regulacji proekologicznych. W jednej z nich – Europejskim Zielonym Ładzie - zakłada się wprowadzenie Cyfrowego Paszportu Produktu. Narzędziem pomocnym przy jego tworzeniu jest Analiza Cyklu Życia (LCA), pozwalająca określić ilościowo wszystkie istotne emisje i zużyte zasoby oraz wpływ na środowisko i zdrowie dla dowolnych produktów i usług, z uwzględnieniem pełnego cyklu życia produktu. Tekstylia zostaną objęte paszportem jako jedna z pierwszych grup produktów.

Abstract

In order to minimize the negative impact of the economy on the environment, the European Union has introduced a number of pro-ecological regulations. One of them – the European Green Deal – assumes the introduction of a Digital Product Passport. A tool helpful in its creation is the Life Cycle Analysis (LCA), which allows for the quantification of all significant emissions and resources used, as well as the impact on the environment and health for any products and services, taking into account the full life cycle of the product. Textiles will be covered by the passport as one of the first product groups.

Rozwój przemysłu jest nieodłącznie związany ze zmianami środowiska naturalnego, przyczyniając się m.in. do pogorszenia jego stanu czy też zmian klimatycznych. W związku z powyższym, Unia Europejska wprowadziła szereg regulacji proekologicznych mających na celu wyeliminowanie/zminimalizowanie negatywnego wpływu gospodarki na środowisko naturalne. Wśród tych regulacji wymienić należy m.in. rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2020/852 z dnia 18 czerwca 2020 r. w sprawie ustanowienia ram ułatwiających zrównoważone inwestycje, dyrektywę CSRD (ang. Corporate Sustainability Reporting Directive), jak również Europejski Zielony Ład (ang. *European Green Deal*).

Głównym celem Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2020/852, potocznie zwanego Taksonomią, jest zwiększenie poziomu ochrony środowiska poprzez przekierowanie kapitału z inwestycji szkodzących środowisku na bardziej ekologiczne alternatywy [1].

Kolejny akt prawny, dyrektywa CSRD, nakłada na firmy obowiązek składania corocznych raportów niefinansowych, których jednym z elementów jest ujawnienie informacji dotyczących śladu węglowego. Ślad węglowy (ang. *carbon footprint*) jest uproszczeniem śladu środowi-

skowego i uwzględnia wszystkie gazy cieplarniane zidentyfikowane przez Międzyrządowy Zespół ds. Zmian Klimatu: dwutlenek węgla, metan, podtlenek azotu, wodorofluorowęglowodory, perfluorowęglowodory i sześć fluorków siarki. W atmosferze kilogram każdego z tych gazów powoduje inny stopień wpływu ze względu na inny czas przebywania. W badaniu śladu węglowego zwykle wykorzystuje się horyzont czasowy 100 lat [2]. Wpływ innych gazów cieplarnianych niż dwutlenek węgla przelicza się tak by otrzymać jednostkę: kilogram ekwiwalentu dwutlenku węgla (kg CO₂-eq) [3]. Firmy, które dotychczas podlegały obowiązkom wynikającym z Dyrektywy NFRD (ang. *Nonfinancial Disclosure Reporting Directive*), w roku 2025 będą zobowiązane do złożenia wyżej wymienionych raportów za rok 2024. Lista firm podlegająca temu obowiązkowi będzie poszerzana sukcesywnie co roku [4].

Europejski Zielony Ład jest to nowa strategia na rzecz wzrostu, która ma na celu przekształcenie UE w sprawiedliwe i prosperujące społeczeństwo żyjące w nowoczesnej, zasobooszczędnej i konkurencyjnej gospodarce, która w 2050 r. osiągnie zerowy poziom emisji gazów cieplarnianych netto i w ramach której wzrost gospodarczy będzie oddzielony od wykorzystania zasobów naturalnych. Celem niniejszej strategii jest również ochrona, zachowanie i poprawa kapitału naturalnego UE oraz ochrona zdrowia i dobrostanu obywateli przed zagrożeniami i negatywnymi skutkami związanymi ze środowiskiem [5]. Głównym filarem Europejskiego Zielonego Ładu jest plan działania UE dotyczący gospodarki o obiegu zamkniętym na rzecz czystszej i bardziej konkurencyjnej Europy, celem którego jest przyspieszenie zmiany transformacyjnej przy jednoczesnym wykorzystaniu działań w zakresie gospodarki o obiegu zamkniętym realizowanych od 2015 r [6]. W ramach Europejskiego Zielonego Ładu rozpoczęto prace nad Cyfrowym Paszportem Produktu (*Digital Product Passport*), czyli cyfrowym zestawem danych umożliwiającym identyfikację produktu, jego składu oraz pochodzenia w całym cyklu jego życia, począwszy od surowców, poprzez półprodukty, na zagospodarowaniu odpadów skończywszy. Cyfrowy Paszport Produktu ma na celu wsparcie produkcji i konsumpcji zgodnej z zasadami zrównoważonego rozwoju, w szczególności gromadzenie i udostępnianie danych o produkcie i łańcuchu dostaw, umożliwienie poprawy identyfikowalności produktów na kolejnych ogniwach łańcucha wartości oraz ułatwienie kontroli zgodności produktu. Poza tym, może gwarantować większe bezpieczeństwo produktu oraz może być narzędziem pomocnym w skutecznej walce z podróbkami, czy też z tzw. *greenwashingiem*, czyli wprowadzającymi w błąd konsumenta deklaracjami dotyczącymi zgodności produktu z normami ochrony środowiska. Jako pierwsze paszportem zostaną objęte baterie, tekstylia, elektronika oraz produkty branży budownictwa,

a następnie urządzenia elektryczne i elektroniczne.

Narzędziem pomocnym przy tworzeniu Cyfrowego Paszportu Produktu jest Analiza Cyklu Życia (LCA) z ang. *Life Cycle Assessment*. LCA jest metodą ustrukturyzowaną, kompleksową

wą i znormalizowaną na szczeblu międzynarodowym. Metodologię analizy LCA opisują normy ISO 14040 oraz ISO 14044. Przy zastosowaniu LCA, można dowolne produkty i usługi określić i powiązać w sposób ilościowy ze wszystkimi istotnymi emisjami i zużytymi zasobami, wpływem na środowisko i zdrowie oraz problemami wyczerpywania zasobów. Metoda ta uwzględnia pełny cykl życia produktu: od pozyskania zasobów, poprzez produkcję, użytkowanie i recykling, aż do utylizacji odpadów, co pozwala uniknąć rozwiązywania jednego problemu środowiskowego przy jednoczesnym tworzeniu innych. Ocena cyklu życia jest zatem istotnym i skutecznym wsparciem w podejmowaniu decyzji, mających na celu bardziej zrównoważoną konsumpcję i produkcję. Zgodnie z normą ISO 14040:2006, analiza LCA opiera się na czterech głównych fazach: określeniu celu i zakresu analizy (*Goal and scope analysis*), sporządzeniu inwentarza/zbioru i jego analizie (*Inventory analysis*), ocenie wpływu na środowisko (*Impact assessment*) oraz interpretacji wyników (*Interpretation*).

Na wstępie analizy należy określić jej cel oraz zakres. Analiza LCA może znaleźć zastosowanie podczas etapu rozwoju i ulepszania produktu/usługi, planowania strategicznego, zaprezentowania wpływu na środowisko, działań marketingowych i in. Można wyróżnić trzy najpopularniejsze zakresy (modele) LCA:

- od kołyski do grobu (*Cradle to Grave*) – produkt/usługa podlega ocenie od etapu pozyskiwania surowców poprzez transport, proces produkcyjny, dystrybucję, konsumpcję produktu/usługi aż do jego zagospodarowania jako odpad,
- od kołyski do bramy (*Cradle to Gate*) - produkt/usługa podlega ocenie od etapu pozyskiwania surowców poprzez transport, proces produkcyjny, dystrybucję do momentu opuszczenia bram zakładu produkcyjnego,
- od kołyski do kołyski (*Cradle to Cradle*) - produkt/usługa podlega ocenie od etapu pozyskiwania surowców poprzez transport, proces produkcyjny, dystrybucję, konsumpcję produktu/usługi oraz recykling,

Kolejnym krokiem analizy jest sporządzenie inwentarza/zbioru i jego analiza, czyli określenie wszystkich wejść i wyjść dla danego produktu/usługi w jego cyklu życia. Wejściami mogą być ilości surowców, energia, woda itp., wykorzystane w procesie produkcji. Natomiast, do wyjść należy zaliczyć wytworzone odpady, emisje np. ścieków, gazów oraz gotowy produkt. W kolejnym etapie następuje analiza pozyskanych danych, ich przeliczenie na odpowiednie wskaźniki i grupowanie emisji wpływających na ten sam czynnik w tzw. kategorie wpływu (*Impact Categories*). Powszechnie stosowane są następujące kategorie wpływu: zdrowie człowieka (*Human toxicity*), ślad węglowy (*global warming potential*, (*carbon footprint*)), ekotoksyczność (*ecotoxicity*), zakwaszenie (*acidification*), eutrofizacja (*eutrophication*). Ostatnim etapem analizy

LCA jest interpretacją wyników, która pozwala na wyciągnięcie wniosków i sformułowanie odpowiednich rekomendacji.

Wyniki analizy LCA mogą być wykorzystane m.in. do podejmowania decyzji w zakresie rozwoju i doskonalenia produktu/usługi, planowania strategicznego, informowania klientów o wpływie danego produktu/usługi na środowisko, np. poprzez deklaracje środowiskowe (EPD) czy działań marketingowych.

Wprowadzane regulacje prawne, stanowią istotne wyzwanie dla przedsiębiorstw. Z jednej strony stają one przed koniecznością dostosowania się do nowych obowiązków i spełnienia wymagań wspólnoty europejskiej, a z drugiej muszą się zmierzyć ze wzrostem świadomości konsumentów i wychodzeniem naprzeciw ich oczekiwaniom w kierunku bardziej zrównoważonych produktów. Dla firm, które odpowiednio wdrożą wyniki analizy LCA w swojej działalności może stać się ona kluczowym elementem strategii zrównoważonego rozwoju, przynosząc korzyści zarówno środowiskowe, jak i ekonomiczne.

Literatura:

1. ROZPORZĄDZENIE PARLAMENTU EUROPEJSKIEGO I RADY (UE) 2020/852 z dnia 18 czerwca 2020 r. w sprawie ustanowienia ram ułatwiających zrównoważone inwestycje, zmieniające rozporządzenie (UE) 2019/2088. (n.d.). Komisja Europejska.
2. Peters, G., Svanström, M., Roos, S., Sandin, G., & Zamani, B. (2015). Carbon footprints in the textile industry. In *Handbook of Life Cycle Assessment (LCA) of Textiles and Clothing* (pp. 3–30). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100169-1.00001-0>
3. Cimatti, B., Campana, G., & Carluccio, L. (2017). Eco Design and Sustainable Manufacturing in Fashion: A Case Study in the Luxury Personal Accessories Industry. *Procedia Manufacturing*, 8, 393–400. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2017.02.050>
4. DYREKTYWA PARLAMENTU EUROPEJSKIEGO I RADY (UE) 2022/2464 z dnia 14 grudnia 2022 r. w sprawie zmiany rozporządzenia (UE) nr 537/2014, dyrektywy 2004/109/WE, dyrektywy 2006/43/WE oraz dyrektywy 2013/34/UE w odniesieniu do sprawozdawczości przedsiębiorstw w zakresie zrównoważonego rozwoju. (n.d.). Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej.
5. KOMUNIKAT KOMISJI DO PARLAMENTU EUROPEJSKIEGO, RADY EUROPEJSKIEJ, RADY, KOMITETU EKONOMICZNO-SPOŁECZNEGO I KOMITETU REGIONÓW, Europejski Zielony Ład. (n.d.). Komisja Europejska.
6. KOMUNIKAT KOMISJI DO PARLAMENTU EUROPEJSKIEGO, RADY, EUROPEJSKIEGO KOMITETU EKONOMICZNO-SPOŁECZNEGO I KOMITETU REGIONÓW, Nowy plan działania UE dotyczący gospodarki o obiegu zamkniętym na rzecz czystszej i bardziej konkurencyjnej Europy. (n.d.). Komisja Europejska.

Badania nad materiałami opakowaniowymi na bazie polimerów włóknistych pochodzących z odpadów rolniczych w aspekcie analizy cyklu życia produktu (LCA)

Research on packaging materials based on fibrous polymers derived from agricultural waste in the aspect of product life cycle analysis (LCA)

Marcin H. Kudzin^{a,}, Małgorzata Świerczyńska^{a,b}, Anetta Walawska^a, Edyta Sulak^a, Anna Kaczmarek^a, Zdzisława Mrozińska^a*

^{a)} Sieć Badawcza Łukasiewicz - Łódzki Instytut Technologiczny, ul. Marii Skłodowskiej-Curie 19/27, 90-570 Łódź, Centrum Gospodarki o Obiegu Zamkniętym, ul. Brzezińska 5/15, 92-103 Łódź

^{b)} Politechnika Łódzka, Instytut Technologii Polimerów i Barwników, Wydział Chemiczny, ul. Stefanowskiego 16, 90-537 Łódź

Streszczenie

Odpady opakowaniowe stanowią obecnie znaczną część wszystkich generowanych odpadów. Aby zmniejszyć ich wpływ na środowisko poszukuje się alternatywnych, zrównoważonych materiałów. W ramach realizowanego w Łukasiewicz-ŁIT projektu M-ERA.NET o akronimie SustainFibresFCM opracowywane są nowe, bezpieczne w stosowaniu i wpisujące się w założenia zrównoważonego rozwoju materiały włókniste, pochodzące z upcyklingu odpadów rolniczych, które zostaną wykorzystane do wytworzenia opakowań żywności. W pracy omówiono eksplozyjno-parową metodę pozyskiwania włókien celulozowych z biomasy, a także możliwości ich dalszego przetwórstwa poprzez bielenie i modyfikację chemiczną w procesie fosforylacji. Modyfikacja celulozy poprzez fosforylację umożliwia nadanie jej nowych właściwości oraz zwiększa jej bioaktywność.

Abstract

Packaging waste currently constitutes a significant part of all generated waste. In order to reduce their impact on the environment, alternative, sustainable materials are sought. As a part of the M-ERA.NET project implemented at Łukasiewicz-ŁIT (acronym SustainFibresFCM), new, safe to use and sustainable fibrous materials are being developed. These materials originate from upcycled agricultural waste and will be used to produce food packaging. In this paper, the explosive-steam method of obtaining cellulose fibers from biomass, as well as the possibilities of their further processing through bleaching and chemical modification in the phosphorylation process have been shown. Modification of cellulose through phosphorylation allows it to be given new properties and increases its bioactivity.

Wstęp

Tworzywa sztuczne stosowane do produkcji opakowań stanowią obciążenie dla środowiska naturalnego ze względu na powstające z nich odpady. Według danych Eurostatu w 2021 r. każdy Europejczyk wytworzył średnio ponad 188 kg odpadów opakowaniowych. Stanowią one blisko 1/3 stałych odpadów komunalnych. W 2021 r. w UE wygenerowanych zostało 84 mln ton odpadów opakowaniowych, o 24% więcej w porównaniu do wygenerowanych w 2010 r. 34 mln ton odpadów opakowaniowych to papier i tektura. Brak podjęcia działań może skutkować dal-

szym wzrostem ilości odpadów opakowaniowych, tj. zwiększeniem ich ilości o kolejne 19% do 2030 r. [1]. W listopadzie 2022 r. Komisja Europejska przedstawiła propozycję przepisów o opakowaniach i odpadach opakowaniowych mających na celu m.in. ograniczenie wytwarzania tych odpadów i promowanie gospodarki opakowaniowej o obiegu zamkniętym w sposób racjonalny kosztowo, spójnych z celami Europejskiego Zielonego Ładu i związanego z nim planu działania dotyczącego gospodarki o obiegu zamkniętym (GOZ Gospodarka o Obiegu Zamkniętym lub gospodarka cyrkularna, ang. *circular economy*).

Celem polityki w ramach inicjatyw Europejskiego Zielonego Ładu jest osiągnięcie neutralności dla klimatu w Europie do roku 2050. Szereg działań, na który składa się Europejski Zielony Ład stymuluje rozwój badań w zakresie inżynierii materiałowej, w tym opracowanie nowych materiałów, które zmniejszają naszą zależność od ropy, gazu i węgla [2]. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/904 w sprawie zmniejszenia wpływu niektórych produktów tworzyw sztucznych na środowisko (punkt 14) wzywa do znacznego ograniczenia stosowania produktów jednorazowego użytku wytworzonych z tworzyw sztucznych oraz zastąpienia ich alternatywnymi materiałami [3]. Alternatywne materiały na potrzeby zrównoważonych materiałów opakowaniowych powinny w idealnym przypadku pochodzić z zasobów odnawialnych lub strumieni odpadowych z przetwarzania produktów rolnych lub spożywczych, które nie konkurują z pierwotną produkcją żywności.

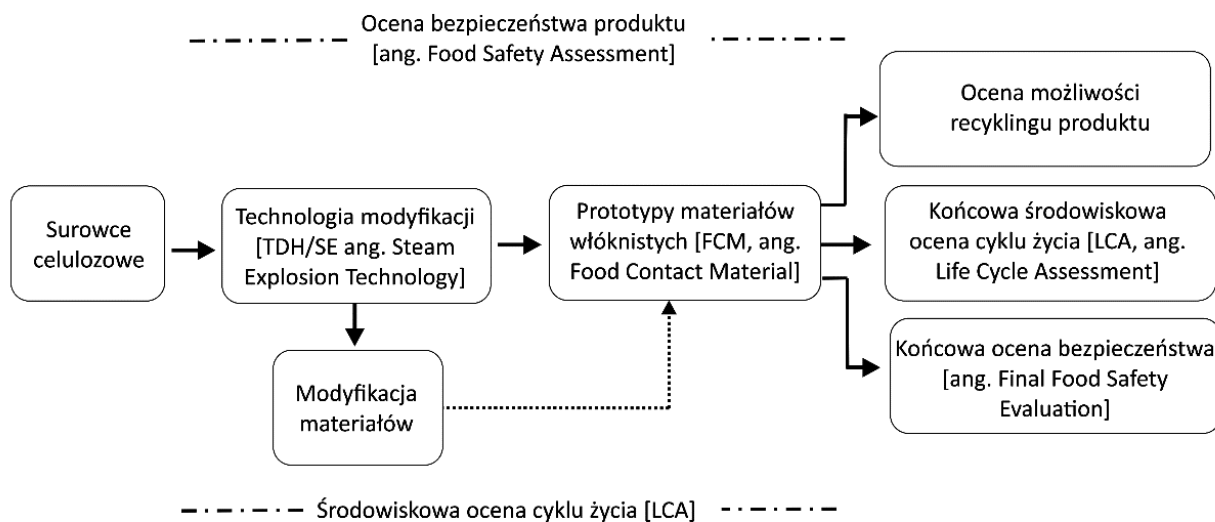
M-ERA.NET jest międzynarodową siecią, której członkiem jest Narodowe Centrum Nauki (NCN), finansującą badania z obszaru inżynierii materiałowej. M-ERA.NET ogłasza, wspierane przez Komisję Europejską konkursy na projekty realizowane przez międzynarodowe zespoły badawcze.

W Łódzkim Instytucie Technologicznym należącym do Sieci Badawczej Łukasiewicz realizowany jest międzynarodowy projekt w ramach konkursu M-ERA.NET pt.: *Development of sustainable fibre-based food packaging materials made from agricultural residues using safety-by-design* (akronim: SustainFibresFCM, nr 2022/04/Y/ST4/00157), który w swoich założeniach wpisuje się w problematykę inicjatyw Europejskiego Zielonego Ładu [4]. W skład konsorcjum projektu SustainFibresFCM wchodzi 5 podmiotów. Obok Łukasiewicz-ŁIT w projekcie uczestniczą instytuty z Austrii i Niemiec [5].

Celami projektu SustainFibresFCM są:

- opracowanie nowych, bezpiecznych w stosowaniu i wpisujących się w doktrynę zrównoważonego rozwoju materiałów włóknistych pochodzących z *upcyklingu* odpadów rolniczych, które zostaną wykorzystane do wytworzenia opakowań żywności;
- projektowanie zgodne z europejskimi regulacjami dotyczącymi bezpieczeństwa materiałów posiadających bezpośredni kontakt z żywnością (FCM, ang. *food contact material*);

- kompleksowa ocena procesów, surowców i gotowych produktów, w tym ich wpływ na środowisko (środowiskowa ocena cyklu życia, LCA, ang. *life-cycle assessment*), ocenę bezpieczeństwa chemicznego i biologicznego (ang. *Food Safety Assessment*), badanie przydatności do recyklingu (Rys.1).



Rys. 1. Założenia projektu SustainFibresFCM

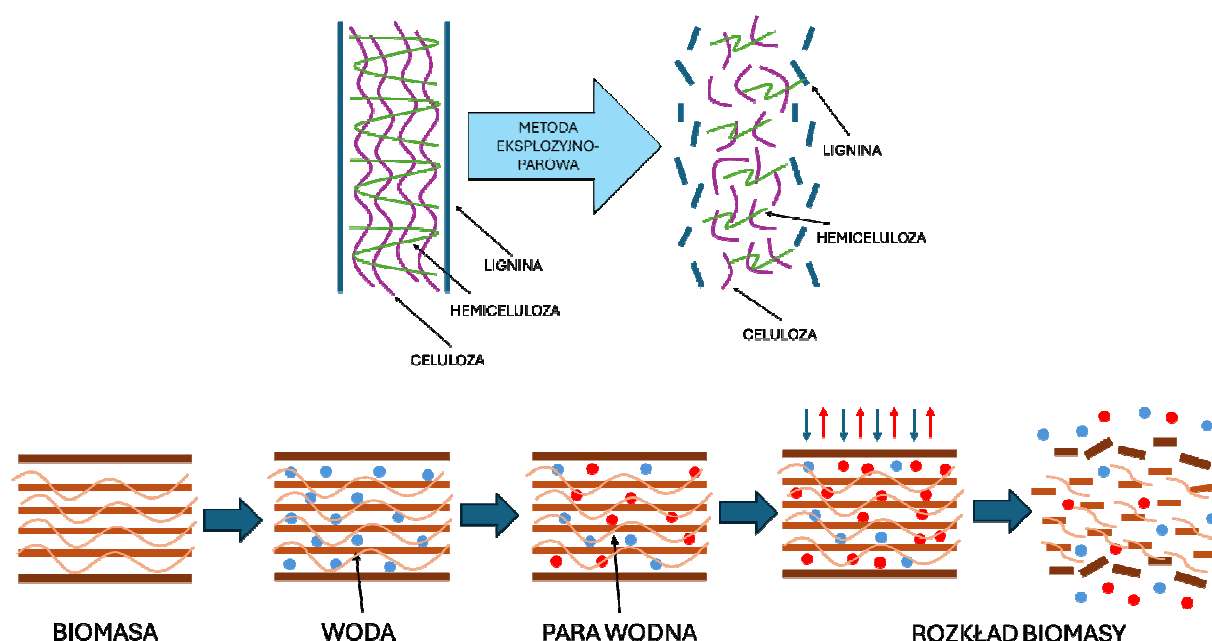
Metoda eksplozyjno-parowa w pozyskiwaniu włókien celulozowych z odpadów rolniczych

Odpady rolnicze są zasobami, które występują w dużych ilościach, lecz pozostają w dużej mierze niewykorzystane [6]. Najczęściej są one utylizowane w sposób szkodliwy dla środowiska, np. poprzez spalanie, które powoduje zanieczyszczenie powietrza w wyniku emisji gazów cieplarnianych [6]. Z tego względu, zrównoważone zarządzanie odpadami rolniczymi staje się coraz ważniejszym problemem w globalnych działaniach na rzecz osiągnięcia równowagi pomiędzy ochroną środowiska a rozwojem gospodarczym [6].

Odpady rolnicze stanowią biomasę lignocelulozową, która składa się głównie z celulozy, hemicelulozy oraz ligniny [6-8]. Biomasa ta stanowi cenny surowiec energetyczny, a także istotne źródło pozyskiwania włókien celulozowych, które mogą zostać wykorzystane do produkcji różnych materiałów, takich jak np. opakowania [6,8,9].

Obecnie wykorzystuje się wiele metod pozyskiwania włókien celulozowych z biomasy lignocelulozowej, a jedną z nich jest metoda eksplozyjno-parowa (Rys. 1). Metoda eksplozyjno-parowa stanowi obiecującą „proekologiczną” alternatywę wykorzystując zarówno działanie wysokiej temperatury, jak i sił mechanicznych [6,10]. Polega ona na poddaniu biomasy działaniu pary wodnej pod zwiększonym ciśnieniem i przy stosunkowo wysokiej temperaturze, a następnie szybkim obniżeniu ciśnienia, co prowadzi do eksplozji dekompresyjnej, w wyniku której dochodzi do mechanicznej defibrylacji surowca [6, 9-16]. W trakcie tego procesu lignina ulega depo-

limeryzacji, zaś hemiceluloza częściowej hydrolizie [6-9,11,14]. Do podstawowych zalet metody eksplozyjno-parowej zaliczyć można stosunkowo niskie koszty technologii oraz niskie zużycie energii (w porównaniu do np. homogenizacji wysokociśnieniowej), a także brak konieczności stosowania chemikaliów [6,9,16]. Dzięki temu metoda ta uchodzi za bardziej przyjazną środowisku [15, 16].



Rys. 2. Rozkład masy lignocelulozowej w wyniku działania metody eksplozyjno-parowej.

Technologia opracowana przez firmę AGRES SYSTEMS (konsorcjanta w projekcie Sustain-FibresFCM) oparta jest na metodzie eksplozyjno-parowej (z ang. *steam explosion*) i wykorzystuje termiczną hydrolizę ciśnieniową oraz relaksację szokową z efektem eksplozji pary w wyniku czego z odpadów rolniczych pozyskiwana jest pulpa celulozowa, będąca źródłem włókien celulozowych. Najpierw biomasa, po odpowiednim wstępnym rozdrobnieniu i nawilżeniu, jest poddawana obróbce w piecu parowym w temperaturach od 150 do 180°C. W wyniku tego procesu, dochodzi do częściowego rozkładu cukrów (hemicelulozy) i osłabienia wiązań ligniny w strukturach biomasy. Po tym etapie następuje szybkie obniżenie ciśnienia podczas odprowadzania surowca, co powoduje szokowe rozszerzenie około 10% zawartej w surowcu wody. Siły mechaniczne generowane przez tę reakcję rozdrabniają już osłabione struktury włókien. W kolejnych etapach przetwarzania uzyskane związki włókniste bogate w celulozę są mechanicznie fibrylowane, rafinowane, myte i oddzielane od produktów ubocznych. Produkty uboczne są kierowane do biogazowni w celu produkcji biogazu, podczas gdy odwodniana masa celulozowa jest pozyskiwana w celu dalszego przetwórstwa.

Bielenie

Włókna celulozowe uzyskane z biomasy celulozowej metodą eksplozyjno-parową charakteryzują się niewielką długością (poniżej 1 cm) oraz ciemnobrązową barwą. W celu zwiększenia ich przydatności do wykorzystania w branży opakowaniowej, szczególnie do opakowań żywności, niezbędne jest chociaż częściowe usunięcie z nich substancji barwnych. Można tego dokonać zarówno w procesie analogicznym do tradycyjnego procesu bielenia stosowanego we włókiennictwie, w roztworach wodnych zawierających nadtlenek wodoru lub równowagowy kwas nadoctowy [17], jak i przy wykorzystaniu rozwijanych w Łukasiewicz-LIT metod bezwodnych.

Obecnie, najbardziej rozpowszechnione w przemyśle włókienniczym jest bielenie wyrobów z włókien celulozowych za pomocą nadtlenu wodoru. Proces bielenia odbywa się w wysokiej temperaturze (98°C), w stosunkowo długim czasie, w silnie alkalicznym środowisku (pH >11)

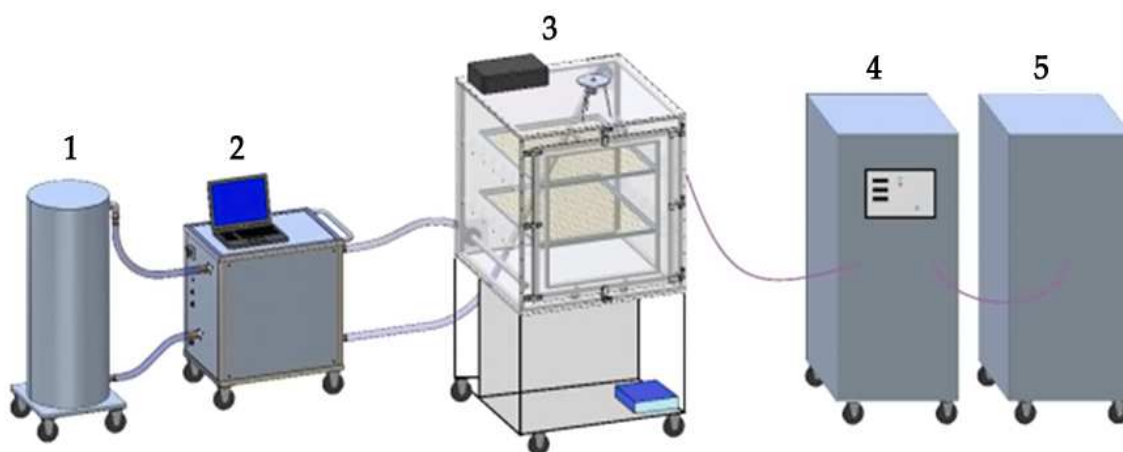
i wymaga użycia stabilizatorów rozkładu nadtlenu wodoru. Po procesie bielenia nadtlennowego konieczne jest usunięcie pozostałych stabilizatorów oraz nierozłożonego nadtlenu wodoru, który może powodować chemiczną degradację celulozy. Dlatego też zużycie wody i energii w procesie bielenia oraz w trakcie poprzedzającej go obróbki wstępnej jest bardzo duże i wynosi nawet 100 – 150 dm³ wody na 1 kg wyrobu oraz od 5 do 20 kWh/kg wyrobu włókienniczego [18].

Kąpielowe bielenie wyrobów z włókien celulozowych z zastosowaniem kwasu nadoctowego (10-15%) pozwala na uzyskanie oszczędności wody (proces bielenia wykonuje się przy pH w zakresie 6-8, co umożliwia zmniejszenie ilości operacji płukania po bieleniu) i energii (niższa temperatura bielenia 60-80 °C) oraz skrócenie całkowitego czasu bielenia [17].

Proekologiczną alternatywę wysoko efektywnych, ale dla wodo- i energochłonnych procesów bielenia w kąpeli, stanowią metody bielenia za pomocą środków utleniających w fazie gazowej – waporyzowanego nadtlenu wodoru i/lub ozonu [19-20].

Procedury bielenia w fazie gazowej, ze względu na niższą temperaturę (35 °C vs. 98 °C) i minimalne zużycie wody, mają zalety ekonomiczne i środowiskowe – nie są tu generowane ścieki, co pozwala na ich wykorzystanie w zastosowaniach półprzemysłowych. Badania wykazały [19-20], że obróbka materiałów bawełnianych z wykorzystaniem ozonu i nadtlenu wodoru w fazie gazowej pozwala na jednoczesne uzyskanie efektu wybielania i dezynfekcji. W projekcie Sustain-FibresFCM zastosowano metodą obróbki z wykorzystaniem waporyzowanego nadtlenu wodoru oraz ozonu do usunięcia substancji barwnych z biomasy celulozowej. Procesy prowadzono w prototypowym urządzeniu do suchej, niskotemperaturowej obróbki materiałów włóknistych z wykorzystaniem utleniaczy w fazie gazowej. Aparatura przedstawiona jest schematycznie na rysunku 3 i składa się z następujących elementów:

- a. Kolumna absorpcyjna z filtrem (1);
- b. Jednostka centralna, w której umieszczono generator odparowanego (gazowego) nadtlenu wodoru, umożliwiający zadawanie parametrów procesu i kontrolę wskazań czujników umieszczonych w komorze (2);
- c. Hermetycznie zamknięta komora robocza o objętości około 1 m³, wykonana z przezroczystego tworzywa sztucznego odpornego na działanie nadtlenu wodoru (szkło akrylowe), wyposażona wentylator i zestaw czujników umożliwiających kontrolę wilgotności względnej, temperatury, stężenia utleniacza, ciśnienia (3);
- d. Generator ozonu, umożliwiający zapewnienie stężenia ozonu w komorze do około 60 g/m³ (4);
- e. Koncentrator tlenu (5).



Rys. 3. Prototypowe urządzenie do suchej, niskotemperaturowej obróbki materiałów włóknistych z zastosowaniem środków utleniających w fazie gazowej, tj. nadtlenu wodoru i/lub ozonu; (1 - kolumna absorpcyjna z filtrem; 2 - jednostka centralna z generatorem waporyzowanego nadtlenu wodoru; 3 - komora robocza; 4 - generator ozonu; 5 - koncentrator tlenu)

Przykładowe zdjęcia włókien celulozowych uzyskanych z biomasy celulozowej metodą eksplozyjno-parową, poddanych alkalicznej obróbce wstępnej w kąpeli zawierającej wodorotlenek sodu i węglan sodu oraz procesowi bielenia w kąpeli wodnej zawierającej nadtlenek wodoru w środowisku alkalicznym zostały pokazane na rys. 4.



Rys. 4. Zdjęcia włókien celulozowych uzyskanych z biomasy celulozowej metodą eksplozyjno-parową poddanych 1- tylko alkalicznej obróbce wstępnej, 2 – tylko jednokrotnemu procesowi bielenia w kąpeli zawierającej nadtlenek wodoru, 3 - alkalicznej obróbce wstępnej i jednokrotnemu procesowi bielenia w kąpeli zawierającej nadtlenek wodoru, 4 - alkalicznej obróbce wstępnej i dwukrotnemu procesowi bielenia w kąpeli zawierającej nadtlenek wodoru

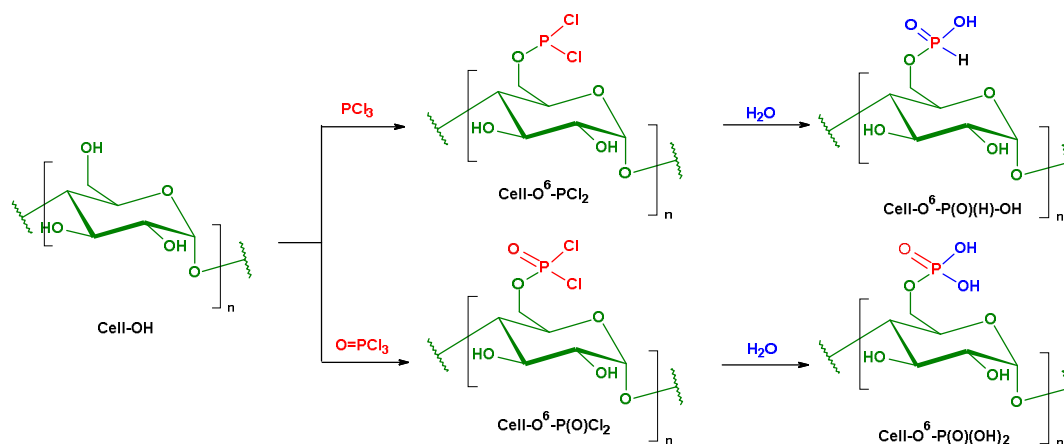
Modyfikacja chemiczna celulozy

Wyjątkowe właściwości chemiczne, fizyczne oraz mechaniczne sprawiają, że celuloza ma bardzo szerokie zastosowanie w przemyśle [21]. Celuloza ze względu na swoją strukturę przyciąga uwagę świata nauki jako surowiec możliwy do modyfikacji. Modyfikacja fizykochemiczna tego polisacharydu umożliwia uzyskanie określonych parametrów wytrzymałościowych i strukturalnych [21-23].

Modyfikacje chemiczne celulozy poprzez tworzenie na jej powierzchni nowych grup funkcyjnych, które zmieniają jej reaktywność i właściwości otwierają dalsze możliwości dla nowych zastosowań w różnych dziedzinach. Grupy hydroksylowe monomerów celulozy można częściowo lub całkowicie poddać reakcji z różnymi odczynnikami, w tym przez sprzęganie z kwasami i bezwodnikami, szczepienie siloksanami, izocyjanianami i szczepienie przez inicjację rodnikową lub polimeryzację z otwarciem pierścienia, itp. dając różne, modyfikowane powierzchniowo produkty [21-25]. Przykładem modyfikacji struktury celulozy, otwierającym drogę do nowych właściwości oraz potencjalnych funkcji jest proces fosforylacji [21]. Fosforylacja jest reakcją przyłączenia reszty fosforanowej do nukleofilowego atomu dowolnego związku chemicznego. Grupy hydroksylowe celulozy mogą być częściowo lub całkowicie poddane reakcji z różnymi odczynnikami, w tym sprzęganie z kwasami i bezwodnikami itp., dając różne produkty o zmodyfikowanej powierzchni [26-28]. Chemiczna modyfikacja celulozy poprzez fosforylację zwiększa również jej bioaktywność oraz dostarcza nowych pochodnych i biomateriałów o określonych zastosowaniach końcowych [29].

W projekcie SustainFibresFCM celem naukowym jest zbadanie procesu fosforylacji otrzymanej masy celulozowej inicjowanej przez różne czynniki, w tym w fazie gazowej (badania

struktury włókna: CNF vs. CNF-MF [21]), a następnie wytwarzanie kompleksów fosforanów celulozy [np. $\text{Cel-O-P} \times \text{M}^{2+}$ (Rys. 1.)] oraz testy fizykochemiczne i biologiczne *in vitro* natury fosforylowanych włókien (Rys. 5.).



Rys. 5. Schemat fosforylacji celulozy przez PCl_3 i P(O)Cl_3 [21]

Główne hipotezy badawcze:

- grupy hydroksylowe monomerów celulozy mogą być częściowo lub całkowicie derywatyzowane przez różne odczynniki, w tym reakcję z kwasami, chlorkami i bezwodnikami organofosforowymi w celu uzyskania produktów o zmodyfikowanej powierzchni;
- funkcje fosforanowo-estrowe utworzone na powierzchni polisacharydu mają ładunek ujemny, co umożliwi tworzenie stabilnych kompleksów;
- modyfikacja włókien celulozowych spowoduje zmiany we właściwościach fizykochemicznych struktury polimeru, co może skutkować lepszymi właściwościami w zastosowaniach jako materiał na opakowania żywności.

W celu weryfikacji hipotez projektu zaplanowano następujące prace eksperymentalne:

- chemiczna modyfikacja celulozy poprzez fosforylację powierzchniowych grup hydroksylowych chlorkami kwasu fosforowego [P(III) i P(V)] w fazie gazowej;
- badania fizykochemiczne otrzymanych biopolimerów Cel-O-P : miareczkowanie potencjometryczne funkcji fosforanowych, oznaczanie miedzi w ww. kompleksach (AAS), spektrometria IR (FTIR-ATR), spektrometria fotoelektronów rentgenowskich (XPS), skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) i różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC);
- badania właściwości mechanicznych modyfikowanych włókien, w tym wytrzymałości, elastyczności, stabilności, odporności na wilgoć w porównaniu z materiałem niemodyfikowanym.

Analiza cyklu życia (LCA)

Analiza cyklu życia (LCA) jest ważnym etapem projektu SustainFibresFCM i stanowi kluczowe narzędzie wspierające proces podejmowania decyzji w celu promowania zrównoważonej produkcji danego materiału [30]. Zgodnie z normą ISO 14040, proces *analizy cyklu życia* składa się z czterech podstawowych etapów. Pierwszym z nich jest określenie celu oraz zakresu analizy (*Goal and scope definition*), które wyznacza ramy i granice badania. Kolejnym etapem jest analiza zbioru danych inwentaryzacyjnych (*Life Cycle Inventory*), gdzie gromadzone są dane na temat przepływów materiałowych i energetycznych. Trzecia faza to ocena wpływu na środowisko (*Life Cycle Impact Assessment*), której celem jest określenie potencjalnych skutków środowiskowych zidentyfikowanych przepływów. Ostatnim krokiem jest interpretacja wyników (*Life Cycle Interpretation*), która dostarcza wniosków i rekomendacji na podstawie przeprowadzonych analiz [31–33].

LCA stanowi powszechnie stosowane narzędzie w przemyśle oraz badaniach naukowych, służące do kompleksowej oceny wpływu środowiskowego różnych produktów, w tym opakowań [31,34,35]. W ostatnich latach obserwujemy wzmożone zainteresowanie tym narzędziem, szczególnie w kontekście opakowań, co znajduje odzwierciedlenie w licznych badaniach. Specjalnym wyzwaniem w ocenie cyklu życia opakowań jest stosowanie odpowiednich wskaźników charakteryzujących obieg zamknięty. Literatura dzieli te wskaźniki na trzy poziomy: mikroskalę (dotyczącą produktów lub firm), mezoskalę (systemy przemysłowe) oraz makroskalę (miejską, regionalną, krajową lub ponadnarodową) [36].

Podsumowanie

W ostatniej dekadzie intensyfikacja debat naukowych skupiła się na opracowywaniu nowych metod i wskaźników, które umożliwią dokładniejsze obliczenia efektywności obiegu zamkniętego dla produktów i usług. Szczególny nacisk kładzie się na rolę opakowań, które są kluczowym elementem systemów gospodarki o obiegu zamkniętym (GOZ) [37,38]. Coraz większe zainteresowanie produktami celulozowymi wynika z ich potencjału w kontekście zrównoważonego rozwoju [39,40]. Opakowania celulozowe zyskują w tym kontekście coraz większą uwagę ze względu na swoje ekologiczne właściwości, takie jak biodegradowalność oraz niskie oddziaływanie na środowisko w porównaniu z innymi materiałami opakowaniowymi. Przemysł celulozowy, w odpowiedzi na rosnące wymagania ekologiczne, podejmuje wysiłki w celu poprawy swojego profilu środowiskowego, co sprawia, że wyroby celulozowe stają się coraz bardziej atrakcyjnym wyborem jako opakowania w nowoczesnej gospodarce [41–45]. W związku z tym prowadzone są intensywne badania nad optymalizacją ich produkcji, wykorzystania oraz oceny wpływu na środowisko przy zastosowaniu LCA [46]. Wzrost zapotrzebowania na produkty celu-

lozowe stwarza konieczność rozwoju efektywnych technologii produkcyjnych oraz wdrażania bardziej ekologicznych praktyk. Dzięki ocenie cyklu życia możliwe jest nie tylko monitorowanie oddziaływania na środowisko, ale także identyfikowanie obszarów, w których można wprowadzać innowacje mające na celu dalsze zmniejszenie negatywnych skutków dla środowiska. Ostatecznie, LCA stanowi kluczowe narzędzie w dążeniu do zrównoważonego rozwoju w kontekście rosnącej popularności produktów celulozowych i potrzeb związanych z gospodarką o obiegu zamkniętym.

Finansowanie: Badania były realizowane w ramach projektu M-ERA.NET 2022 Narodowego Centrum Nauki, nr 2022/04/Y/ST4/00157.

Literatura

- [1] General Secretariat of the Council of the European Union Information Services Unit Rue de la Loi/Wetstraat 175 1048 Bruxelles/Brussel Belgique/België 21 marca 2024:
<https://www.consilium.europa.eu/pl/policies/packaging/#rise>
- [2] Komunikat Komisji do Parlamentu Europejskiego, Rady Europejskiej, Rady, Komitetu Ekonomiczno-Społecznego i Komitetu Regionów, Komisja Europejska, Bruksela, 11.12.2019 r. com (2019).
- [3] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/904 z dnia 5 czerwca 2019 r. w sprawie zmniejszenia wpływu niektórych produktów z tworzyw sztucznych na środowisko. Parlament Europejski i Rada Unii Europejskiej, Document 32019L0904.
- [4] <https://www.era-learn.eu/network-information/networks/m-era.net3/m-era-net-call-2022/development> -of-sustainable-fibre-based-food-packaging-materials-made-from-agricultural-residues-using-safety-by-design
- [5] <https://ncn.gov.pl/wspolpraca-zagraniczna/wspolpraca-wielostronna/konkurs-mera>
- [6] Serrano-Martínez, V.M.; Pérez-Aguilar, H.; Carbonell-Blasco, M.P.; Arán-Ais, F.; Orgilés-Calpena, E. Steam Explosion-Based Method for the Extraction of Cellulose and Lignin from Rice Straw Waste. *Applied Sciences* **2024**, *14*, 2059, doi:10.3390/app14052059.
- [7] Lalak, J.; Kasprzycka, A.; Murat, A.; Paprota, E.M.; Tys, J. OBRÓBKA WSTĘPNA BIOMASY BOGATEJ W LIGNOCELULOZĘ W CELU ZWIĘKSZENIA WYDAJNOŚCI FERMENTACJI METANOWEJ (artykuł przeglądowy). *Acta Agrophysica* **2014**, 51–62.
- [8] Żygo, M.; Prochoń, M. Enzymatyczne Metody Otrzymywania Nanowłókien Celulozowych. *ELIKSIR* **2017**, *1*, 26–29.
- [9] Hoang, A.T.; Nguyen, X.P.; Duong, X.Q.; Ağbulut, Ü.; Len, C.; Nguyen, P.Q.P.; Kchaou, M.; Chen, W.-H. Steam Explosion as Sustainable Biomass Pretreatment Technique for Bio-

- fuel Production: Characteristics and Challenges. *Bioresource Technology* **2023**, *385*, 129398, doi:10.1016/j.biortech.2023.129398.
- [10] Wang, C.; Lin, M.; Yang, Q.; Fu, C.; Guo, Z. The Principle of Steam Explosion Technology and Its Application in Food Processing By-Products. *Foods* **2023**, *12*, 3307, doi:10.3390/foods12173307.
- [11] Cherian, B.M.; Leão, A.L.; De Souza, S.F.; Thomas, S.; Pothan, L.A.; Kottaisamy, M. Isolation of Nanocellulose from Pineapple Leaf Fibres by Steam Explosion. *Carbohydrate Polymers* **2010**, *81*, 720–725, doi:10.1016/j.carbpol.2010.03.046.
- [12] Kaushik, A.; Singh, M. Isolation and Characterization of Cellulose Nanofibrils from Wheat Straw Using Steam Explosion Coupled with High Shear Homogenization. *Carbohydrate Research* **2011**, *346*, 76–85, doi:10.1016/j.carres.2010.10.020.
- [13] Jacquet, N.; Quiévy, N.; Vanderghem, C.; Janas, S.; Blecker, C.; Wathélet, B.; Devaux, J.; Paquot, M. Influence of Steam Explosion on the Thermal Stability of Cellulose Fibres. *Polymer Degradation and Stability* **2011**, *96*, 1582–1588, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2011.05.021.
- [14] Dong, Z.; Hou, X.; Sun, F.; Zhang, L.; Yang, Y. Textile Grade Long Natural Cellulose Fibers from Bark of Cotton Stalks Using Steam Explosion as a Pretreatment. *Cellulose* **2014**, *21*, 3851–3860, doi:10.1007/s10570-014-0401-5.
- [15] Yang, W.; Feng, Y.; He, H.; Yang, Z. Environmentally-Friendly Extraction of Cellulose Nanofibers from Steam-Explosion Pretreated Sugar Beet Pulp. *Materials* **2018**, *11*, 1160, doi:10.3390/ma11071160.
- [16] Ma, C.; Ni, L.; Guo, Z.; Zeng, H.; Wu, M.; Zhang, M.; Zheng, B. Principle and Application of Steam Explosion Technology in Modification of Food Fiber. *Foods* **2022**, *11*, 3370, doi:10.3390/foods11213370.
- [17] Sójka-Ledakowicz J., Lewartowska J., Gajdzicki B.: The possibility of bleaching cotton fabric with peracetic acid. *Fibres & Textiles in Eastern Europe* **9** (2001) 50-54.
- [18] Żyłła R., Lewartowska J., Sójka-Ledakowicz J.: Odzysk wody technologicznej z procesów barwienia po zastosowaniu chemicznego utleniania. XI Konferencja Naukowo-Techniczna: Zapobieganie zanieczyszczeniu środowiska, Wisła (2003).
- [19] Sójka-Ledakowicz, J.; Walawska, A.; Filipowska, B.; Lewartowska, J.; Olczyk, J.; Kiwała, M. New Eco-Friendly Method of Cellulosic Product Bleaching with Simultaneous Disinfection. *Fibres Text. East. Eur.* **2015**, *23*, 3(111), 115-119.
- [20] Walawska, A., Olak – Kucharczyk, M., Kaczmarek, A., Kudzin M.H. Environmentally the Friendly Bleaching Process of the Cellulose Fibres Materials Using Ozone and Hydrogen Peroxide in Gas Phase, *Materials* **2024**, *17*(6), 1355; <https://doi.org/10.3390/ma17061355>.

- [21] Kudzin M. H.; Mrozińska Z.; Urbaniak P., Vapour phosphorylation of cellulose by phosphorus trichloride: selective phosphorylation of 6-hydroxyl function. The synthesis of new antimicrobial cellulose 6-phosphate(III)-copper Complexes. *Antibiotics*, Special Issue: Antimicrobial Materials and Surface, 2021, 10(2), 203. ISSN: 2079-6382. DOI: 10.3390/antibiotics10020203.
- [22] Belgacem M.N., Gandini A.: Surface Modification of Cellulose Fibres. In *Monomers, Polymers&Composites from RenewableResources* (Belgacem, M.N. & Gandini, A. (ed.). Elsevier'sSci. &Technol., 2008, Chpt. 18, 385-401. ISBN: 9780080453163.
- [23] Heinze T, Petzold K.; Cellulose Chemistry: Novel Products & Synthesis Paths. In *Monomers, Polymers & Composites from Renewable Resources* (Belgacem, M.N. & Gandini, A. (ed.). Elsevier'sSci. &Technol., 2008, Chpt. 16, 343-369. ISBN: 9780080453163.
- [24] Dufresne A.; Cellulose-BasedComposites&Nanocomposites. In *Monomers, Polymers&Composites from RenewableResources* (Belgacem, M.N. & Gandini, A. (ed.). Elsevier'sSci. &Technol., 2008, Chpt. 19, 401-419. ISBN: 9780080453163.
- [25] Lam E.; Male K.B.; Chong J.H.; Leung A.C.W.; Luong J.H.T. Applications of functionalized and nanoparticle-modified nanocrystalline cellulose. *TrendsBiotech.*, 2012, 30, 283-291. DOI: 10.1016/j.tibtech.2012.02.001.
- [26] Rol F., Belgacem M., Gandini A., Bras J.; Recentadvances in surface-modifiedcellulosenanofibrils. *Prog. Polym. Sci.*, 2019, 88, 241–264. DOI: 10.1016/j.progpolymsci. 2018.09.002.
- [27] Kostag M., Gericke M., Heinze T., A. El Seoud O.A.; Twenty-five years of cellulose chemistry: innovations in the dissolution of the biopolymer and its transformation into esters and ethers. *Cellulose* (2019) 26:139–184. DOI:10.1007/s10570-018-2198-0.
- [28] Illy N., Fache M., Menard R., Negrell C., Caillol S., David G.; Phosphorylation of bio-based compounds: the state of the art. *Polym. Chem.*, RSC, 2015, 6, 6257-6291. DOI:10.1039/C5PY00812C.
- [29] Edwards J.V., Howley P.S.; Human neutrophil elastase and collagenase sequestration with phosphorylated cotton wound dressings. *J. Biomed. Mater. Res.*, 2007, 83A, 446–454. DOI:10.1002/jbm.a.31171.
- [30] Pryshlakivsky, J.; Searcy, C. Life Cycle Assessment as a Decision-Making Tool: Practitioner and Managerial Considerations. *Journal of Cleaner Production* **2021**, 309, 127344, doi:10.1016/j.jclepro.2021.127344.
- [31] Toniolo, S.; Borsoi, L.; Camana, D. Chapter 7 - Life Cycle Assessment: Methods, Limitations, and Illustrations. In *Methods in Sustainability Science*; Ren, J., Ed.; Elsevier, 2021; pp. 105–118 ISBN 978-0-12-823987-2.

- [32] Soukka, R.; Väisänen, S.; Grönman, K.; Uusitalo, V.; Kasurinen, H. Life Cycle Assessment. In *Encyclopedia of Sustainable Management*; Idowu, S., Schmidpeter, R., Capaldi, N., Zu, L., Del Baldo, M., Abreu, R., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2020; pp. 1–10 ISBN 978-3-030-02006-4.
- [33] 14:00-17:00 ISO 14040:2006 Available online: <https://www.iso.org/standard/37456.html> (accessed on 10 September 2024).
- [34] Curran, M.A. Life Cycle Assessment: A Review of the Methodology and Its Application to Sustainability. *Current Opinion in Chemical Engineering* **2013**, *2*, 273–277, doi:10.1016/j.coche.2013.02.002.
- [35] Meskers, C.; Bartie, N.J.; Reuter, M.A. Chapter 47 - Life Cycle Assessment (LCA). In *Handbook of Recycling (Second Edition)*; Meskers, C., Worrell, E., Reuter, M.A., Eds.; Elsevier, 2024; pp. 701–721 ISBN 978-0-323-85514-3.
- [36] Sazdovski, I.; Bojovic, D.; Batlle-Bayer, L.; Aldaco, R.; Margallo, M.; Fullana-i-Palmer, P. Circular Economy of Packaging and Relativity of Time in Packaging Life Cycle. *Resources, Conservation and Recycling* **2022**, *184*, 106393, doi:10.1016/j.resconrec.2022.106393.
- [37] Zheng, J.; Suh, S. Strategies to Reduce the Global Carbon Footprint of Plastics. *Nat. Clim. Chang.* **2019**, *9*, 374–378, doi:10.1038/s41558-019-0459-z.
- [38] Hertwich, E. The Carbon Footprint of Material Production Rises to 23% of Global Greenhouse Gas Emissions. *SocArXiv* **2019**.
- [39] Carolin C, F.; Kamalesh, T.; Kumar, P.S.; Hemavathy, R.V.; Rangasamy, G. A Critical Review on Sustainable Cellulose Materials and Its Multifaceted Applications. *Industrial Crops and Products* **2023**, *203*, 117221, doi:10.1016/j.indcrop.2023.117221.
- [40] Li, X.; Wan, C.; Tao, T.; Chai, H.; Huang, Q.; Chai, Y.; Wu, Y. An Overview of the Development Status and Applications of Cellulose-Based Functional Materials. *Cellulose* **2024**, *31*, 61–99, doi:10.1007/s10570-023-05616-8.
- [41] Deng, Y.; Wu, S.; Zhu, T.; Gou, Y.; Cheng, Y.; Li, X.; Huang, J.; Lai, Y. Ecological Packaging: Creating Sustainable Solutions with All-Natural Biodegradable Cellulose Materials. *Giant* **2024**, *18*, 100269, doi:10.1016/j.giant.2024.100269.
- [42] Amara, C.; El Mahdi, A.; Medimagh, R.; Khwaldia, K. Nanocellulose-Based Composites for Packaging Applications. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* **2021**, *31*, 100512, doi:10.1016/j.cogsc.2021.100512.
- [43] Gupta, P.; Neelam; Baghel, K.; Sharma, V.; Azam, Z. Applications of Cellulose in Biobased Food Packaging Systems. In *Biobased Packaging Materials: Sustainable Alterna-*

tive to Conventional Packaging Materials; Ahmed, S., Ed.; Springer Nature: Singapore, 2023; pp. 101–124 ISBN 978-981-9960-50-7.

- [44] Li, J.; Zhang, F.; Zhong, Y.; Zhao, Y.; Gao, P.; Tian, F.; Zhang, X.; Zhou, R.; Cullen, P.J. Emerging Food Packaging Applications of Cellulose Nanocomposites: A Review. *Polymers* **2022**, *14*, 4025, doi:10.3390/polym14194025.
- [45] Antony, T.; Cherian, R.M.; Varghese, R.T.; Kargarzadeh, H.; Ponnammma, D.; Chirayil, C.J.; Thomas, S. Sustainable Green Packaging Based on Nanocellulose Composites-Present and Future. *Cellulose* **2023**, *30*, 10559–10593, doi:10.1007/s10570-023-05537-6.
- [46] Foroughi, F.; Rezvani Ghomi, E.; Morshedi Dehaghi, F.; Borayek, R.; Ramakrishna, S. A Review on the Life Cycle Assessment of Cellulose: From Properties to the Potential of Making It a Low Carbon Material. *Materials* **2021**, *14*, 714, doi:10.3390/ma14040714.

Odsysanie próżniowe wyrobów włókienniczych jako metoda optymalizacji procesów wykończalniczych

Vacuum extraction as a method for optimizing textile finishing processes

Waldemar Machnowski

Politechnika Łódzka, Wydział Technologii Materiałowych i Wzornictwa Tekstyliów

Streszczenie

Podano podstawowe przyczyny wysokiego zużycia energii w procesach wykańczania tekstyliów. Przedstawiono krótką charakterystykę techniki odsysania próżniowego jako metody przydatnej w procesach wykończalniczych. Wykazano, że odsysanie próżniowe może odgrywać kluczową rolę w poprawie wydajności różnych operacji wykańczania tekstyliów, przyczyniając się do znacznego zmniejszenia zużycia energii i chemikaliów. Przedstawione wyniki badań wskazują na duże potencjalne korzyści z zastosowania metody odsysania w następujących operacjach:

- odwadnianie tkanin przed suszeniem,
- odwadnianie przed napawaniem metodą *mokro na mokro*,
- usuwanie nadmiaru kąpieli apreterskiej z tkanin po odjęciu.

Tkaniny bawełniane wykończone przeciwnąco tradycyjną metodą apreturowania wykazują wyraźnie nierównomierny rozkład środka apreterskiego (DMDHEM) w materiale – jego zawartość w warstwach powierzchniowych jest wyższa niż we wnętrzu tkaniny. Ma to negatywny wpływ na niektóre właściwości wykończonych tkanin. Wyniki badań wykazały, że rozkład użytego środka apreterskiego jest bardziej równomierny w strukturze tkanin poddanych apreturowaniu metodą z zastosowaniem odsysania próżniowego niż w tkaninach apreturowanych metodą tradycyjną.

Abstract

This paper identifies the basic causes of the high energy consumption of the textile finishing processes. The basic principles of vacuum slot extraction as a method suitable for textile wet processing are reviewed. It has been shown that the vacuum extraction can play a key role in improving the efficiency of various textile finishing operations and can contribute to a significant reduction in energy and chemicals consumption.

The research results presented indicate the great benefits of using vacuum slot extraction in the following finishing operations:

- dewatering of fabrics before drying,
- dewatering before *wet-on-wet* application of chemicals,
- removing of unwanted finishing baths in *low leave-on* finishing.

It has been shown that cotton fabrics treated by the conventional method show a clearly uneven distribution of the cross-linking agent (DMDHEU) in the material – its content in the surface layer is higher than in the interior of the fabrics. This has a negative effect on some properties of the finished fabrics. The results of the studies have shown that the distribution of the finishing agent used is more even in fabric treated by the vacuum extraction method than in fabric treated by the conventional, padding method.

Wprowadzenie

Proces wykończenia wyrobów włókienniczych jest najbardziej wodo- i energochłonnym etapem ich wytwarzania, determinującym w dużym stopniu całkowite koszty produkcji tekstyliów. Najbardziej wodochłonne, bardzo często wykonywane operacje wykończalnicze to pranie wstępne, bielenie, barwienie, pranie po barwieniu i druku. Duże zużycie wody podczas tych operacji oraz konieczność ogrzewania (często do temperatury 100°C) znacznych jej ilości, a także suszenie wyrobów powodują bardzo wysokie zapotrzebowanie na energię cieplną. Jest ono znacząco wyższe niż podczas procesów realizowanych na innych etapach wytwarzania wyrobu włókienniczego. Szacuje się, że na wykończenie wyrobu włókienniczego zużywa się przeciętnie 70–80 % całkowitej ilości energii potrzebnej do jego wytworzenia [1].

Duże zużycie wody oraz stosowanie w procesie wykończalniczym wielu chemicznych środków pomocniczych oznacza także powstawanie znacznych ilości ścieków. Należy zauważyć, że większość środków chemicznych, po wykonaniu danej operacji, jest odprowadzana do ścieków, w takiej ilości, w jakiej została użyta. Dotyczy to m.in. soli, detergentów, alkaliów. Dlatego też ścieki wykończalnicze obciążone są zazwyczaj dużym ładunkiem zanieczyszczeń.

Przedstawione wyżej uwarunkowania oraz ekonomiczne i środowiskowe skutki realizacji procesów wykończalniczych stanowią od kilkadziesiąt lat motywację do podejmowania w wielu ośrodkach na całym świecie prac nad optymalizacją poszczególnych operacji jednostkowych, składających się na etap wykończania wyrobów tekstylnych. Oczywistym celem tych optymalizacji jest zmniejszenie materiało- i energochłonności procesu produkcyjnego, często również skrócenie czasu operacji jednostkowych i zwiększenie dzięki temu wydajności produkcji. Podstawowe kierunki prac w tym obszarze dotyczą wprowadzania zarówno innowacji technologicznych, jak też nowych rozwiązań konstrukcyjnych maszyn i urządzeń. Są to m.in.:

- odzyskiwanie ciepła z gorących kąpieli procesowych odprowadzanych do ścieków,
- odzyskiwanie ciepła z gorącego powietrza odlotowego po suszeniu i stabilizacji wyrobów,
- odzyskiwanie wody z niektórych kąpieli procesowych i powtórne jej użycie,
- ograniczanie strat ciepła z ciśnieniowych aparatów farbiarskich oraz suszarek i stabilizatorów,
- stosowania skutecznych mechanicznych metod odwadniania wyrobów tekstylnych.

W referacie scharakteryzowano metodę odsysania próżniowego jako alternatywny do tradycyjnego odżymania, bardziej efektywny sposób odwadniania tkanin oraz przedstawiono możliwości zastosowania tej metody w kilku operacjach wykończalniczych, wskazując na wynikające z tego korzyści w postaci znacznego zmniejszenia zużycia energii, ograniczenia zużycia środków apreterskich, a także poprawy niektórych parametrów użytkowych apreturowanych tkanin.

Odżymanie a odsysanie próżniowe – skuteczność odwadniania wyrobów włókienniczych

Odżymanie jest praktycznie jedynym, stosowanym powszechnie od dziesięcioleci sposobem mechanicznego odwadniania tkanin i dzianin „w szerokości”. Odwirowanie, bardziej efektywna metoda odwadniania, stosowana jest najczęściej do odwadniania dzianin, ale jest nieprzydatna – co oczywiste – do usuwania wody z tkanin w procesach ciągłych, ani też do usuwania z wyrobów nadmiaru kąpieli farbiarskich/apreterskich ani w ciągłych procesach barwienia, ani apreturowania.

Woda w wyrobach włókienniczych utrzymywana jest jako woda związana mechanicznie, siłami powierzchniowymi oraz jako woda związana fizykochemicznie, siłami powinowactwa chemicznego [2,3]. Częsteczki wody związane fizykochemicznie tworzą z aktywnymi grupami makrocząsteczek polimerów włóknotwórczych ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$) liczne, relatywnie silne wiązania wodorowe. Usunięcie z wyrobu włókienniczego cząsteczek wody, które wytworzyły z tworzywem włókna wiązania wodorowe o energii dysocjacji 41,8-50,2 kJ/mol wymaga zerwania tych wiązań poprzez doprowadzenia odpowiedniej ilości energii cieplnej, co w praktyce dokonuje się w procesie suszenia.

Woda utrzymywana w wyrobie włókienniczym siłami powierzchniowymi, znacznie słabiej związana z włóknami, może zostać łatwiej usunięta, poprzez jakiś rodzaj oddziaływań mechanicznych. Intensywne wirowanie mokrego wyrobu pozbawia go wody związanej mechanicznie praktycznie w całości; w wyrobie pozostaje niemal wyłącznie woda utrzymywana siłami powinowactwa chemicznego. Natomiast po operacji odżymania w tkaninach pozostają wciąż znaczne ilości wody związanej mechanicznie (tabela 1), co wyraźnie wskazuje na ograniczoną skuteczność tej metody odwadniania. Metodą umożliwiającą dalsze usuwanie wody, która pozostaje w wyrobie włókienniczym po odżęciu, a nie jest związana z tworzywem włókien siłami powinowactwa chemicznego, jest odsysanie próżniowe. Przewaga skuteczności tej metody odwadniania nad tradycyjnym odżywaniem jest wyraźnie widoczna z porównania „zawartości wody w wyrobie po odżęciu” z „zawartościami wody w wyrobie po odżęciu i odessaniu” (Tabela 2).

O wysokiej skuteczności odsysania próżniowego świadczą również znacznie mniejsze „zawartości wody związanej mechanicznie”, pozostającej w wyrobach poddanych odwadnianiu tą metodą (Tabela 2), w porównaniu z wartościami tego parametru dla wyrobów po odżęciu (Tabela 1).

Tabela 1

Zawartości wody (w tym wody związanej mechanicznie i fizykochemicznie) w wyrobach włókienniczych po odżęciu [4,5]

Skład surowcowy wyrobu	Zawartość wody w wyrobie po odżęciu [%]	Zawartość wody związanej fizykochemicznie [%]	Zawartość wody związanej mechanicznie [%]
Bawełna	80	50	30
Wiskoza	85	70	15
Wełna	75	35	40
PES	50	15	38
PA	55	22	33

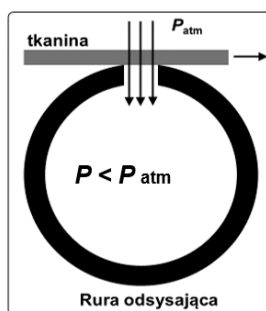
Tabela 2

Zawartości wody (w tym wody związanej mechanicznie i fizykochemicznie) w wyrobach włókienniczych po odżęciu i odessaniu [5,6]

Skład surowcowy wyrobu	Zawartość wody w wyrobie po odżęciu [%]	Zawartość wody w wyrobie po odżęciu i odessaniu [%]	Zawartość wody związanej fizykochemicznie [%]	Zawartość wody związanej mechanicznie [%]
Bawełna (100)	85	65	50	15
PES/Bawełna (50/50)	70	45	35	10
Wełna (100)	75	45	35	10
PES/Wełna (50/50)	65	40	30	10
PES (100)	50	20	15	5
PA (100)	55	35	22	15

Odsysanie próżniowe, nazywane również „odsysaniem szczelinowym” [ang. *vacuum extraction; vacuum slot extraction*], jest aerodynamiczną metodą odwadniania, w której czynnikiem usuwającym wodę z wyrobu włókienniczego jest strumień powietrza przepływający z wysoką prędkością przez mokry wyrób, prostopadle do jego powierzchni. Istotę tej metody zilustrowano na Rys.1. Odwadniany wyrób włókienniczy, przylegając do ustawionego prostopadle do jego kierunku ruchu elementu odsysającego (często w kształcie rury, jak na Rys.1), przysłania wąską (2–3 mm) szczelinę o długości odpowiadającej szerokości tego wyrobu. Wytworzone wewnątrz elementu odsysającego podciśnienie powoduje zasysanie strumienia powietrza do jego wnętrza przez przesuwający się po nim mokry wyrób włókienniczy. Jeżeli energia kinetyczna tego strumienia jest dostatecznie duża, wówczas powietrze porywa ze sobą cząstki wody zawar-

tej w wyrobie, powodując jego odwadnianie. Na wartość energii kinetycznej strumienia powietrza przepływającego przez tkaninę, a tym samym na jego zdolność do usuwania wody, wpływa wiele wzajemnie ze sobą powiązanych czynników. Za najważniejsze z nich uznaje się: podciśnienie wytworzone w instalacji, powierzchnię szczeliny, przepuszczalność powietrza oraz skład surowcowy odwadnianego wyrobu [4,5]. Badania wykazały, że optymalny dla szerokiego asortymentu tekstyliów poziom podciśnienia w instalacji odsysającej to wartość około 0,045 MPa [5].



Rys. 1. Schemat metody odsysania próżniowego

Pierwotnie odsysanie próżniowe wykorzystywane było głównie do odwadniania delikatnych wyrobów (plusze, aksamity), które podczas silnego ściśnięcia towarzyszącego odżywianiu mogłyby ulegać trwałej deformacji [7]. Pierwsze publikacje, w których szczegółowo analizowano skuteczność odwadniania tkanin przy zastosowaniu tej techniki i wskazywano zasadność szerszego jej stosowania w procesach wykończalniczych, ukazały się w roku 1965 [8]. Celowość wprowadzania odsysania próżniowego uzasadniano możliwością uzyskiwania istotnych oszczędności energii w procesie suszenia tkanin poliamidowych, bawełnianych i wiskozowych. Te realne korzyści energetyczne wynikały, oczywiście, z mniejszych ilości wody do odparowania, zawartej w tkaninach po odessaniu w porównaniu z tkaninami po odżęciu.

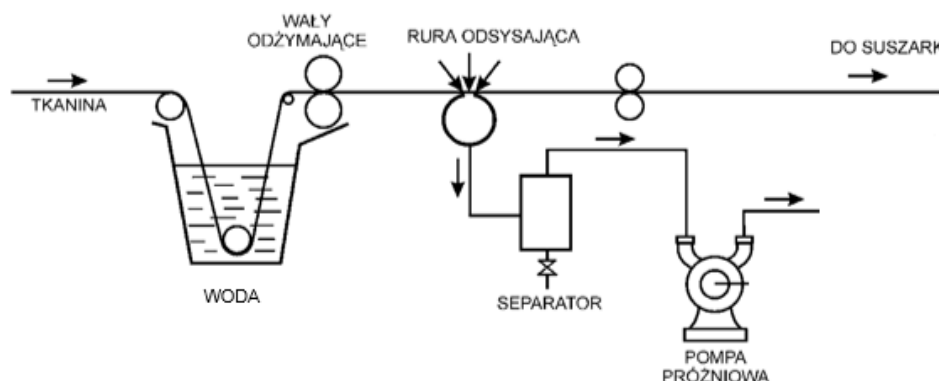
Prawdziwy przełom w postrzeganiu przydatności techniki odsysania próżniowego dokonał się na początku lat osiemdziesiątych. Publikowane wówczas wyniki badań wskazywały wyraźnie, że możliwości zastosowania odsysania nie ograniczają się jedynie do intensyfikacji operacji odwadniania tkanin przed suszeniem, ale rozciągać się mogą również na procesy barwienia i apreturowania, w których oprócz oszczędności energii, pozwalają także na zwiększenie wydajności procesu, zmniejszenie zużycia środków chemicznych oraz poprawę niektórych efektów wykończenia [9]. Obecnie metoda odsysania próżniowego wykorzystywana jest najczęściej do:

- odwadniania wyrobów włókienniczych przed suszeniem,
- odwadniania tkanin przed napawaniem metodą *mokro na mokro*,
- usuwania nadmiaru kąpieli apreterskiej z tkanin po napawaniu i odżęciu.

Odwadnianie wyrobów włókienniczych przed suszeniem

Efektywne usunięcie wody z wyrobu włókienniczego jest koniecznym i oczywistym warunkiem tego, aby w procesie suszenia nie dochodziło do nadmiernego, nieuzasadnionego zużycia energii. Stąd też w pierwszej połowie lat 70-tych XX w., w okresie gwałtownego wzrostu cen energii, obszarem coraz bardziej powszechnego stosowania techniki odsysania próżniowego – jako skutecznej metody odwadniania wyrobów włókienniczych – było właśnie odwadnianie przed suszeniem. Ograniczanie ilości wody wprowadzanej wraz z tkaniną lub dzianiną do suszarki w oczywisty sposób skutkuje zmniejszeniem zużycia energii niezbędnej do odparowania wody. Należy podkreślić, że duża energochłonność operacji suszenia wyrobów włókienniczych, wynikająca z wysokiej wartości ciepła parowania wody (2250 kJ/kg), uzasadnia wprowadzanie każdego rozwiązania, które daje możliwość nawet niewielkiej poprawy efektywności mechanicznego odwadniania wyrobów przed suszeniem.

Odwadnianie metodą odsysania próżniowego, w praktyce, dokonywane jest jako drugi (po odżymaniu) etap usuwania wody z wyrobu włókienniczego (Rys.2). Przykładowe efekty odwadniania tkanin po zamontowaniu prototypowej instalacji odsysającej, pomiędzy napawką i suszarką ramową, w jednym z polskich zakładów włókienniczych, podano w tabeli 3 [10].



Rys. 2. Odsysanie próżniowe w operacji odwadniania tkanin przed suszeniem

Wyniki zestawione w tabeli 2 oraz w tabeli 3 świadczą o wyraźnym wpływie składu surowcowego tkanin na skuteczność ich odwadniania metodą odsysania próżniowego. Szczególnie wysoką efektywność usuwania wody metoda ta przejawia w odniesieniu do wyrobów z hydrofobowych włókien syntetycznych oraz wyrobów z włókien naturalnych, zawierających w swym składzie pewien udział włókien syntetycznych. Jest to spowodowane tym, że włókna poliamidowe i poliestrowe charakteryzują się znacznie mniejszą niż włókna celulozowe zdolnością do wytwarzania z cząsteczkami wody stosunkowo trwałych oddziaływań fizykochemicznych. Dzięki temu znaczna część wody zawartej w wyrobach z ww. włókien syntetycznych, słabiej związana

z tworzywem tych włókien, może być usunięta na skutek przepływu przez wyrób strumienia powietrza z prędkością 150–250 m/s [11].

Tabela 3

Zawartości wody w tkaninach po odżęciu oraz po odżęciu i odessaniu oraz ilości energii niezbędnej do ich wysuszenia (*wyniki uzyskane w warunkach przemysłowych*) [10]

Skład surowcowy wyrobu, %	Metoda odwadniania	Zawartość wody w tkaninie, %	Zużycie energii cieplnej */ kJ/kg _{tkaniny}	Oszczędność energii cieplnej kJ/kg _{tkaniny}
PA (100)	<i>odżymanie</i>	69	3800	1605
	<i>odżymanie + odsysanie</i>	38	2195	
PES/Bawełna (67/33)	<i>odżymanie</i>	64	3542	984
	<i>odżymanie + odsysanie</i>	45	2558	
PES (100)	<i>odżymanie</i>	58	3232	1610
	<i>odżymanie + odsysanie</i>	27	1622	

*/ - sprawność energetyczna suszarki: $\eta = 0,5$

Zawartości wody w tkaninach po ich odżęciu i odessaniu, uzyskane w warunkach przemysłowych (tabela 3), będące potwierdzeniem wyników wielu badań laboratoryjnych, świadczą o dużej przydatności techniki odsysania próżniowego do odwadniania tkanin przed suszeniem. Poddanie uprzednio odżętego wyrobu (tkanina PES) odsysaniu próżniowemu powoduje zmniejszenie ilości zawartej w nim wody nawet o ok. 50%. Dzięki tak znacznemu ograniczeniu ilości wody wprowadzanej wraz z tkaniną do suszarki, energochłonność operacji suszenia tej tkaniny zmniejsza się o ponad 1600 kJ/kg_{tkaniny}. W czasie 1 godz. prowadzenia procesu suszenia tkaniny z wykorzystaniem instalacji odsysającej uzyskano ok. 590 MJ oszczędności energii cieplnej. Zużycie energii elektrycznej przez instalację odsysającą w czasie 1 godz. pracy nie przekraczało 12 kWh (43 MJ) [10].

Odwadnianie tkanin przed apreturowaniem metodą *mokro na mokro*

Ten przykład optymalizacji procesu wykończenia tkanin, możliwej dzięki wykorzystaniu techniki odsysania próżniowego, jest wprowadzeniem daleko idącej zmiany przebiegu procesu, polegającej na wyeliminowaniu operacji suszenia tkaniny poprzedzającej jej apreturowanie. Klasyczny proces apreturowania (*sucho na mokro*) to: *napawanie suchej tkaniny – odżymanie – obróbka termiczna*. Proces apreturowania określany jako *mokro na mokro* (ang. *wet on wet*) to ciąg następujących operacji: *napawanie mokrej/wilgotnej tkaniny – odżymanie – obróbka termiczna*.

Zasadniczym warunkiem umożliwiającym właściwą realizację tego procesu jest efektywne odwodnienie tkaniny przed jej napawaniem. Niespełnienie tego warunku spowoduje, że

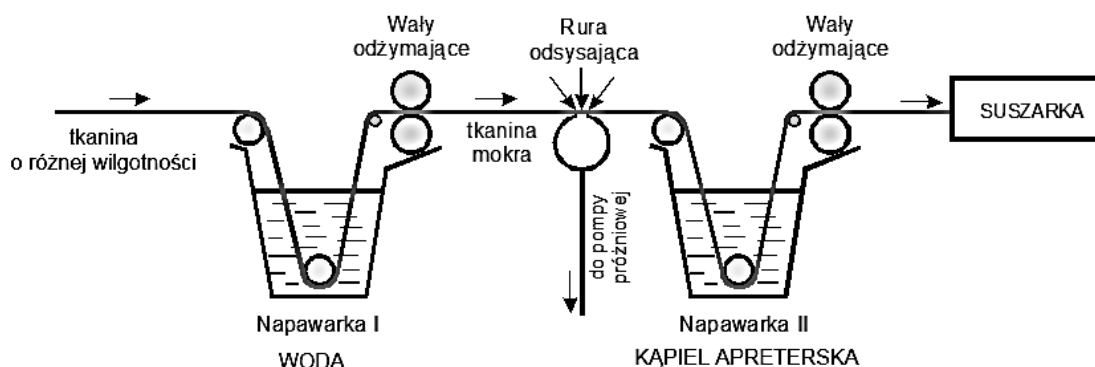
w wyniku procesów wymiany masy, zachodzących w napawarce w czasie kontaktu wilgotnej (niewysuszonej) tkaniny z kąpielą apreterską, następować będzie rozcieńczanie tej kąpieli, w efekcie czego, po pewnym czasie trwania procesu, nastąpi drastyczne pogarszanie efektów wykończenia tkaniny [12].

Wysoką skutecznością odwadniania tkanin, wymaganą do przeprowadzenia apreturowania *mokro na mokro*, cechuje się technika odsysania próżniowego, szczególnie w przypadku tkanin z włókien syntetycznych oraz wyrobów dwuskładnikowych zawierających znaczne udziały tych włókien. Wprowadzenie odsysania próżniowego do procesu apreturowania *mokro na mokro* oznacza zastąpienie energochłonnej operacji suszenia tkaniny (w klasycznej metodzie apreturowania) operacją jej efektywnego odwadniania poprzez odsysanie próżniowe.

Na Rys.3 przedstawiono schemat układu do apreturowania tkanin metodą *mokro na mokro* wykorzystujący odsysanie próżniowe. Tkanina przeznaczona do apreturowania może wykazywać niejednakową wilgotność (różną na jej szerokości i/lub długości), dlatego w pierwszym etapie wprowadzana jest do napawarki z wodą (Napawarka I) i odżymana. Zapewnia to stałą w czasie trwania procesu zawartość wody w tkaninie przed jej odsysaniem, a to jest warunkiem stałej wilgotności tkaniny wprowadzanej do kąpieli apreterskiej (Napawarka II).

Badania w skali przemysłowej wykazały, że zastosowanie odsysania próżniowego jako techniki efektywnego odwadniania tkanin poliestrowych pozwala na bezproblemowe prowadzenie procesu ich wodoodpornego wykończenia metodą napawania *mokro na mokro*. Wyeliminowanie z procesu wodoodpornego wykończenia różnych tkanin poliestrowych jednej operacji suszenia pozwoliło na zmniejszenie zużycia energii cieplnej średnio o około $2950 \text{ kJ/kg}_{\text{tkaniny}}$

W czasie 1 godz. prowadzenia procesu apreturowania tkanin poliestrowych metodą *mokro na mokro* uzyskano ok. 1050 MJ oszczędności energii cieplnej i ponad 60 kWh energii elektrycznej [10].

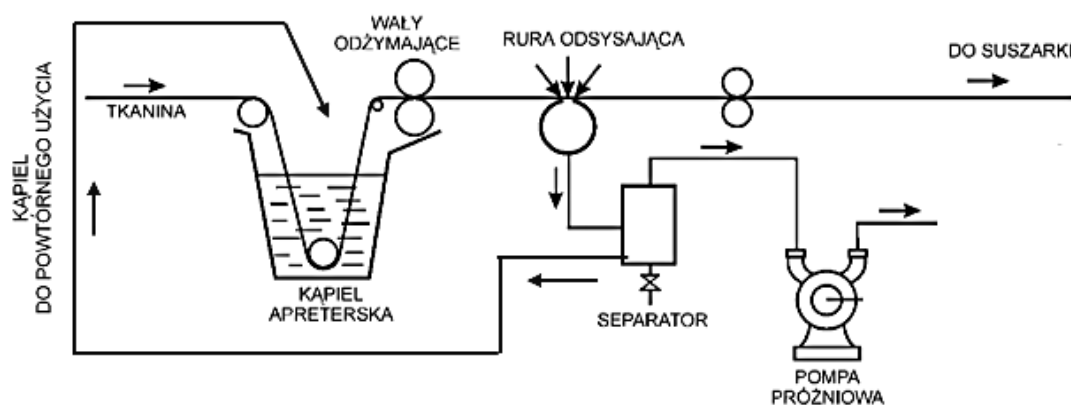


Rys. 3. Odsysanie próżniowe w procesie apreturowania tkanin metodą *mokro na mokro*

Usuwanie nadmiaru kąpieli apreterskiej z tkanin po ich napawaniu i odżęciu

Ten sposób wykorzystania techniki odsysania próżniowego do optymalizacji procesów apreturowania jest bardzo ciekawym, zarówno z praktycznego, jak i badawczego punktu widzenia, przykładem wprowadzania innowacji do znanych od dziesięcioleci, tradycyjnych technologii.

Tkanina, po napawaniu kąpielą apreterską i odżęciu, poddawana jest odsysaniu próżniowemu, podczas którego usuwana jest z niej część tej kąpieli. Zasadność takiego postępowania nie jest oczywista, może nawet budzić pewne wątpliwości. Wyniki badań w skali laboratoryjnej, potwierdzone pozytywnymi efektami wykończenia tkanin uzyskiwanymi w skali przemysłowej, świadczą jednak wyraźnie o celowości stosowania takiej metody apreturowania, zmodyfikowanej poprzez wprowadzenie dodatkowej operacji odsysania próżniowego. Schemat układu do apreturowania tkanin po wprowadzeniu odsysania próżniowego przedstawiono na Rys.4. Tkanina wprowadzana jest do napawarki z kąpielą apreterską, następnie po odżęciu i odsysaniu kierowana jest do suszarki.



Rys. 4. Odsysanie próżniowe w procesie apreturowania tkanin

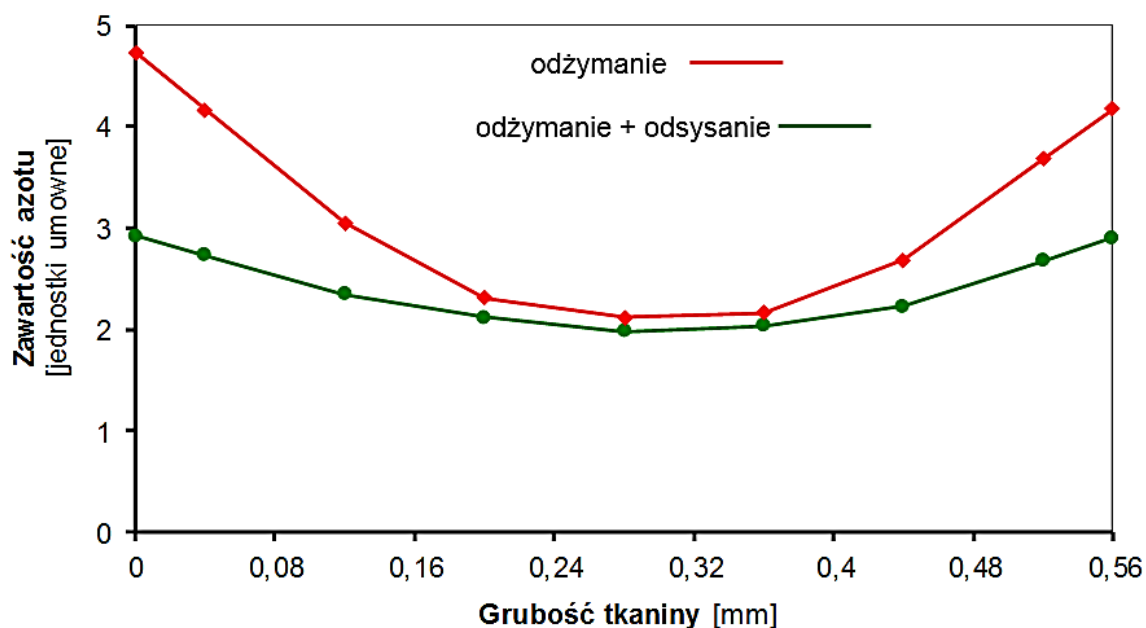
To dodatkowe, ponowne usunięcie (poprzez odsysanie próżniowe) części kąpieli apreterskiej pozostającej w odżętej wcześniej tkaninie, pociąga za sobą wiele różnych skutków, wpływając zarówno na przebieg procesu apreturowania, jak i na efekty wykończenia. Oczywistym efektem zmniejszenia ilości kąpieli apreterskiej w tkaninie jest mniejsze jednostkowe zużycie energii w czasie jej suszenia. Usunięta (odessana) z tkaniny ciecz, która zbiera się w separatorze, jest okresowo przepompowywana do napawarki w celu ponownego wykorzystania. To, oczywiście, prowadzi do zmniejszenia zużycia środków apreterskich. Największe oszczędności tych środków, wynoszące nawet ponad 30%, osiągane są w przypadku wykończania tkanin z włókien naturalnych ze znacznym udziałem włókien syntetycznych (np. PES 50/Bawełna 50) [3,11]. W czasie odsysania tego rodzaju tkanin dwuskładnikowych (utworzonych z włókien hydrofilowych i hydrofobowych) następuje selektywne usuwanie kąpieli apreterskiej; w zdecydo-

wanie większym stopniu kąpieli pozbawiane są hydrofobowe włókna syntetyczne, tj. ten składnik tkaniny, na którym obecność środków apreterskich (np. w przypadku wykończenia przeciwmnącego) jest całkowicie zbędna, a zatem ich usunięcie nie pogarsza ostatecznego efektu wykończenia.

Zmniejszenie naniesienia środków chemicznych na tkaniny apreturowane z wykorzystaniem odsysania próżniowego, nie wywołujące pogorszenia efektów wykończenia, nie ogranicza się tylko do wspomnianych wyżej tkanin dwuskładnikowych, ale dotyczy praktycznie wszystkich wyrobów o dowolnym składzie surowcowym. Tę nieoczywistą prawidłowość można wyjaśnić następująco: Liczne badania wykazały, że takie m.in. cechy użytkowych tkanin jak odporność na mięcie, kurczliwość, odporność na ścieranie, bardzo istotnie zależą od równomierności rozmieszczenia środków apreterskich w strukturze (w całej objętości) wyrobu; im większa jest nierównomierność (stężenie środków apreterskich w warstwach przypowierzchniowych tkaniny jest zawsze wyższe niż w jej wnętrzu), tym gorsze są parametry tkaniny. Główną przyczyną nierównomiernego rozmieszczenia środków apreterskich w strukturze tkaniny jest migracja kąpieli apreterskiej w czasie suszenia; zawsze z wnętrza tkaniny do obu jej powierzchni. Czynnikiem potęgującym zjawisko migracji kąpieli apreterskiej w czasie suszenia tkaniny jest zawarta w tkaninie woda; im więcej wody w tkaninie tym dłużej trwa migracja środków apreterskich do powierzchni tkaniny, i tym większa powstaje różnica pomiędzy ich stężeniem wewnątrz tkaniny i w jej warstwach przypowierzchniowych.

Odsysanie próżniowe pozbawiając tkaninę części kąpieli apreterskiej i zmniejszając tym samym ilość wody zawartej w tej tkaninie, powoduje skrócenie czasu migracji środków apreterskich, a to przyczynia się do bardziej równomiernego ich rozmieszczenia w objętości tkaniny. Prawdziwość tego stwierdzenia potwierdza wykres (Rys.5), na którym przedstawiono wyniki badania zawartości azotu w przekroju poprzecznym tkaniny bawełnianej wykończonej z zastosowaniem N,N'-dimetylo-2,2'-dihydroksyetylenomocznika (*DMDHEM*); większa zawartość azotu oznacza większą obecność użytego środka apreterskiego.

Wyniki badania próbek wykończonej przeciwmnąco tkaniny bawełnianej zestawione w tabeli 4 świadczą o tym, że usunięcie z tkaniny w procesie jej wykończenia (poprzez odsysanie) pewnej ilości kąpieli apreterskiej nie pogarsza jej odporności na mięcie, natomiast poprawie ulega wytrzymałość tkaniny na rozciąganie oraz odporność na ścieranie. Przyczyną znacznie niższej wartości tego ostatniego parametru w przypadku tkaniny apreturowanej metodą tradycyjną jest duża, nadmierna zawartość *DMDHEM* w przypowierzchniowych jej warstwach, co jest wyraźnie widoczne na wykresie (Rys.5). Obróbka termiczna tkaniny bawełnianej w procesie wykończenia przeciwmnącego stwarza warunki sprzyjające destrukcji celulozy [13]. Mniejsze naniesienie kąpieli na tkaninę apreturowaną z zastosowaniem odsysania próżniowego (tabela 4) łagodzi w pewnym stopniu destrukcyjne działanie kąpieli apreterskiej na włókna bawełny w czasie obróbki termicznej. Dzięki temu próbki tkaniny apreturowanej tą metodą wykazują wyższe wytrzymałości na rozciąganie i większą odporność na ścieranie. Mniejsza zawartość środka apreterskiego w tkaninie oznacza również znacząco zmniejszone wydzielanie formaldehydu.



Rys. 5. Zawartości środka apreterskiego (*DMDHEM*) w przekroju poprzecznym tkaniny bawełnianej wykończonych przeciwnąco:
 odżymanie (tradycyjna metoda apreturowania)
 odżymanie + odsysanie (metoda z zastosowaniem odsysania próżniowego)

Tabela 4

Warunki i efekty przeciwnącego wykończenia tkaniny bawełnianej

Parametr	Metoda apreturowania tkaniny		
	tkanina nieapreturowana	tradycyjna (odżymanie)	z zastosowaniem odsysania próżniowego
naniesienie kąpieli, %	—	81	62
zawartość <i>DMDHEM</i> w tkaninie, g/m ²	—	17,2	13,1
odporność na mięcie, deg	51	112	110
wytrzymałość na rozciąganie – siła zrywająca, N	724	603	635
Odporność na ścieranie – liczba cykli	24 000	15 000	20 000
zawartość formaldehydu, mg/kg	—	110	81

Literatura

1. P. Khude, A Review on Energy Management in Textile Industry, Innovative Energy & Research (2017), 6, 169-174.
2. G. Urbańczyk, Nauka o włóknie, WN-T, Warszawa 1985.

3. A. D. Broadbent, Basic Principles of Vacuum Slot Extraction, Textile Chemist and Colorist (1990) 8, 13-17.
4. A. Handbook of Industrial Drying, Edited By Arun S. Mujumdar, CRC Press Taylor & Francis Group, 2015.
5. C. Kuncewicz, W. Machnowski, J. Sójka-Ledakowicz, Przepływ powietrza przez tkaninę podczas odsysania próżniowego, Inżynieria i Aparatura Chemiczna (1994) 1, 21-25.
6. J. Sójka-Ledakowicz, W. Machnowski, Zastosowanie napawania mokro na mokro w procesie apreturowania tkanin, Przegląd Włókienniczy (2004) 12, 41-43.
7. J. Korsak, Włókiennicze maszyny wykończalnicze, WPL, Warszawa, 1968.
8. G. Parish, The suction drying of textile fabrics, Journal Textile Institute (1965) 4, 179-190.
9. G. Feehery, Optimizing Vacuum Extraction of Carpets and Fabrics, American Dyestuff Reporter (1981) 70, 22-25.
10. W. Machnowski, Efektywne odwadnianie wyrobów włókienniczych jako metoda ograniczania energochłonności procesów wykończalniczych, Informator Chemika Kolorysty (2022) 40, 20-27.
11. W. Machnowski, Uwarunkowania wpływu odsysania próżniowego tkanin z włókien celulozowych na uzyskiwane efekty ich chemicznego uszlachetniania, praca doktorska, Wydział Włókienniczy, Politechnika Łódzka 1999.
12. M. Teli, S. Shah, N. Topiwala, Wet-on-wet Finishing Against Conventional Dry-in-wet Finishing, Textile Dyer Print (1987) 24, 17-21.
13. Lam Y.L. i inni: Wrinkle-resistant finishing with dimethyloldihydroxyethyleneurea (DMDHEU) – the effect of co-catalyst, Textile Research Journal (2011), 81, 1419-1426.

Nowe rozwiązania w kationizacji włókien celulozowych

New solutions in the cationization of cellulose fibers

Stanisław Pruś, Piotr Kulpiński. Edyta Matyjas-Zgondek

Katedra Inżynierii Mechanicznej, Informatyki Technicznej i Chemii Materiałów Polimerowych
Wydział Technologii Materiałowych i Wzornictwa Tekstyliów Politechniki Łódzkiej

Streszczenie

Barwienie materiałów celulozowych barwnikami reaktywnymi pozwala na uzyskiwanie zabarwionych materiałów o szerokiej gamie barw i dobrych odpornościach na ich użytkowanie. Proces barwienia generuje jednak ogromne ilości zanieczyszczeń do środowiska w postaci elektrolitów i zhydrolizowanych barwników. Prowadzone od ponad 50 lat prace nad różnymi modyfikacjami włókna celulozowego, głównie na drodze kationizacji, w celu eliminacji tych zrzutów po procesie barwienia, opublikowane w ponad 1000 referatów, nie doprowadziły do ich zastosowania na szeroką skalę. Zamieszczone w referacie nowe badania z ostatnich lat wskazują, że nadal jest poważne zainteresowanie tym kierunkiem, oraz że niektóre z nich przybliżają osiągnięcie rozwiązań możliwych do szerszego wdrożenia w skali przemysłowej.

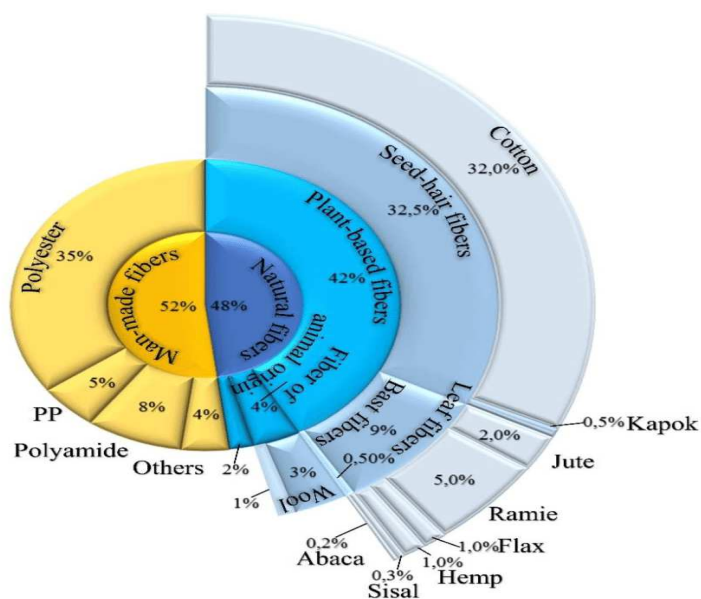
Abstract

Dyeing cellulose materials with reactive dyes allows obtaining colored materials with a wide range of colors and good resistance to use. However, dyeing conditions generate huge amounts of pollutants in the form of electrolytes and hydrolyzed dyes into the environment. Work on various modifications of cellulose fibers, mainly by cationization, carried out for over 50 years to eliminate these discharges after the dyeing process, published in over 1,000 papers, has not led to their wide-scale application. New research included in the paper from recent years indicate that there is still serious interest in this direction, and that some of them bring closer to achieving solutions that can be more widely implemented on an industrial scale.

Keywords: cationization of cellulose, reactive dyes, CHPTAC, bis-ether- CHPTAC

Wstęp

Najważniejszym przedstawicielem włókien celulozowych w przemyśle tekstylnym są włókna bawełny stanowiąc ok. 25-30% zużycia wszystkich surowców włókienniczych.



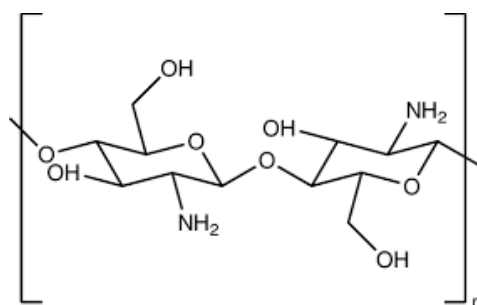
Rys. 1. Światowe zużycie włókien tekstylnych [1]

Barwienie materiałów bawełnianych, szczególnie barwnikami reaktywnymi i bezpośrednimi, jest głównym źródłem zanieczyszczenia wód. Oprócz pozostałości barwników, nieorganiczne sole i środki wspomagające proces zabarwiania są głównymi składnikami ścieków poprodukcyjnych. Stosowanie tych dodatków w procesach zabarwiania jest jednak niezbędne dla uzyskania odpowiednich głębokości i trwałości otrzymanych zabarwień. Uzdatnianie odprowadzanych ścieków nie jest łatwe i niesie za sobą ogromne koszty. Głównie te powody są od wielu lat inspiracją dla wielu ośrodków naukowych do poszukiwania rozwiązań eliminujących te niedogodności. Badania prowadzone są wielokierunkowo:

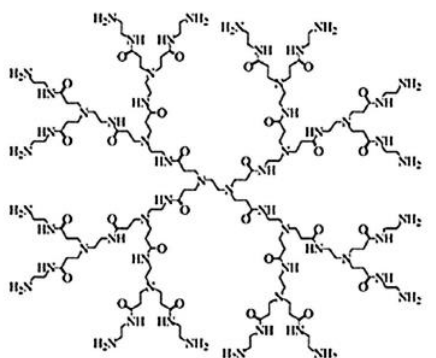
- **w zakresie barwników:** głównie reaktywnych, zawierających w budowie cząsteczki co najmniej dwa różne ugrupowania reaktywne, zapewniających wysoki stopień związania z włóknom (o dużej odporności na hydrolizę w warunkach aplikacji), mających cechy barwników bezpośrednich tzn. wysoką substantywność a jednocześnie dobrą wypieralność (przeciwstawne właściwości), z układami chromoforowymi o wysokiej absorbancji molarnej (minimalizacja ilości stosowanej substancji barwnej), zsyntezowanych z produktów niegenerujących w przypadku rozpadu substancji szkodliwych dla człowieka i środowiska, pozwalających na uzyskiwanie akceptowalnych odporności użytkowych,
- **w zakresie aparatury:** prowadzące do minimalizacji krotności kąpieli, z zapewnieniem, przy stosowaniu odpowiednich środków pomocniczych, równomiernych i powtarzalnych zabarwień bez zagnieć i deformacji barwionych materiałów, łatwych w obsłudze i niskich kosztach zużycia energii,
- **w zakresie przygotowania materiału do zabarwiania:** dopracowywanie receptur obróbki przygotowawczej odpowiednio do niezbędnych parametrów dla barwienia (jasne, średnie czy ciemne kolory) i potrzebnej głębokości barwy,

Oprócz wymienionych kierunków, od wielu lat są prowadzone intensywne prace w zakresie modyfikacji włókna bawełny, zmierzające do takiej modyfikacji głównego jej budulca tj. celulozy, aby powierzchnia i pory włókien stały się bardziej przystępne w środowisku wodnym do reakcji z substancjami barwnymi lub funkcjonalizującymi. Prace te są prowadzone również wielokierunkowo:

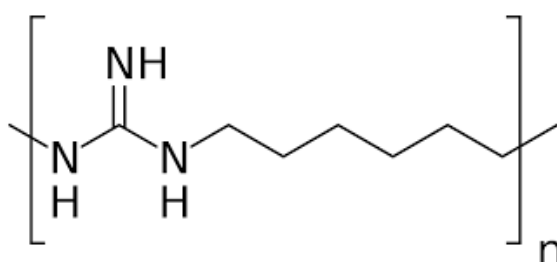
- **w drodze modyfikacji fizycznej:** poprzez nanoszenie w różnych technikach aplikacyjnych na powierzchnię włókien bawełny substancji o charakterze wielkocząsteczkowych polielektrolitów, posiadających ładunki dodatnie (związki czwartorzędowe amoniowe) lub inne grupy zdolne do tworzenia wiązań jonowych (np. podstawione lub nie grupy aminowe):



Chitosan [2-4]



Dendrimer [2-4]



Poliheksametylenoguanidyna [5]

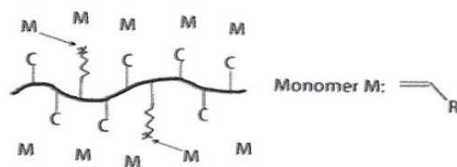
- w drodze modyfikacji chemicznej:

- **obróbka przez szczepienie** monomerami zawierającymi ugrupowania sprzyjające zwiększeniu sorpcji barwnika i wzrostowi stopnia jego utrwalenia. Wykorzystuje się metody polimeryzacji wolnorodnikowej, polimeryzację z otwarciem pierścienia, polimeryzację jonową lub z przeniesieniem ładunku. Praktyczną i często stosowaną metodą jest najpierw polimeryzacja lub kopolimeryzacja monomeru/monomerów do formy łańcuchowej na włóknie, a następnie szczepianie z łańcuchem celulozy wiązaniami kowalencyjnymi. Najbardziej przydatnymi do tych modyfikacji są akrylonitryl, kwas akrylowy, akryloamid, metyloakrylany oraz szczególnie do kationizacji czwartorzędowe pochodne akrylowe. Procesy szczepienia przebiegają głównie według 3 ścieżek [6]:

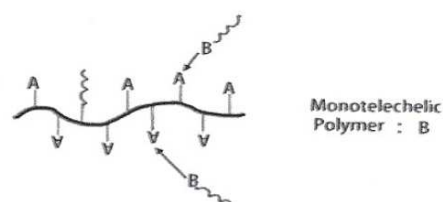
- a)- grafting through (przeszczepianie),
- b)- grafting to (szczepienie do),
- c)- grafting from (szczepienie od)– najbardziej odpowiednia do pochodnych akrylowych.



a



b



c

- **przez obróbkę plazmą:** poprzez traktowanie powierzchni włókna strumieniem elektronów o bardzo wysokiej częstotliwości zawierającym różne substancje w formie gazowej odporne na warunki plazmy. Proces pozwala na wprowadzenie grup aminowych, karbonydowych, karboksylowych itp., które w istotny sposób zmieniają ładunek na powierzchni włókna, bardziej przyjazny dla sorpcji barwników anionowych, a to na redukcję ilości stosowanych w barwieniu elektrolitów,
- **kationizacja** różnymi modyfikatorami, będącymi w większości związkami o niezbyt wysokich ciężarach cząsteczkowych, zawierającymi czwartorzędowe grupy amoniowe, które są utrwalane na włóknie w reakcji przyłączenia lub addycji do grupy hydroksylowej pierścienia glukopiranozowego, w warunkach zbliżonych do kowalencyjnego wiązania barwników reaktywnych.

Obecność ładunku dodatniego na powierzchni włókna bawełnianego/celulozowego w istotny korzystny sposób zmienia mechanizm barwienia tak zmodyfikowanego włókna barwnikami anionowymi jakimi są barwniki reaktywne, szczególnie w warunkach barwienia kąpielowego. W pierwszej fazie barwienia barwnik bardzo szybko wyczerpuje z kąpeli z utworzeniem bardzo silnego wiązania jonowego pomiędzy grupą (grupami) sulfonową barwnika i kationem amoniowym modyfikatora. Utrwalenie barwnika następuje w warunkach zbliżonych do konwencjonalnego barwienia reaktywnego, chociaż nieco łagodniejszych, lub jak to wykazano w przeprowadzonych badaniach własnych, tworzenie wiązania kowalencyjnego jest możliwe nawet w środowisku neutralnym i w temperaturze pokojowej [7,8]. Utworzenie wiązania kowalencyjnego w takich warunkach jest możliwe, gdy modyfikator zawiera grupę hydroksylową w pozycji sąsiadującej (pozycja β) w stosunku do grupy czwartorzędowej.

W takiej sytuacji wiązanie kowalencyjne powstaje pomiędzy układem reaktywnym barwnika reaktywnego i grupą hydroksylową modyfikatora zamiast z grupą hydroksylową w pierścieniu glukopiranozowym makrocząsteczki celulozy. Można stwierdzić, że utworzone w pierwszej fazie barwienia wiązanie jonowe aktywuje obecną w moderatorze grupę hydroksylową do wytworzenia dostatecznie silnego nukleofilu (dysocjacja w środowisku wodnym) i utworzenia wiązania kowalencyjnego, a ten etap stanowi drugą fazę barwienia zwaną utrwalaniem. Utworzenie wiązania kowalencyjnego w tych warunkach potwierdzono w sposób eksperymentalny i analityczny.

W przeprowadzonych badaniach stwierdzono także, że poziom odporności na światło wybarwień wykonanych na zmodyfikowanych tkaninach bawełnianych zależy od zastosowanego modyfikatora do kationizacji w stosunku do wybarwień uzyskiwanych tymi samymi barwnikami na tkaninie niemodyfikowanej [9]. Dla 5 badanych barwników reaktywnych i 3 różnej budowy modyfikatorów stwierdzono, że odsunięcie cząsteczek barwników od łańcucha makrocząsteczki celulozy, wyższy poziom ładunku dodatniego w otoczeniu barwnika oraz prawdopodobieństwo mniejszej ilości wiązań wodorowych i van der Waalsa, może być powodem zmniejszenia odporności wybarwień na światło.

Podane informacje wskazują, że dotychczasowe rezultaty modyfikacji na drodze kationizacji nie są na tyle zadowalające, aby znalazły szerokie zastosowanie w przemyśle. Sama eliminacja elektrolitów, alkaliów i zmniejszone zużycie wody w procesie barwienia aby chronić środowisko, przy nawet skróconym i prostym procesie nie równoważy innych niekorzystnych problemów, które pojawiają się jako nowe. Takimi problemami są wspomniane już pogorszenie odporności na światło, ale również bardzo ważne takie jak:

- nierównomierność wybarwień (skutek szybkiej sorpcji na prawdopodobnie nierównomiernie zkationizowany materiał i brak egalizacji wynikający z silnego wiązania jonowego w pierwszej fazie barwienia),
- efekt tzw. ring dyeing jako wynik barwienia powierzchniowego,
- niemożność zastosowania aktualnych receptur dla wybarwień przy użyciu trójek chromatycznych i pozostałych (dodatkowy kłopot przy barwieniu na jaśniejsze i ciemniejsze od cienie a także ich korekty),
- dodatkowych analiz stopnia kationizacji dla tkanin przeznaczonych do różnych zastosowań,
- głębszego spojrzenia na gospodarkę materiałów do obiegu zamkniętego [10].

Proces modyfikacji jest oczywiście dodatkową operacją, którą należy uwzględniać w kosztach, także niosącą pewny zrzut ładunków do ścieków, szczególnie związków zawierających azot, co ostatnio zaczyna być uwzględniane w spojrzeniu na ochronę środowiska.

Pomimo wielu wskazanych niekorzystnych wskazań, nadal prowadzone są prace badawcze, które mogłyby doprowadzić do rozwiązań, które by je eliminowały.

Są również pewne zalety takich modyfikacji, oprócz już wskazanych, zmniejszenie ilości stosowanego barwnika, szersze możliwości wykorzystania barwników naturalnych, prostszych funkcjonalizacji (layer by layer), redukcja czasu i energii, a nawet takie, które wykorzystują do modyfikacji produkty odpadowe z innych obszarów działalności. Poniżej opisano kilka z takich nowych rozwiązań.

1. Kationizacja bawełny z wykorzystaniem hydrolizatu białkowego z włosów wełny [11]

Odpady z martwej wełny pochodzącej z rzeźni/garbarni (Etiopia) poddane oczyszczeniu z zanieczyszczeń mechanicznych i praniu z zastosowaniem detergentów, suszono na powietrzu, cięto na drobno i poddawano ekstrakcji za pomocą 20-40 g/l NaOH i przy pH 12-13 przez 2-5 godz. w temperaturze 40-80 °C. Otrzymany hydrolizat białkowy oczyszczano na drodze osmozy, a zawartość głównego składnika keratyny oznaczano przez pomiar absorpcji na spektrofotometrze UV-Vis przy $\lambda_{\max}$ wynoszącej 260 nm. Bieloną tkaninę bawełnianą kationizowano 1% owf hydrolizatem przez napawanie. Proces utrwalania prowadzono

2 metodami: Pad-Dry i Pad-Dry-Cure. Rezultaty kationizacji potwierdzono widmem FTIR, znajdując pliki odpowiadające grupom $-NH_2$ i $-NH-$. Daje to podstawę do utworzenia wiązania kowalencyjnego z barwnikiem reaktywnym podobnie do wełny i poliamidu. Próby kationizowane barwiono porównawczo do tkaniny niekationizowanej czerwonym barwnikiem reaktywnym z grupy DCT w metodzie wyciągowej.

	Niekationizowana	Kationizowana
Stężenie barwnika	1 %	1 %
Krotność kąpieli	1:20	1:20
Temperatura barwienia	30 °C przed solą potem 45 °C	30 °C
NaCl	30 g/l w porcjach	-
Na ₂ CO ₃	5 g/l potem 45 °C /15 min	5 g/l potem 45 °C /15 min
Wyczerpanie z kąpieli	56,6 %	63,3 / 70 % (dla P-D-C)*
K/S	1,27	2,94/ 3,08 (dla P-D-C)
Trwałość na światło (24 h)	4	5/5 (P-D-C)

*P-D-C =Pad-Dry-Cure . Odporności na pranie i tarcie uzyskano na podobnym poziomie.

2. Modyfikacja włókien bawełny z zastosowaniem chlorku dietyloaminoetylowego (DEAE-Cl) [12]

W proponowanym przez autorów rozwiązaniu bieloną tkaninę bawełnianą poddaje się kationizacji z zastosowaniem chlorku dietyloaminoetylowego w środowisku alkalicznym na drodze nukleofilowego podstawienia/addycji. W zależności od zastosowanych ilości modyfikatora możliwe jest uzyskanie pojedynczej warstwy, z którą może dalej reagować prowadząc do wytworzenia na niej wielu czwartorzędowych grup amoniowych zdolnych do silnych jonowych wiązań

z barwnikami anionowymi z eliminacją elektrolitów. podczas barwienia. Modyfikacja pozwala na szybkie wyczerpywanie barwników anionowych, a uzyskane wybarwienia posiadają dobrą odporność na pranie, światło i tarcie.

Autorzy wskazują na 4 możliwe ścieżki reakcji w procesie modyfikacji:

- 1) DEAE-Cl - reaguje bezpośrednio z alkalicznie aktywowanymi grupami hydroksylowymi celulozy do wytworzenia pojedynczej warstwy trzeciorzędowej aminy na powierzchni włókna
- 2) DEAE-Cl - w roztworze ulega reakcji autopropagacji z wytworzeniem niskocząsteczkowego polimeru kationowego
- 3) DEAE-Cl - na powierzchni włókna reaguje z monowarstwą z wytworzeniem grup czwartorzędowych amoniowych
- 4) DEAE-Cl - po autopropagacji może reagować z alkalicznie aktywowanymi grupami hydroksylowymi celulozy

Autopropagacja na powierzchni mono-warstwy prowadzi do formowania się kilku centrów amoniowych przyłączonych do jednej grupy hydroksylowej. Według autorów wytworzenie na powierzchni włókna dużej ilości grup czwartorzędowych powoduje w barwieniu mniejszą wrażliwość na zmiany pH.

W pracy po aktywacji bawełny na zimno w roztworze 120 g/l NaOH proces modyfikacji prowadzono w alkoholowym roztworze DEAE-Cl utrzymując pH ok. 12. W badaniach stwierdzono, że najważniejszym etapem modyfikacji jest etap alkalicznej aktywacji struktury włókna z częściowym spęcznieniem (podobnie jak w merceryzacji) i otwarciem porów włókna. Zmodyfikowaną strukturę włókna przeanalizowano z FTIR, SEM i TGA.

Zmodyfikowane próby bawełny barwiono dwoma barwnikami bezpośrednimi (DY 27, DR 23), barwnikiem kwasowym (AR 151) i barwnikiem reaktywnym (RB 4 - DCT). Obecność czwartorzędowych grup amoniowych pozwala na uzyskanie dobrych odporności na tarcie i czynniki mokre. Wynika to z faktu wytwarzania silnego wiązania jonowego pomiędzy grupami funkcyjnymi włókna i grupami sulfonowymi barwników anionowych. Takie wiązanie jonowe jest bliskie wiązania kowalencyjnego. Pozwala nawet na kilkukrotny wzrost K/S uzyskany z tej samej ilości zastosowanego barwnika.

Podany sposób modyfikacji przez autorów zasadniczo wyklucza możliwość tworzenia wiązania kowalencyjnego pomiędzy barwnikiem reaktywnymi i substratem. Zwykle dostępne na powierzchni włókna grupy hydroksylowe przy modyfikacji w całości zostają zużyte w wyczerpującej reakcji z DEAE-Cl, a modyfikacja nie wprowadza nowych grup nukleofilowych, z którymi układ reaktywny barwnika reaktywnego mógłby utworzyć wiązanie kowalencyjne.

3. Eko-przyjazne barwienie materiałów wiskozowych barwnikami reaktywnymi [13]

Autor publikacji proponuje barwienie barwnikami reaktywnymi włókna wiskozowego poddane-go modyfikacji na drodze obróbki kwasem poliakrylowym z usieciowaniem przy zastosowaniu 1,3-dichlorohydryny gliceryny lub sześciometylenotetraaminohydrochinonu. Bieloną tkaninę wiskozową napawano dwukrotnie kąpielą zawierającą kwas poliakrylowy (średnia lepkość mo-larna 3,416, zawartość suchej masy ok. 48 %) w ilości 50 g/l i środek sieciujący ok. 25 g/l, stosu-jąc odżęcie ok. 65 %. Materiał suszono w temperaturze otoczenia i dogrzewano w 150 °C przez 4 min, płukano wodą i suszono. W zależności od rodzaju środka sieciującego, przyrost masy za-wierał się w przedziale 6,7-8,2 %.

Badania w zakresie barwienia prowadzono przy zastosowaniu 10 wybranych barwników z różnych klas (DCT, MCT, VS i BF) przy różnych intensywnościach (0,5 -5 %) w trzech meto-dach:

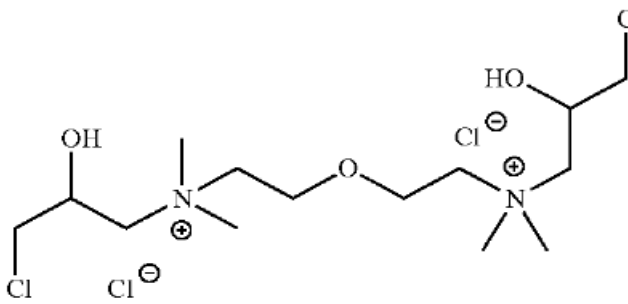
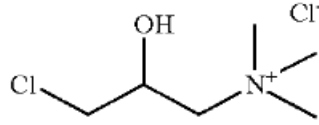
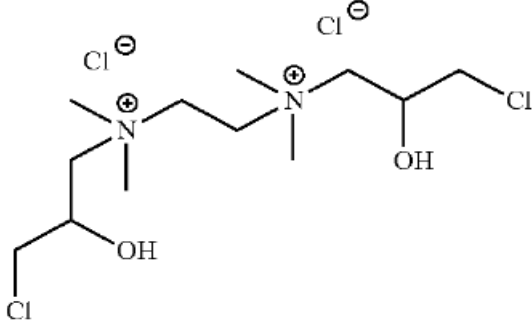
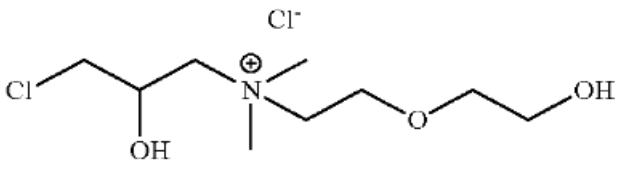
- barwienie w kąpieli (przez 90 min w temp. 50 °C lub we wrzeniu).
- napawanie, dogrzewanie (Pad-Dry-Cure),
- jednoczesne napawanie środkami obróbki modyfikującej i barwnika, suszenie i dogrzewanie.

Po barwieniu próby opierano w temp. wrzenia z 1 g/l Na_2CO_3 i 1g/l środka niejonowego, płukano i suszono. Rezultaty porównano do wybarwień przeprowadzonych metodami konwencjonalnymi odpowiednio do klasy barwnika rekomendowanymi przez producentów barwników. Pomiar K/S dla wykonanych wybarwień wykazały, że intensywności wybarwień z zastosowaniem jako środka sieciującego pochodnego epichlorohydryny i gliceryny w stosunku do uzyskanych w metodach konwencjonalnych były nieznacznie niższe zaś z zastosowaniem jako środka sieciującego sześciometylenotetraaminohydrochinonu nieco wyższe. Wiąże się to najprawdopodobniej z tym, że ze środkiem sieciującym wprowadza się na powierzchnię włókna grupy aminowe zdolne do dodatkowego wiązania barwnika reaktywnego wiązaniem kowalen-cyjnym (barwnik nie podlegał ekstrakcji pirydyną i wodnym 1:1 roztworem pirydyny).

Pozostałe parametry użytkowe dla wszystkich przypadków były na poziomie wybarwień kon-wencjonalnych, a na światło nawet lepsze. Materiał spełniał dodatkowo wymagania dla apretur typu wash-and-wear, a cały proces obróbki modyfikującej i barwienia nie wymagał stosowania soli i alkaliów.

4. Nowe kationowe środki utrwalające barwniki anionowe na bawełnie. [14]

Autorzy patentu zaprezentowali nowe struktury chemiczne środków utrwalających na bawełnie dla barwników anionowych. Nowe produkty należą do grupy czwartorzędowych związków amo-niowych o budowie zbliżonej do najczęściej stosowanego w kationizacji, produktu firmy Dow Chemicals chlorku 3-chloro-2-hydroksypropyloamoniowego (CHPTAC).

Wzór badanego modyfikatora	% N	DS. (stopień podstawienia)		Stopień związania
		uzyskany	teoria.	
	0.140	0.0068	0.044	15.3%
	0.058	0.0040	0.046	8.6%
	0.078	0.0031	0.045	7.0%
	0.061	0.0043	0.045	9.7%

Nowe produkty są związkami, w których eliminuje się możliwość odszczepiania w silnie alkalicznym środowisku i w podwyższonej temperaturze N,N,N-trimetyloaminy, posiadającej nieprzyjemny rybi zapach. Niespodzianką był fakt, że wprowadzając do łańcucha łączącego 2 centra amoniowe wiązanie eterowe uzyskuje się prawie dwukrotny wzrost stopnia podstawienia azotem co oznacza znacznie wyższy stopień przereagowania modyfikatora z włóknem. Stopień podstawienia nowych produktów oceniono przez porównanie z CHPTAC, barwiąc kationizowane tkaniny barwnikiem kwasowym Acid Red 1.

W przypadku każdego z produktów do kationizacji stosowano ilości molowe odpowiadające porównywanemu produktowi ChPTAC w stężeniu 50 g/l, w urządzeniu Ahiba IR wobec NaOH w ilości molowej z dodatkiem nadmiarowym 0,24 mola na mol ogniwa celulozy (162 g). Reakcję

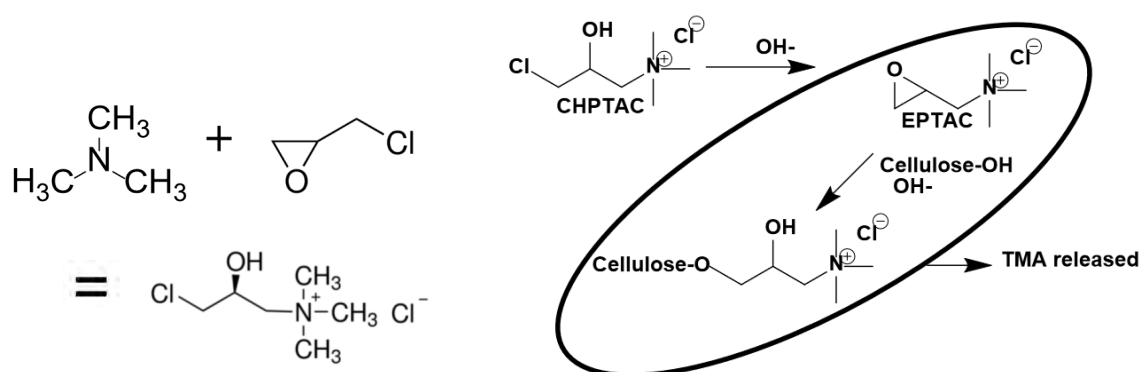
prowadzono w temp. 70 °C przez 1 godz. przy krotności kąpieli 8:1. Zastosowana ilość NaOH była wystarczająca do utworzenia układu epoksydowego z końcówki chlorohydrynowej i aktywacji grup hydroksylowych w celulozie.

Modyfikator/ Głębokość barwy	L*	a *	b *
CHPTAC	39,58	57,89	24,24
Produkt nr 1 z tabeli (bis-eter)	34,54	53,61	28,58

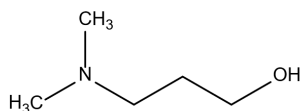
5. Zaawansowane technologie w kationizowaniu bawełny [15]

Przedstawiciele firm Dow Chemicals and Cotton Incorporated, uczestnicząc w webinarze wskazywali, że koncepcja kationizacji prowadząca do zmiany ujemnego ładunku na dodatni, na włóknie w celu zwiększenia sorpcji anionowych barwników jest przedmiotem badań już od co najmniej 50 lat. Jeśli tendencje konsumpcyjne w tekstyliach się utrzymają, w 2050 r. będziemy potrzebować 3 razy więcej zasobów naturalnych do produkcji odzieży w porównaniu z 2000 r. Bawełna kationowa może odegrać kluczową rolę w bardziej zrównoważonej produkcji tekstyliów.

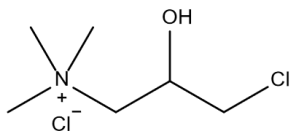
Do niedawna najczęściej przedmiotem badań w kationizacji bawełny był popularny produkt firmy Dow Chemicals chlorek 3-chloro-2-hydroksyprylotrimetyloamoniowy zwany CHPTAC otrzymywany w reakcji trimetyloaminy z epichlorohydryną, który w alkalicznym środowisku ulegał przemianie do pochodnej epoksydowej. Forma epoksydowa może reagować w środowisku alkalicznym z anionem celulozanowym tworząc trwałe wiązanie kowalencyjne.



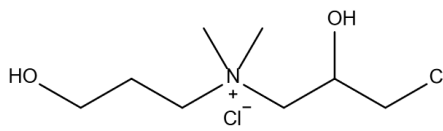
Jednym z ważniejszych problemów tak z kationizowanej celulozy jest możliwość stopniowego uwalniania się, w wyniku rozkładu podczas alkalicznych obróbek materiału, wolnej trimetyloaminy, która posiada specyficzny rybi zapach nawet w minimalnych ilościach. Problem ten udało się rozwiązać przez zamianę aminy trzeciorzędowej na takie, które są mniej lotne i nie posiadają nieprzyjemnego zapachu.



NN-dimetyloetanolamina



CHPTAC
Quat 188

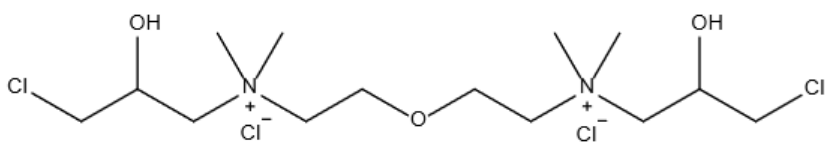


CHPDMA

Najlepsze rezultaty osiągnięto z zastosowaniem podwójnego układu zawierającego dodatkowo połączenie eterowe w bis-trzeciorzędowej aminie. Nowy produkt posiada niewielkie powinowactwo do ujemnie naładowanej powierzchni włókna co pozwala podwyższyć stopień przereagowania wytworzonych układów epoksydowych w środowisku alkalicznym. Warto zauważyć, że przyłączenie tego typu związków poprzez reakcję z grupami hydroksylowymi celulozy w końcowym efekcie nie zmniejsza ilości tych grup we włóknie, a prawdopodobnie jak w przypadku CHPTAC są one prekursorem wiązania kowalencyjnego z grupą reaktywną barwnika reaktywnego.

Opracowany produkt jest przedmiotem patentów wprowadzających innowacyjne rozwiązanie o nazwie ECOFAST™ Pure przez firmę Dow Chemicals.

BEDQ
ECOFAST™ Pure



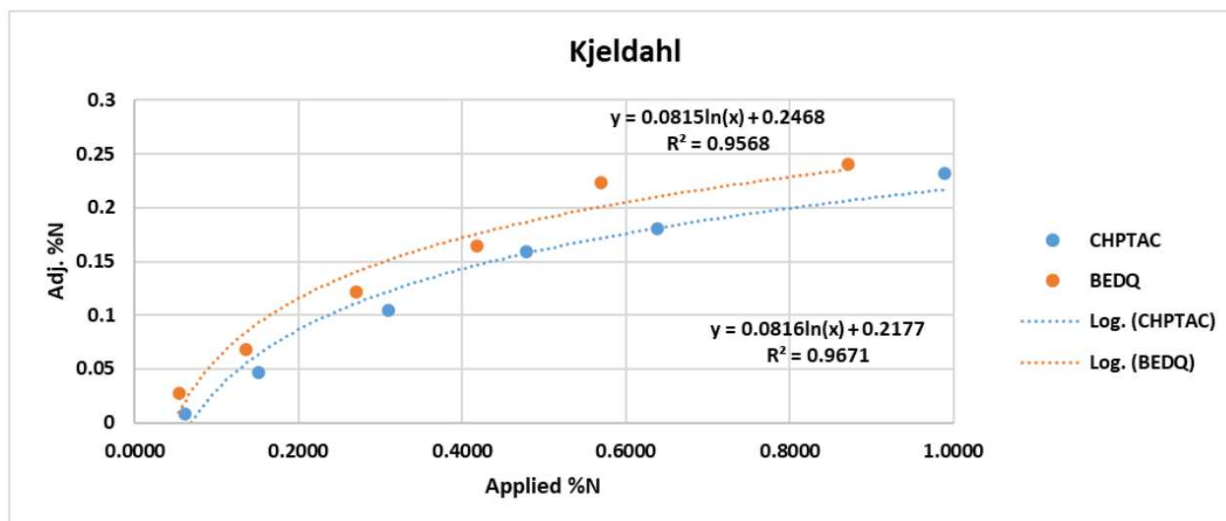
Cotton Incorporated i Dow współpracowały w celu zbadania i walidacji ECOFAST™ Pure, w tym porównania z Quat-188 (CHPTAC).

Przeprowadzone badania eksperymentalne barwienia wybranymi barwnikami pokazują bardzo korzystne możliwe do osiągnięcia efekty technologiczno-ekonomiczne. Porównanie wyników barwienia na bawełnie kationizowanej do metody konwencjonalnej.

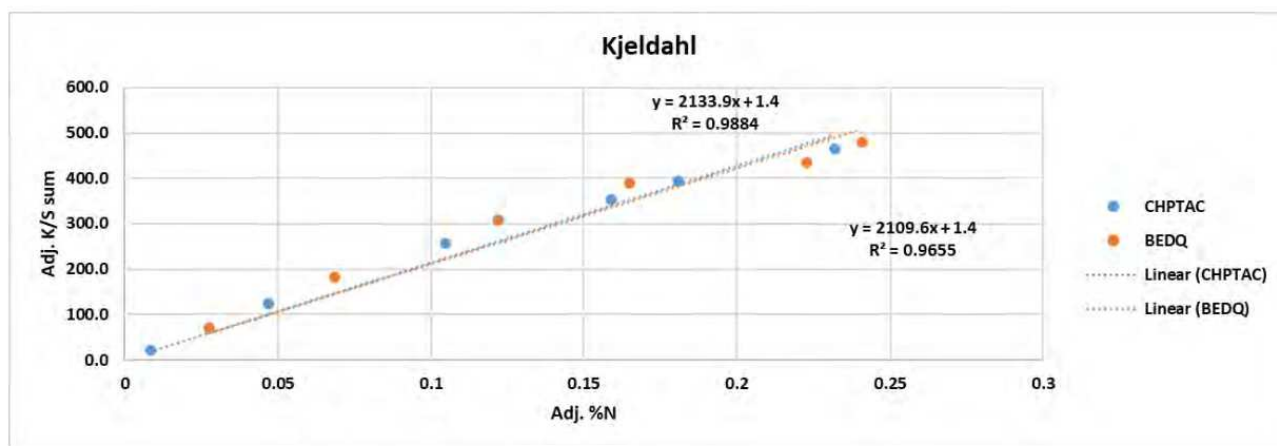
Barwienie konwencjonalne	Kolor czarny	Barwniki reaktywne	Moc wybarwienia	Na ₂ SO ₄	Na ₂ CO ₃	NaOH
		Czerń	3.79 %	90 g/l	3.0 g/l	3.5 g/l
		Oranż	0.74 %			
		Czerwień	0.11 %			
Barwienie bawełny kationizowanej	Kolor czarny	Barwniki reaktywne	Moc wybarwienia	Na ₂ SO ₄	Na ₂ CO ₃	NaOH
		Czerń	2.46 %	N/A	1.5 g/l	1,75 g/l
		Oranż	0.48 %			
		Czerwień	0.07 %			

Porównanie wyników aplikacji w metodzie CPB (Cold Pad Batch - zimnonawojowa)

- 33% mniej barwnika
- bez elektrolitów
- 50% mniej alkaliów
- 20% oszczędność czasu
 - 2 płukania mniej

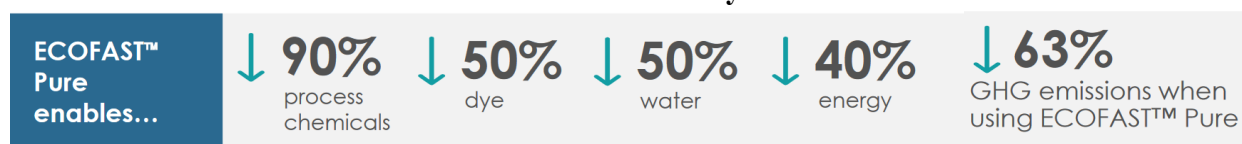


Różnice w zabarwalności na różnych modyfikatorach w metodzie CPB



Nie obserwowano wyraźnych efektów blokowania przy stosowaniu różnych barwników

Zestawienie korzyści



Rozwiązanie zarejestrowano w ZDHC (Zero Discharge of Hazardous Chemicals - Zero zrzutów niebezpiecznych substancji chemicznych) jako spełniające standardy MRSL (Manufacturing Restricted Substances List - Lista substancji objętych ograniczeniami produkcyjnymi).

Podsumowanie

Przedstawione informacje zawarte w treści tego opracowania pokazują nowe możliwości, które mogą doprowadzić do wprowadzenia ich na szerszą skalę przemysłową. Wg autora opracowania wykorzystując je w połączeniu z optymalizacją barwienia opisaną w innych publikacjach uwzględniając poprawę równomierności przez zastosowanie środków retardujących, eliminacją obecności trimetyloaminy i wzrostem stopnia przereagowania nowego produktu podczas kationizacji oraz bardzo dużego prawdopodobieństwa, że nowy moderator nie spowoduje obniżki odporności wybarwień na światło może być nowym otwarciem do praktycznego wprowadzenia tych rozwiązań do skali przemysłowej,

Literatura

- [1] Dris, R., Gasperi, J., Mirande, C., Mandin, C., Guerrouache, M., Langlois, V., Tassin, B., 2017. A first overview of textile fibers, including microplastics, in indoor and outdoor environments. *Environ. Pollut.*, 221, 453-458, doi: 10.1016/j.envpol.2016.12.013
- [2] M.M. Bashar, M.A. Khan. An Overview on Surface Modification of Cotton Fiber for Apparel Use (2013). *J Polym Environ* 21:181-190, DOI 10.1007/s10924-012-0476-8
- [3] Ma Wei, Zhang Shu-fen, Yang Jin-zong. Development of Functional Polymers in Modification of Cotton for Improving Dyeability of Reactive Dyes. The Proceedings of the 3rd International Conference on Functional Molecules

- [4] F. K. Bafrodei, R.M.A. Malek, F. Mazaheri. The Effect of Dendrimer on Cotton Dyeability with Direct Dyes (2014). *Chem InChem Eng Q*.20 (3) 379-385, DOI 10.2298/CEQ121101020K
- [5] R.S. Blackburn, A. Harvey, L.L. Kettle, A.P. Manian, J.D. Payne, S.J. Russell. Sorption of Chlorohexidine on Cellulose: Mechanism of Binding and Molecular Recognition (200)(, *J Phys Chem B* Vol. 111, No 30. 8775-8784
- [6]. J. Zhang, Y. Qi, Y. Shen, H. Li. Research Progress on Chemical Modification and Application of Cellulose. A Review, ISSN 1392-1320 *Materials Science (MEDŽIAGOTYRA)*, vol 28 No 1, 2022
- [7] Prus, S., P. Kulpiński, E. Matyjas-Zgondek, and K. Wojciechowski. 2022a. Eco-friendly dyeing of cationised cotton with reactive dyes - mechanism of bonding reactive dyes with CHPTAC cationised cellulose. *Cellulose*, **29** (7), pp. 4167–4182, doi:10.1007/s10570-022-04521-w
- [8] Prus, S., P. Kulpiński, E. Matyjas-Zgondek, and K. Wojciechowski. 2022b. Mechanism of bonding reactive dyes with copolymer (chloromethyl) oxirane-1H-imidazole cationised cellulose. *Materials* **15** 13, 4664. <https://doi.org/10.3390/ma15134664>
- [9] Stanislaw Prus, Piotr Kulpiński, Edyta Matyjas-Zgondek, Joanna Rutowicz & Krzysztof Wojciechowski (2023) The Light Fastness of the Reactive Dyes on Cationized Cellulose, *Journal of Natural Fibers*, 20:2, 2215995, DOI: 10.1080/15440478.2023.2215995
- [10]. Matthew J. Farrell, Mary A. Ankeny. Peter J. Hauser. Prediction of recipes for cotton cationization and reactive dyeing to shade match conventionally dyed cotton. *Color. Technol.* **130**, 363-367
- [11]. Taame Berhanu Teklemedhin, (2018) Cationization of Cotton Using Extracted Keratin from Ethiopian Sheep Wool Waste for Salt Free Dyeing with Reactive Dye. *J. Textile Sci Eng* 2018,8:3, DOI:10.4172/2165-8064.1000365
- [12]. P. Tang, L.-M. E. Lockett, M. Zhang, G. Sun. Modification of cotton fabrics with 2-diethylaminoethyl chloride for salt free dyeing with anionic dyes. *Cellulose* (2021) 28:6699-6712, <https://doi.org/10.1007/s10570-021-03942-3>
- [13]. B.J. Agrawal. Eco-friendly dyeing of viscose fabric with reactive dyes. *Int Journal of Adv Res in Eng and Techn* (2010) **1**, pp. 25-37, <http://www.iaeme.co/ijaret.html>
- [14]. US Patent 9,657,438 B2 (2017), J.I. Davenport. Textile Comprising Dye Fixative Agents and Methods. Dow Global Technologies LLC
- [15]. Esma Talu Marketing Manager & Sustainability Manager Dow
Matt Farrell Textile Chemistry Research Manager Cotton Incorporated
Webinar Zaawansowane technologie w kationizowaniu bawełny
<file:///C:/Users/Stanislaw/OneDrive/Dokumenty/1A/Cationic-Cotton-Webinar-Presentation.pdf>

FLUORESCENCYJNE AMINOBENZOFENOKSAZYNY

Magda Adamczyk^{1,2}, Radosław Podsiadły², Iwona Masłowska – Lipowicz¹*

¹*Sieć Badawcza Łukasiewicz – Łódzki Instytut Technologiczny, ul. M. Skłodowskiej-Curie 19/27, Łódź*

²*Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny, Instytut Technologii Polimerów i Barwników, ul. Stefanowskiego 16, 90-537 Łódź*

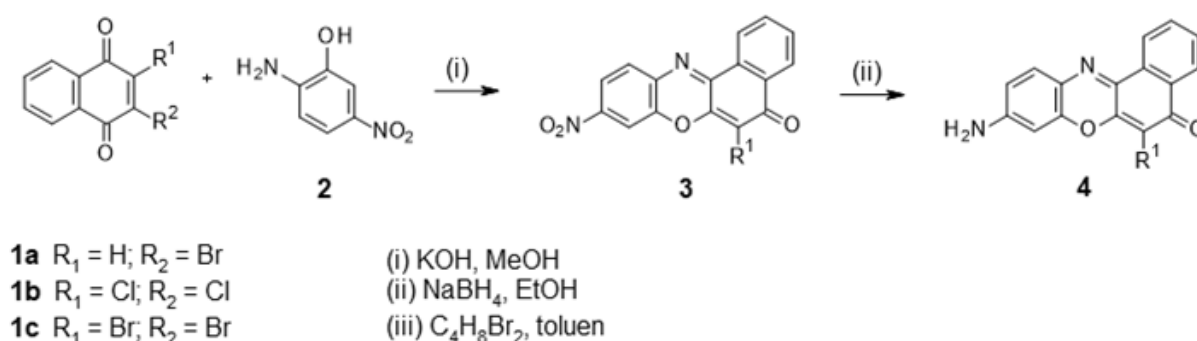
**email: magda.adamczyk@dokt.p.lodz.pl*

Barwniki to substancje barwne, które są rozpuszczalne lub rozpuszczają się podczas procesu aplikacji. Nadają one kolor barwionym substancjom w wyniku selektywnej absorpcji promieniowania widzialnego. Dzięki temu znajdują szerokie zastosowanie w przemyśle tekstylnym, farmaceutycznym, spożywczym, kosmetycznym, tworzyw sztucznych, farbiarskim, atramentowym, fotograficznym i papierniczym. Barwniki przeznaczone do zastosowań tekstylnych muszą spełniać szereg rygorystycznych wymogów, aby sprostać wymaganiom nowych technologii, nowych rodzajów tkanin, detergentów oraz rozwojowi maszyn barwiarskich. Równie ważne są aspekty środowiskowe, związane z jakością ścieków po barwieniu, których nie spełniają niektóre komercyjnie dostępne barwniki.

Barwniki fluorescencyjne były przede wszystkim narzędziami badawczymi w biochemii i biofizyce. Obecnie fluorescencja jest wykorzystywana w monitorowaniu środowiska, chemii klinicznej, sekwencjonowaniu DNA i analizie genetycznej za pomocą fluorescencji *in situ*. Dodatkowo fluorescencja pomaga w identyfikacji i sortowaniu komórek w cytometrii przepływowej oraz w obrazowaniu komórkowym do wykrywania lokalizacji i przemieszczania się substancji wewnątrzkomórkowych za pomocą mikroskopii fluorescencyjnej. Ze względu na czułość wykrywania fluorescencji oraz koszt i trudności związane z obchodzeniem się z substancjami radioaktywnymi, fluorescencja jest stale badana pod kątem zastosowania medycznego. Barwniki stosuje się również do sond fluorescencyjnych w chirurgii onkologicznej. Dzięki ulepszonej wizualizacji podczas zabiegów chirurgicznych możliwe jest przeprowadzenie resekcji guza, bez konieczności usuwania zdrowej tkanki. Z kolei tkaniny barwione fluorescencyjnie są szeroko wykorzystywane do produkcji odzieży ochrony indywidualnej, sportowej, rekreacyjnej, roboczej, w tym odzieży dla straży pożarnej i pogotowia. Barwniki fluorescencyjne używane są również w przemyśle spożywczym do barwienia wyrobów cukierniczych oraz napojów.

Ważną grupę barwników fluorescencyjnych stanowią pochodne benzo[a]fenoksazyny ze względu na ich wysoki współczynnik absorpcji molowej, dobrą stabilność fotochemiczną i nietoksyczność w porównaniu z innymi barwnikami. Ponadto posiadają płaską budowę, korzystne oddziaływania $\pi - \pi$, dobry wewnątrzcząsteczkowy transfer ładunku. W dostępnej literaturze naukowej i patentowej brak jest doniesień o zastosowaniu pochodnych benzo[a]fenoksazyny jako fluorescencyjnych barwników zawieszinowych do barwienia tkanin poliestrowych. Najbardziej znane fluorescencyjne pochodne benzo[a]fenoksazyny to Błękit Meldola (C.I. Basic Blue 6), Błękit Nilu (C.I. Basic Blue 12) i Czerwień Nilu (9-(dietylamino)-5H-

benzo[a]fenoksazyno-5-on). Poniższy schemat przedstawia zaprojektowaną drogę syntezy barwników pochodnych aminobenzo[a]fenoksazyny.



Schemat 1. Droga syntezy barwników 4: (i) wodorotlenek potasu, metanol, temperatura otoczenia (24–25 °C); (ii) borowodorek sodu, etanol, temperatura otoczenia (24–25 °C). 1a, 3a, 4a – $R^1 = H, R^2 = Br$; 1b, 3b, 4b – $R^1 = Cl, R^2 = Cl$; 1c, 3c, 4c – $R^1 = Br, R^2 = Br$.

Zsyntetyzowane barwniki zostały wykorzystane do barwienia tkaniny poliestrowej. Zgodnie z informacjami przedstawionymi w literaturze tego typu barwniki mogą być stosowane do barwienia tkanin poliestrowych. Przeprowadzono barwienie przy pomocy urządzenia farbiarskiego UGOLINI. Wyniki doświadczenia potwierdziły, iż uzyskane w drodze syntezy pochodne benzo[a]fenoksazyny są odpowiednie do barwienia tkanin poliestrowych. Otrzymane kolory wybarwień były bardzo intensywne, co jest niezwykle ważne w aspekcie kolejnych etapów badań. Badania wybarwionych tkanin zostały przeprowadzone na aparatach DataColor oraz MiniScan.

Wykonano również badania odporności na działanie światła wybarwionych tkanin poliestrowych. Naświetlanie przeprowadzono według normy PN-EN ISO 105-B02:2014-11 metoda 2 (niebieska skala 8-stopniowa). Do badania użyta została komora do przyspieszonych badań starzeniowych z lampą ksenonową - Q-SUN Xenon Test Chamber.

Dodatkowo przeprowadzono badania stabilności fotochemicznej wybranych barwników fluorescencyjnych w acetonitrylu, wykorzystując reaktor fotochemiczny Rayonett RPR 200 (Southern New England Ultraviolet Company, UK) wyposażony w 5 lamp emitujących promieniowanie o długości fali 300 nm. Roztwory były naświetlane w kuwetach kwarcowych umieszczonych w środku reaktora. Dla wszystkich pomiarów uzyskano liniową zależność zaniku absorbancji od czasu naświetlania. Uzyskane wartości k są rzędu $8.6 - 22.4 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, co potwierdza dobrą stabilność fotochemiczną wybranych barwników benzofenoksazynowych w warunkach tlenowych.

Przeprowadzona została również analiza mikrobiologiczna. Celem badania było wyznaczenie działania antybakteryjnego wybarwionych tkanin wobec dwóch szczepów bakterii: *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*. W żadnym przypadku nie obserwowano strefy zahamowania wzrostu, a wzrost bakterii *S.aureus* pod samą próbką był silny. Wszystkie badane tkaniny wykazywały brak efektu antybakteryjnego w stosunku do zastosowanego szczepu testowego – *S.aureus*.

Wpływ środków wyrównujących i dozowania barwnika na równomierność wybarwień kationizowanej bawełny

Effect of leveling agents and dye dosing on the uniformity of dyeing cationized cotton

Stanisław Pruś,

Stowarzyszenie Polskich Chemików Kolorystów

Streszczenie

Kationizacja bawełny w procesie barwienia reaktywnego przynosi korzyści, takie jak eliminacja stosowania elektrolitów i zwiększenie wydajności barwnej. Jednakże przyciąganie elektrostatyczne pomiędzy barwnikami anionowymi i kationizowaną bawełną może skutkować słabą równomiernością barwienia, szczególnie w przypadku jasnych odcieni. W pracy zastosowano skuteczne środki wyrównujące o różnej jonowości na kationizowaną bawełnę z CHPTAC w celu kontroli wyczerpania barwnika dla trzech reaktywnych barwników MCT-VS.

Abstract

Cationization of cotton brings advantages in the reactive dyeing process, such as eliminating the use of electrolytes and increasing color yield. However electronic attractions between anionic dyes and cationized cotton may result in poor levelness of dyeing, especially for light shades. In this paper the use of effective leveling agents with different ionicity were applied on cationized with CHPTAC cotton to control the dye exhaustion for three reactive MCT-VS dyes.

Keywords: cationized cotton, leveling agents, reactive dyes, color yield

Wstęp

Nadanie trwałej barwy przedmiotom użytkowym we włókiennictwie, określane jako wybarwienie, zależy głównie od rodzaju barwnika i włókna oraz metody barwienia. Istotną cechą wybarwienia jest jego trwałość, tj. stabilność związania barwnika oraz trwałość samego barwnika na włóknie, a także intensywność i odcień barwy. W ocenie wybarwienia oprócz cech użytkowych: odporność na światło, wodę, pot, pranie, tarcie na sucho i na mokro, prasowanie, które ocenia się w stopniach, stosując odpowiednie skale przez porównanie z wzorcami, bardzo ważne są także takie cechy jakościowe jak zgodność odcienia z wzorcem, stopień wyrównania (egalizacja) i przebarwienie.

Dobra równomierność i przebarwienie włókien celulozowych barwnikami reaktywnymi w barwieniu kąpielowym jest rezultatem wolnego procesu sorpcji stosunkowo małych molekuł barwnika na powierzchnię włókna, wynikającej z repulsyjnego oddziaływania pomiędzy ujemnie naładowanym włóknom i ujemnie naładowanymi grupami sulfonowymi cząsteczek barwników, a także z możliwości przemieszczania się barwnika po powierzchni i w porach włókna przed utworzeniem wiązania kowalencyjnego.

Obecność ładunku dodatniego na powierzchni zmodyfikowanego włókna bawełnianego/celulozowego w istotny korzystny sposób zmienia mechanizm barwienia anionowymi barwnikami

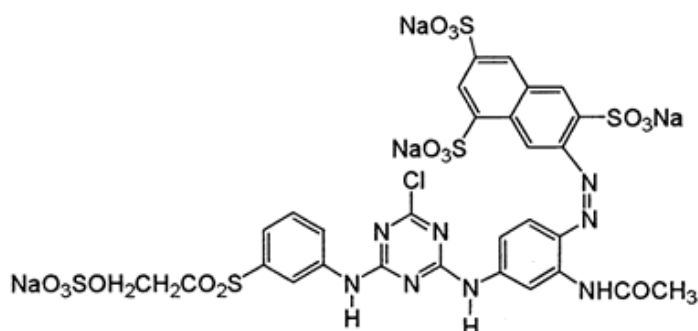
reaktywnymi. W pierwszej fazie barwienia barwnik bardzo szybko wyczerpuje z kąpeli bez stosowania elektrolitów, praktycznie z wyłączeniem migracji, tworząc bardzo silne wiązania jonowe pomiędzy grupą (grupami) sulfonową barwnika i kationem amoniowym modyfikatora. Utrwalenie barwnika następuje w drugim etapie, w warunkach zbliżonych do konwencjonalnego barwienia reaktywnego, nieco łagodniejszych, lub jak to wykazano w przeprowadzonych badaniach własnych, tworzenie wiązania kowalencyjnego jest możliwe nawet w środowisku neutralnym (bez dodatku alkaliów) i w temperaturze pokojowej [1,2].

Włókna bawełniane kationizowane, w procesie barwienia barwnikami reaktywnymi, w pierwszej fazie zachowują się podobnie jak włókna wełny i poliamidu podczas barwienia barwnikami kwasowymi przy czym jednak tworzone wiązanie jonowe grupy amoniowej w bawełnie z grupami sulfonowymi barwnika reaktywnego są silniejsze (mniejsza migracja lub jej brak) niż wiązania jonowe pomiędzy zjonizowanymi grupami aminowymi/iminowymi wełny lub poliamidu z grupami sulfonowymi barwników kwasowych. Szybka sorpcja barwnika z kąpeli, z utworzeniem silnego wiązania jonowego pomiędzy włóknem i barwnikiem, powoduje wobec braku egalizacji uzyskiwanie nierównych wybarwień oraz zabarwianie głównie powierzchniowe tzw. „ring dyeing”. Sprzyja temu również o kilka rzędów mniejsza ilość grup funkcyjnych w kationizowanej bawełnie (w porównaniu do włókien proteinowych), zdolnych do formowania wiązań jonowych, a także szybsze tworzenie wiązań kowalencyjnych „barwnik-włókno”. Równomierność samego procesu kationizacji to kolejny powód uzyskiwania nierównych wybarwień.

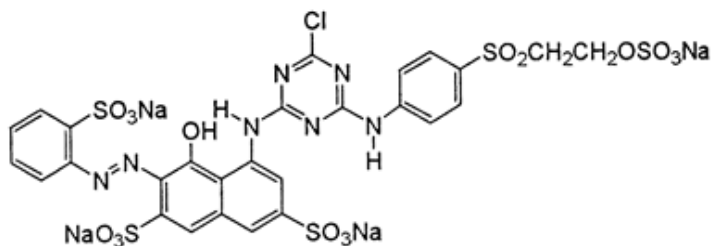
Nierównomierność i powierzchniowe zabarwianie między innymi należą do istotnych powodów, dla których mimo prawie 50-lat badań i doświadczeń z kationizowaną bawełną, proponowane rozwiązania nie zostały wprowadzone na szeroką skalę przemysłową.

W ostatnich latach opublikowano wiele prac, które to zastosowanie mogą przyspieszyć. Oprócz nowych moderatorów i wyjaśnienia mechanizmów barwienia kationizowanej celulozy barwnikami reaktywnymi, można znaleźć także prace, które opisują możliwość ulepszenia samego procesu barwienia [3].

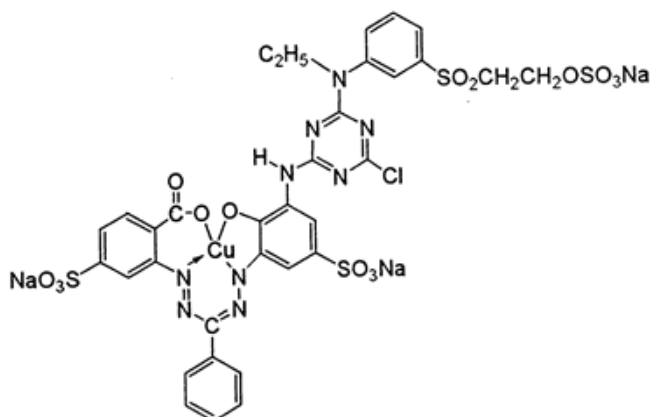
W niniejszym opracowaniu przedstawiono interesujące wyniki badań wykonanych w ramach współpracy Department of Textile Engineering, Chemistry and Science North Carolina State University i Cotton Incorporated (zaczepnięte z obszernej publikacji w Cellulose) w zakresie równomierności wybarwień uzyskanych na bawełnianej dzianinie z kationizowanej przędzy przy użyciu popularnego modyfikatora CHPTAC. Badania autorzy wykonali z użyciem 3 barwników reaktywnych z grupy MCT-VS .



Reactive Yellow 176 (Everzol Yellow 3RS),



Reactive Red 239 (Everzol Red 3BS)



Reactive Blue 221 (Everzol Blue BRF)

Badania przeprowadzono na dzianinie typu „jersey” o gramaturze 107 g/ m² przed barwieniem opranej z dodatkiem sody. Oznaczona w niej zawartość azotu wynosiła 0,27% (co wg. obliczeń autora tego referatu wynosi 193x10⁻⁶eq/g stanowiąc stopień podstawienia DS = 0,031). We wszystkich przypadkach barwienie prowadzono w aparacie typu Jet przy prędkości 1 cykl = 15 min, kontrolując proces barwienia przy pomocy HueMetrix Monitor z automatycznym pobieraniem 0,1 ml kąpieli co 90 s i pomiarem w zintegrowanym UV-Vis spektrofotometrze.

Aby ocenić równość barwionych tkanin, w jednym miejscu zmierzono dziesięć ΔE_{cmc} aby uzyskać odchylenie standardowe przyrządu $\sigma_{instrument}$, oraz dziesięć ΔE_{cmc} losowo z całej próbki, aby określić odchylenie standardowe próbki σ_{sample} . Całkowite odchylenie standardowe dla ΔE_{cmc} wyrażone jako σ obliczono za pomocą następującego równania:

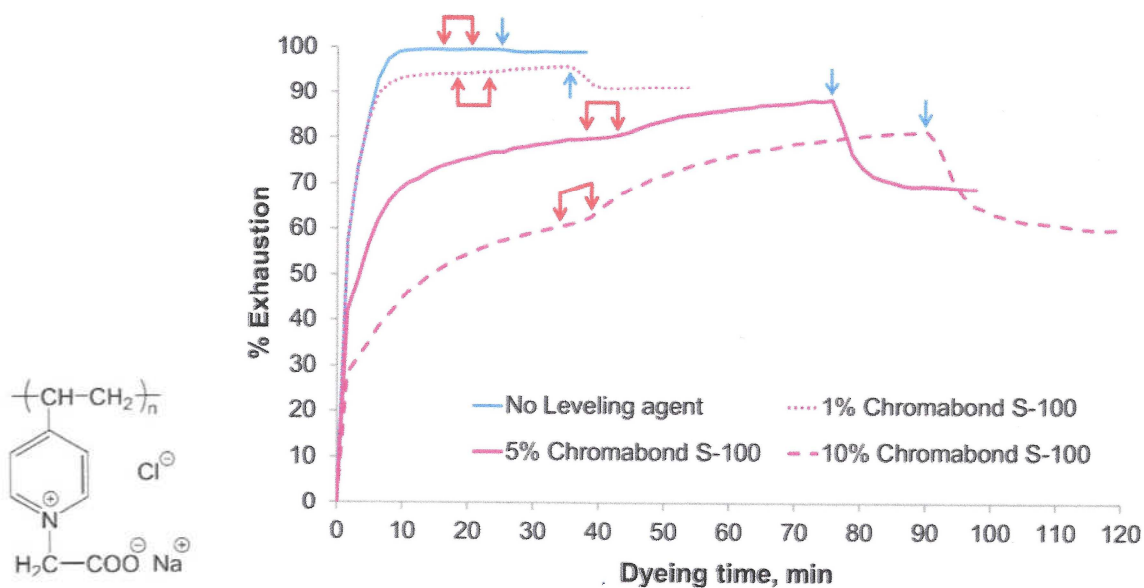
$$\sigma = (\sigma_{sample}^2 - \sigma_{instrument}^2)^{1/2}$$

Pomiary wykonano za pomocą spektrofotometru Rite® X®-Datacolor Spectraflash 600X.

Jako środki wyrównujące/egalizujące zastosowano:

1. Chromabond™ S-100 – kompleksujący barwnik polimer amfoteryczny firmy Ashland Inc. USA

Produkt jest polimerem pochodnym winylopirydyny z funkcją kwasu betainowego posiadającym ciężar molowy wynoszący ok. 35 000. Jego budowa pozwala na formowanie wiązań jonowych z grupami sulfonowymi barwników anionowych (reaktywnych) oraz z grupami amoniowymi modyfikatora kationowego bawełny.



Wpływ dodatku Chromabond S-100 na wyczerpywanie Reactive Red 239

Strzałki czerwone wskazują na krzywych wyczerpywania barwnika czas dogrzewania kąpeli od 37 do 60 °C, strzałki niebieskie wskazują czas w którym dodano 15 g/l Na₂CO₃ w celu utrwalenia barwnika.

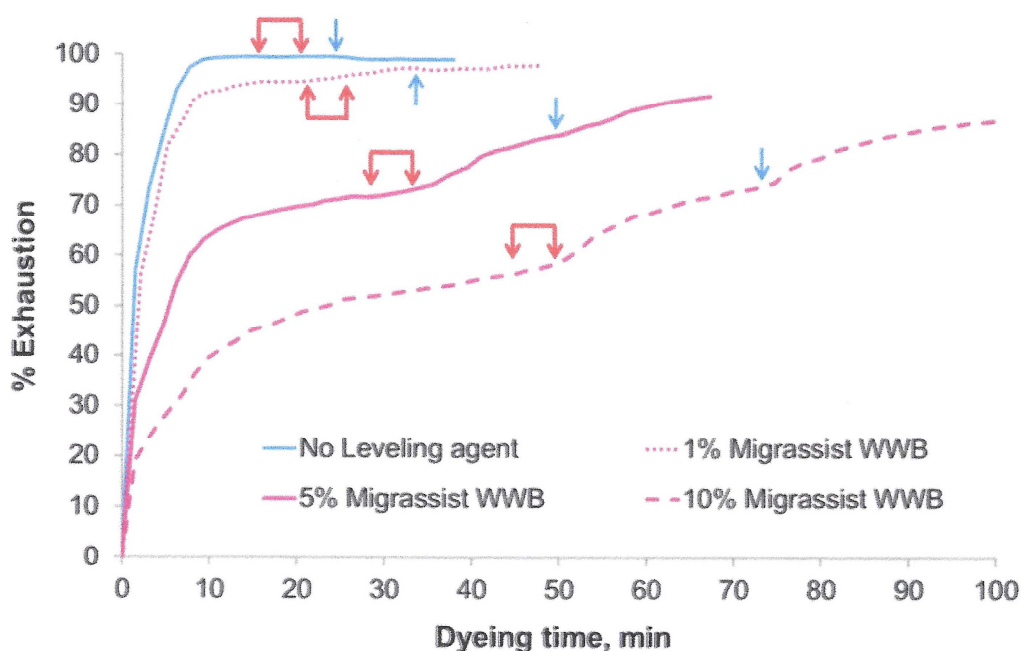
Stężenie Chromabond S-100	Monitorowanie wyczerpania barwnika			Zabarwiona bawełna kationizowana		
	Etap wyjściowy	Szybkość maksymalna	Końcowe wyczerpanie	L*	K/S	Równomierność [σ]
[%]	[% /min]	[% /min]	[%]			
0	36,8	11,1	99,0	40,71	13,95	0,678
1	37,0	10,5	91,2	43,35	12,34	0,691
5	27,2	4,8	68,8	44,92	10,11	0,598
10	15,5	2,8	59,7	48,6	4,890	0,326

Jako wybarwienie równomierne przyjmuje się wynik pomiarów na poziomie $\sigma < 0,5$. Taki wynik uzyskano przy użyciu 10% owf Chromabond S-100. Uzyskanie równomiernego wybarwienia w tym przypadku okupione jest jednak znacznym spadkiem wyczerpania barwnika z kąpeli, co potwierdza jednoznacznie wskaźnik K/S. Chromabond S-100 jest środkiem wyrównującym dwu-

funkcyjnym, który może tworzyć wiązania jonowe zarówno z grupami anionowymi barwnika jak i z grupami amoniowymi kationizowanej bawełny. Wprowadzony dodatek Na_2CO_3 do kąpieli po osiągnięciu docelowej temperatury barwienia powoduje rozerwanie wiązań jonowych barwnik-włókno i przejście niezwiązanego kowalencyjnie barwnika do kąpieli. Produkt ten nie spełnia oczekiwań do zastosowania w procesie barwienia kationizowanej bawełny.

2. Migrassist® WWB (kationowy monomer) firmy LANXESS Corp. USA

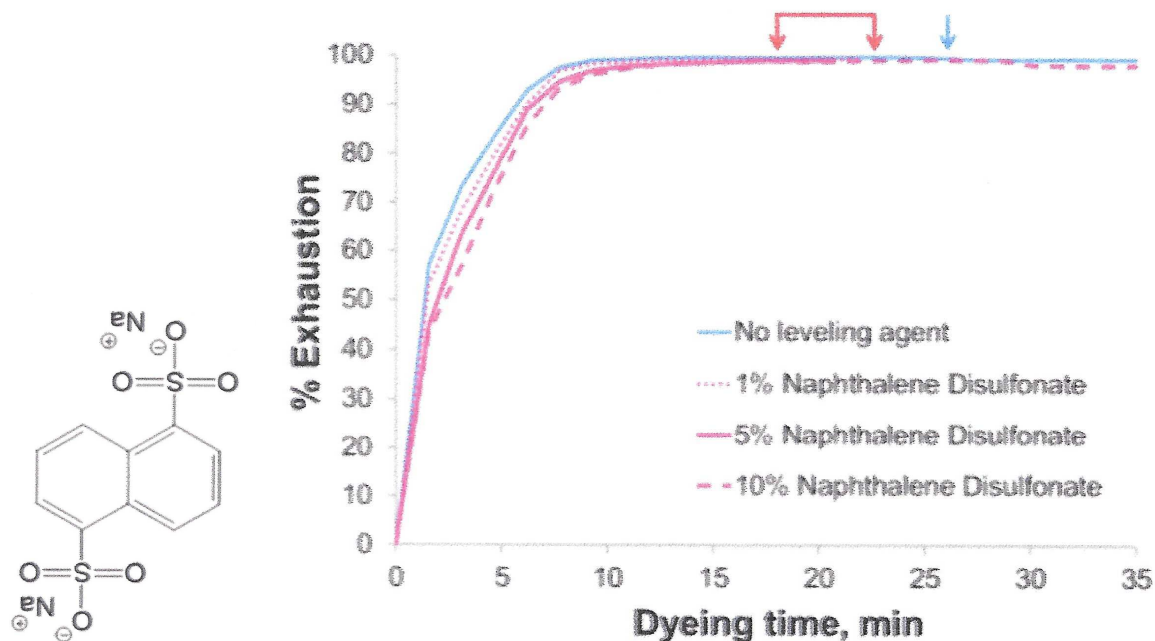
Kationowe monomery: 25-35% czwartorzędowe związki amoniowe i 20-30 % etoksylovana stearyloamina, stosowane jako środek wyrównujący przy barwieniu poliamidu



Stężenie Migrasist WWB	Monitorowanie wyczerpania barwnika			Zabarwiona bawełna kationizowana		
	Etap wyjściowy	Szybkość maksymalna	Końcowe wyczerpanie	L*	K/S	Równomierność [σ]
[%]	[% /min]	[% /min]	[%]			
0	36,8	11,1	99,0	40,71	13,95	0,678
1	36,5	8,8	97,7	40,84	13,97	0,424
5	20,0	5,8	91,6	42,72	11,39	0,430
10	12,3	2,9	87,1	43,16	10,62	0,328

Zastosowanie Migrasistu WWB pozwala na uzyskiwanie równomiernych wybarwień na kationizowanej bawełnie już przy użyciu 5% owf. Widać zauważalny wpływ jego dodatku na szybkość wyczerpywania barwnika, znaczne wydłużenie czasu barwienia i brak istotnego wpływu dodatku sodu na wyczerpywanie barwnika.

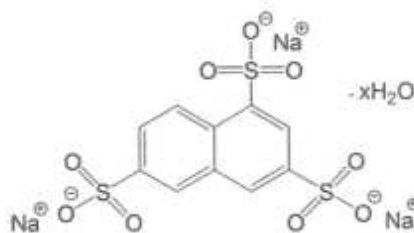
3. Sól disodowa kwasu 1,5-naftalenodisulfonowego



Stężenie soli disodowej 1,5-naftaleno-disulfonowego kwasu	Monitorowanie wyczerpania barwnika			Zabarwiona bawełna kationizowana		
	Etap wyjściowy	Szybkość maksymalna	Końcowe wyczerpanie	L*	K/S	Równomierność [σ]
[%]	[% /min]	[% /min]	[%]			
0	36,8	11,1	99,0	40,71	13,95	0,678
1	34,3	9,9	98,7	41,04	13,19	0,730
5	29,0	12,0	98,3	40,29	13,01	0,667
10	28,0	10,2	97,9	42,00	13,55	0,512

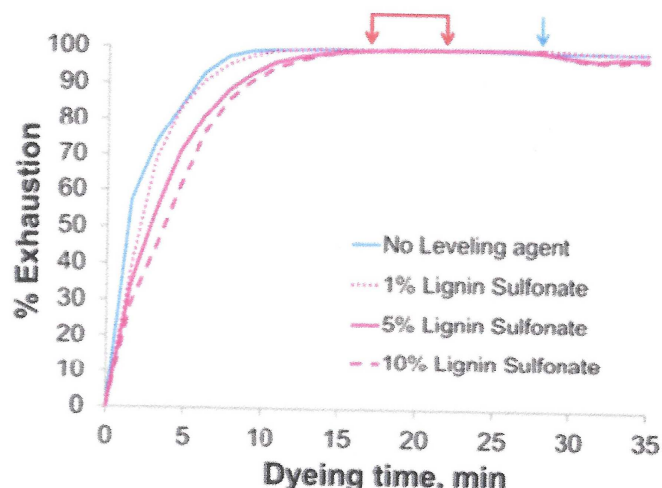
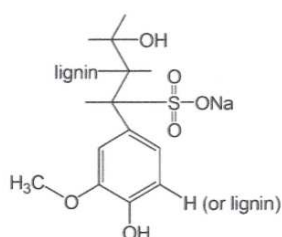
Z otrzymanych wyników widać, że kwas naftalenodisulfonowy w postaci soli disodowej nie jest środkiem wyrównującym i nie ma wpływu na proces zwolnienia szybkości wyczerpywania. Jest związkiem o stosunkowo małej cząsteczce i o wysokiej kwasowości, W procesie barwienia jest bardzo łatwo zamieniany w powstającym wiązaniu jonowym z grupą amoniową włókna przez grupy sulfonowe cząsteczki barwnika, które tworzą z grupami amoniowymi silniejsze wiązanie jonowe.

4. Sól trisodowa kwasu 1,3,6-naftalenotrisulfonowego



Wykazuje bardzo podobne działanie do soli disodowej kwasu naftalenodisulfonowego. Oba produkty posiadając małą masę cząsteczkową wykazują stosunkowo niskie powinowactwo do kationizowanej bawełny, stąd ich wpływ retardujący na zwolnienie wyczerpywania barwnika nie jest dostateczny dla uzyskania równomiernych wybarwień.

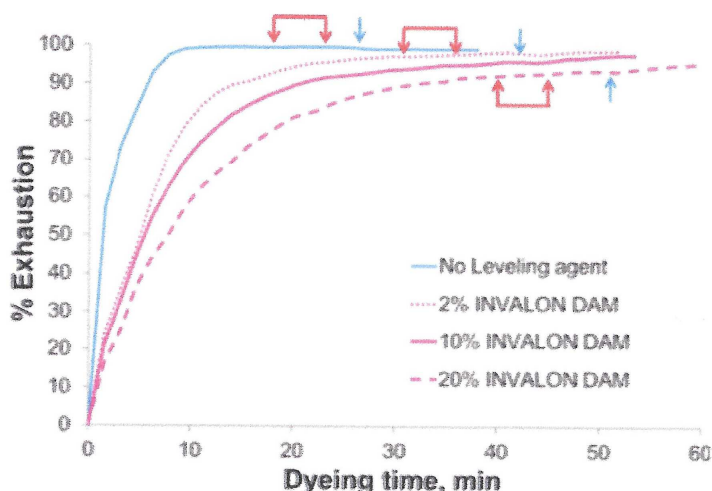
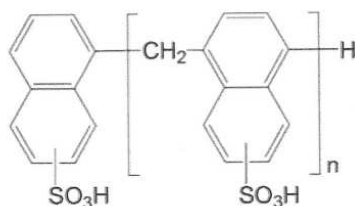
5. Sole sodowe kwasów ligninosulfonowych (Sigma Aldrich)



Stężenie kwasu ligninosulfonowego	Monitorowanie wyczerpania barwnika			Zabarwiona bawełna kationizowana		
	Etap wyjściowy	Szybkość maksymalna	Końcowe wyczerpanie	L*	K/S	Równomierność [σ]
[%]	[% /min]	[% /min]	[%]			
0	36,8	11,1	99,0	40,71	13,95	0,678
1	25,0	19,1	99,1	41,34	13,77	0,581
5	22,2	12,6	97,8	41,72	13,83	0,634
10	18,9	10,8	97,3	41,32	12,04	0,505

Kwasy ligninosulfonowe w procesie barwienia kationizowanej bawełny, tylko nieznacznie wpływają na poprawę nierównomierności, nie wpływają w istotnym stopniu na zwolnienie sorpcji nawet przy 10 % owf..

4. INVALIDON® DAM z firmy Huntsman , USA

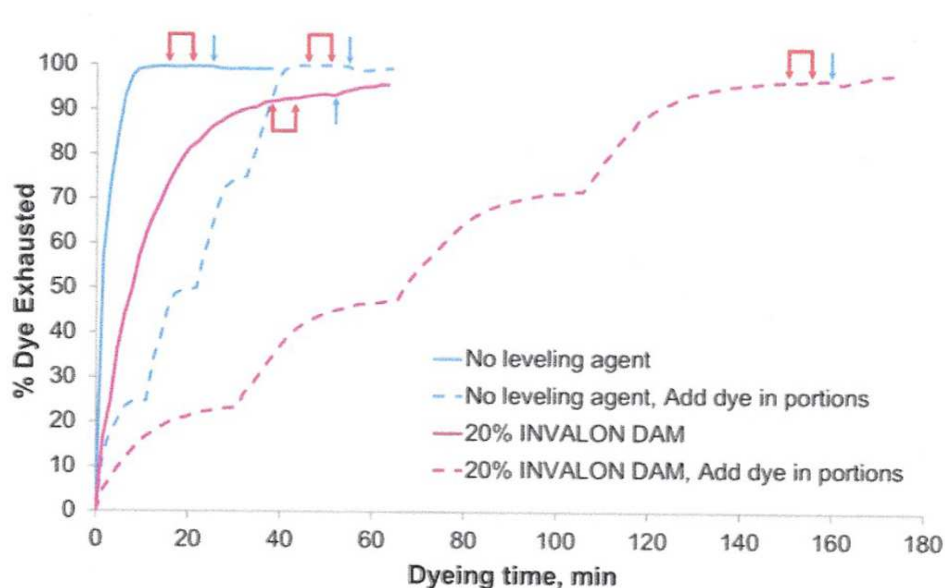


Stężenie Invalonu DAM 50 % liq	Monitorowanie wyczerpania barwnika			Zabarwiona bawełna kationizowana		
	Etap wyjściowy	Szybkość maksymalna	Końcowe wyczerpanie	L*	K/S	Równomierność [σ]
[%]	[% /min]	[% /min]	[%]			
0	36,8	11,1	99,0	40,71	13,95	0,678
2	15,8	9,0	98,5	41,87	12,84	0,488
10	13,9	7,7	97,5	42,05	11,81	0,390
20	15,3	5,8	95,5	42,59	11,14	0,318

Invalon DAM jest odpowiednikiem chemicznym polskiego Dyspergatora NNO liq., powszechnie stosowanego w barwieniu barwnikami zawiesinowymi włókien poliestrowych, w standaryzacji tych barwników oraz w barwieniu włókien poliamidowych barwnikami kwasowymi jako środek egalizujący pod nazwą Polanol S. Już 2% tego produktu w postaci 50% roztworu powoduje uzyskanie oczekiwanej równomierności wybarwienia. Oczywiście jest to kosztem szybkości wyczerpywania barwnika z kąpeli. Jest to również wynikiem znacznie silniejszego wiązania jonowego pomiędzy nim i kationem na włóknie.

Czas barwienia ok. 1 godz. jest dobrym czasem i stwarza perspektywę uzyskania równomiernych wybarwień. Wykonane przez autora tekstu próby potwierdziły takie zachowanie produktu zarówno w zakresie równomierności oraz szybkości barwienia. Wydaje się, że użyta ilość jest również do przyjęcia. Jednakże wg danych w karcie charakterystyki tego produktu wskazuje się na jego niekorzystny wpływ na środowisko wodne.

Przeprowadzono również próby barwienia z tym produktem przy zastosowaniu 20% owf (w formie liquid), zmieniając sposób dozowania barwnika do kąpeli w porównaniu do próby bez dyspergatora.



Wyniki przedstawia załączona tabela:

Sposób dozowania	Stężenie Invalonu DAM 50 % liq	Monitorowanie wyczerpania barwnika			Zabarwiona bawełna kationizowana		
		Etap wyjściowy	Szybkość maksymalna	Końcowe wyczerpanie	L*	K/S	Równomierność [σ]
	[%]	[% /min]	[% /min]	[%]			
Na raz	0	36,8	11,1	99,0	40,71	13,95	0,678
Na raz	20	15,3	5,8	95,5	42,59	11,14	0,318
Porcjami	0	8,1	6,2	98,3	40,31	15,81	0,796
Porcjami	20	3,2	2,1	98,3	41,80	12,12	0,217

Dodawanie barwnika w 4 porcjach w obecności dyspergatora wydłuża czas barwienia, ale uzyskuje się znacznie lepsze wyrównanie, jeszcze lepsze wyczerpanie barwnika z kąpieli i wyższy wskaźnik K/S. Nie obserwuje się wpływu dodatku sody.

Wszystkie powyżej wykonane badania przeprowadzono z zastosowaniem barwnika Reactive Red 239.

Stosując 20% Invalon DAM liq. wykonano również barwienie mieszaniną barwników Reactive Yellow 176, Reactive Red 239 i Reactive Blue 221. Uzyskane wyniki przedstawia załączona tabela:

Stężenie Invalonu DAM 50 % liq	Monitorowanie wyczerpania barwnika			Zabarwiona bawełna kationizowana		
	Etap wyjściowy	Szybkość maksymalna	Końcowe wyczerpanie	L*	K/S	Równomierność [σ]
[%]	[% /min]	[% /min]	[%]			
0	20,8	12,9	98,5	34,36	7,13	1,012
20	9,4	10,0	95,1	36,98	5,18	0,427

Badania wykazały, że dodawanie porcjami barwnika reaktywnego z grupy MCT-VS do kąpieli w procesie barwienia bawełny kationizowanej z CHPTAC w obecności dyspergatora Invalon DAM odpowiednika polskiego Dyspergatora NNO pozwala na uzyskanie równomiernych wybarwień przy zachowaniu wysokiego wyczerpania barwnika z kąpieli. Ten sposób wymaga jedynie dłuższego czasu barwienia.

Literatura

- [1] Pruś, S., P. Kulpiński, E. Matyjas-Zgondek, and K. Wojciechowski. 2022a. Eco-friendly dyeing of cationised cotton with reactive dyes - mechanism of bonding reactive dyes with CHPTAC cationised cellulose. *Cellulose*, **29** (7), pp. 4167–4182, doi:10.1007/s10570-022-04521-w
- [2] Pruś, S., P. Kulpiński, E. Matyjas-Zgondek, and K. Wojciechowski. 2022b. Mechanism of bonding reactive dyes with copolymer (chloromethyl) oxirane-1H-imidazole cationised cellulose. *Materials* 2022, **15** 13, 4664. <https://doi.org/10.3390/ma15134664>
- [3]. S. Fu, M.J. Farrell, P.J. Hauser, D. Hinks, W.J. Jasper, M.A. Ankeny. Real-time dyebath monitoring of reactive dyeing on cationized cotton for levelness control: part 2-effects of leveling agents and dye dosing. *Cellulose* (2017) 24:3061-3071, DOI 10.1007/s10570-017-1291-0,

Metameria barwy wyrobów włókienniczych

Colour metamerism of textile products

Bogumił Gajdzicki, Stowarzyszenie Polskich Chemików Kolorystów

Streszczenie

W opracowaniu opisano przyczyny występowania metamerii barwy i jej konsekwencje w praktyce. Scharakteryzowano pod tym kątem postrzeganie barw przez człowieka i jego organ wzroku. Występowanie naturalnych różnic we właściwościach fotoreceptorów u każdego z obserwatorów barwnych powierzchni skłoniło do wyodrębnienia metamerii obserwatora. W ocenie organoleptycznej każdy z oceniających zgodność lub brak zgodności barwy dostrzega indywidualnie, a oceny te mogą się różnić, nawet dla tego samego obserwatora po czasie. W przypadku obiektywnego pomiaru barwy zdefiniowano średnie postrzeganie barw przez człowieka w addytywnym ich mieszaniu i określono obserwatora standardowego o kącie 2° i obserwatora standardowego dodatkowego o kącie 10° . Innym zjawiskiem jest metameria oświetlenia związana z zmianą postrzeganej barwy w wyniku zmiany rodzaju światła padającego na barwną powierzchnię. W tym kontekście oraz wykonania poprawnego odwzorowania wybarwienia, istotne jest właściwe przedstawienie wzorca odtwarzanej barwy. Przedstawiono szereg wymogów dotyczących komunikacji między stronami w zakresie poprawności prezentowanych danych. Opisano taką właściwość barwy powierzchni jak stałość barwy, która w istotny sposób koreluje z metamerią dwóch wybarwień, dla których występuje mała, akceptowalna różnica barwy. Dla obu tych parametrów barwy wskazano równania wyznaczające wskaźniki liczbowe tych cech wyrażające wielkość zjawiska.

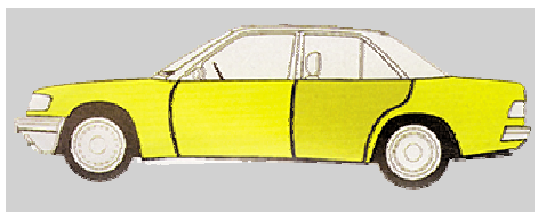
Abstract

In the paper, the causes of colour metamerism and its practical consequences are described. The perception of colours by humans and the functioning of the human visual system are characterised in this context. The existence of natural differences in the properties of photoreceptors among observers of coloured surfaces has led to the identification of observer metamerism. During organoleptic evaluation, each observer individually perceives colour matching or mismatch, and these assessments can vary, even for the same observer over time. In the case of objective colour measurement, average human colour perception in additive colour mixing is defined, and a standard observer with a 2-degree angle of view and an additional standard observer with a 10-degree angle of view are established. Another phenomenon is illuminant metamerism, which involves the change in perceived colour due to a change in the type of light falling on a coloured surface. In this context, as well as for accurate colour reproduction, proper representation of the colour standard is crucial. A series of requirements regarding communication between parties about the accuracy of presented data is outlined. The property of surface colour known as colour constancy, which significantly correlates with the metamerism of two colour samples that exhibit a small, acceptable colour difference, is described. Equations are provided for both of these colour parameters to determine numerical indices representing the magnitude of these phenomena.

1. Wstęp

Dostrzegana przez człowieka barwa powierzchni przedmiotu zależy od wielu czynników takich jak: rodzaj oświetlenia, wielkości ocenianej powierzchni i barwy otoczenia. W pomiarach instrumentalnych refleksja światła od określonej powierzchni jest wartością stałą dla danej długości światła i nie zależy od zastosowanego źródła światła. Jednym z podstawowych zadań kolorysty jest opracowanie recepty kąpieli barwiącej celem uzyskania wybarwienia, którego krzywa widmowa jest najbardziej bliska krzywej widmowej odtwarzanego wzorca. Jeśli krzywe te są identyczne co do kształtu, to barwę mierzonych powierzchni określa się mianem wybarwienia czy odwzorowania izomerycznego, to takie wybarwienia – wzorca i odwzorowania – nie będą się różniły między sobą dla każdego z obserwatorów i niezależnie od zmiany oświetlenia. Takie odwzorowanie jest jedynie możliwe do uzyskania w przypadku kiedy znane są barwniki użyte do wybarwienia wzorca. W większości przypadków jednak nie są znane te barwniki i odtworzenie barwy następuje z użyciem barwników pozwalających uzyskać optymalne parametry wybarwienia, uzgodnione w zamówieniu takie jak odporność na pranie czy światło. Często w specyfikacji takich wymagań, przedstawiając barwometryczne parametry wzorca zapomina się określić tolerancję z jaką wybarwienie powinno być odwzorowane, gdyż w praktyce nie jest możliwe, lub jest bardzo kosztowne dokładne, bez różnicy odwzorowanie, a w szczególności pomija się parametr metamerii. Dopiero w praktyce podczas kompletowania kolekcji, na przykład odzieży, taką cechę wybarwienia się postrzega i staje się ona przedmiotem reklamacji.

Metameryzm jest powszechny nie tylko w barwieniu wyrobów włókienniczych, gdy produkt jest montowany przy użyciu różnych materiałów jak w branży motoryzacyjnej czy AGD. Producenci samochodów cały czas zmagają się z tym zjawiskiem. Pomimo, że lakier nadwozia jest wykonany z pigmentów innych niż te stosowane na zderzakach i lusterkach wstecznych, a tkanina wewnętrzna jest zabarwiona barwnikami, których krzywe widmowe nie są zbliżone do pigmentów użytych do plastikowej deski rozdzielczej, to i tak zmontowany samochód musi być spójny kolorystycznie w praktycznie wszystkich rodzajach oświetlenia. Zgodność barwy musi być ściśle monitorowana podczas montażu części od różnych dostawców, ponieważ każda istotna różnica w doborze środka barwiącego może być widoczna w zmontowanym pojeździe.



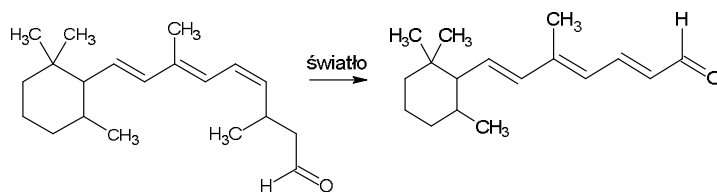
Rys. 1. Tyłne drzwi samochodu pomalowane po naprawie wykazują metamerię barwy

Z innej strony barwne substancje takie jak pigmenty czy barwniki potrafią pięknie współpracować ze światłem. Wykorzystują to między innymi producenci samochodów, wyczarowując na karoseriach różne efekty specjalne. Obecnie, kiedy estetyka wykonania traktowana jest przez wielu klientów na równi z funkcjonalnością, nie bez znaczenia jest możliwość zmierzenia, czy dana partia lakierów jest taka sama, jak na przykład ta sprzed roku. Podobnie przy dokonywaniu uzupełnienia w kolekcji odzieży należy na zjawisko metamerii zwrócić uwagę.

2. Zjawisko postrzegania barw przez organ wzroku człowieka

Wzrok, zmysł wzroku – zdolność do odbierania bodźców wywołanych przez pewien zakres promieniowania elektromagnetycznego (u człowieka ta część widma nazywa się światłem widzialnym) ze środowiska oraz ogół czynności związanych z analizą tych bodźców, czyli widzenie. Jest najważniejszym zmysłem człowieka, dostarczający większość informacji z otoczenia. W przyrodzie (ryby zwierzęta, ptaki) postrzeganie barwy w znacznym stopniu zależy od kąta padania promieniowania świetlnego i kąta obserwacji. Niektóre zwierzęta mają zdolność widzenia takiego spektrum fali elektromagnetycznej, które nie jest widoczne dla człowieka. Obecność enzymu z grupy cytochromu P450 Cyp27c1, który wzmacnia zdolność widzenia światła podczerwonego, potwierdzono u niektórych ryb i płazów [1].

Organ jakim jest oko zawiera pigmenty czułe na promieniowanie świetlne. Padające promieniowanie powoduje stereochemiczną przemianę strukturalną molekuly fotoreceptora. Taka przemiana inicjuje sygnał elektryczny, który wysyłany jest do mózgu, gdzie pobudzone są funkcje neurologiczne.

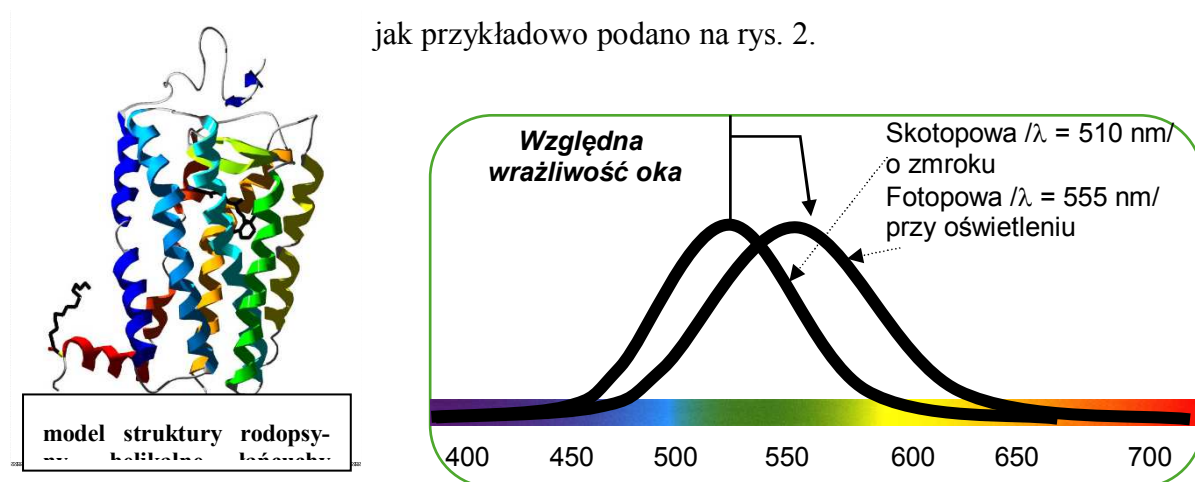


Rys. 2. Przykład przemiany fotoreceptora pod wpływem impulsu świetlnego

W organizmach żywych zidentyfikowano ponad 1000 fotoreceptorów zwanych „opsynami” proteinowymi. Opsyny to grupa światłoczułych, sprzężonych z białkami G, receptorów błonowych należących do rodziny białek retinyldynowych. Opsyny występują w warstwie receptorowej siatkówki oka jako kompleksy z chromoforami. W proces widzenia jest zaangażowanych pięć klasycznych grup opsyn, które pośredniczą w przekształcaniu fotonów w sygnał elektrochemiczny – pierwszy etap transdukcji sygnału wzrokowego.

W widzeniu zmierzchowym bierze udział rodopsyna, występująca w pręcikach siatkówki oka, natomiast w widzeniu barwnym (fotopowym) uczestniczą jodopsyny, występujące w czopkach. Pręciki są odpowiedzialne za rozpoznawanie kształtów obserwowanego przedmiotu, ich wrażliwość przejawia się głównie o zmroku. Rodopsyna (*purpura wzrokowa*, *czerven wzrokowa*) – organiczny związek chemiczny, światłoczuły barwnik występujący w narządzie wzroku (dokładniej w siatkówce) głowonogów, stawonogów i kręgowców. Składa się z białka – opsyny, które wiązaniem kowalencyjnym łączy się z kofaktorem 11-*cis*-retinalem, pełniącym funkcję chromoforu [2].

Pod wpływem światła docierającego do znajdującej się w pręcikach rodopsyny (wystarczy 1 foton) dochodzi do izomeryzacji formy 11-*cis* retinalu w drugi izomer – formę *całkowicie-trans*, jak przykładowo podano na rys. 2.

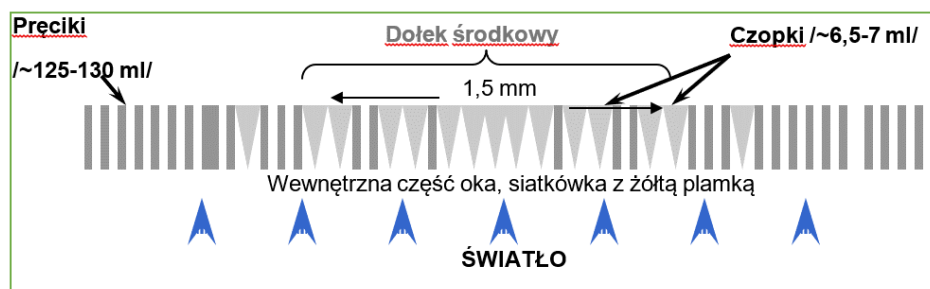


Rodopsyna jest białkiem transbłonowym złożonym z 7 helikalnych łańcuchów i zmiana konformacyjna rodopsyny, powoduje aktywację związanego z nią białka G, transducyny, a następnie inicjację sygnału komórkowego.

Pod wpływem witaminy A rodopsyna powraca do formy 11-*cis*, łączy się z powrotem z opsyną w cząsteczkę rodopsyny gotową do ponownego rozpadu – jest to tak zwany *cykl widzenia*. Istotny w tym procesie wydaje się sposób pobudzenia neuronów w siatkówce.

Rodopsyna pręcików, odpowiedzialna za widzenie w ciemności, absorbuje światło w całym zakresie widzialnego widma. Maksimum absorpcji rodopsyny wynosi 496 nm, przez co w nocy niebieskozielone światło wydaje się stosunkowo najjaśniejsze, a czerwone najciemniejsze.

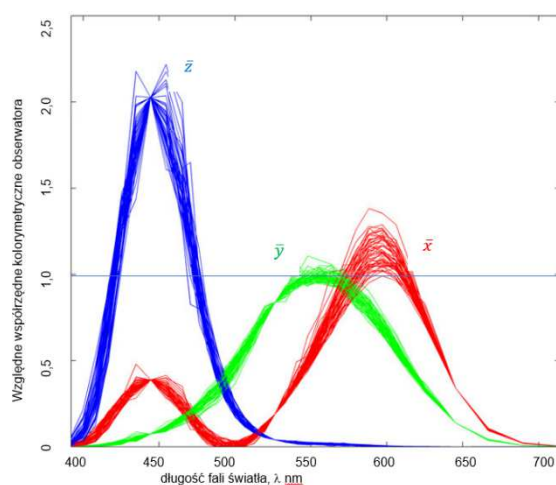
Za odkrywcę rodopsyny uważa się Franza Bolla, który zaobserwował ją w roku 1876 u żaby. Nazwę *purpura wzrokowa* nadał mu w roku 1877 Wilhelm Kühne [3].



Rys. 3. Schemat rozmieszczenia fotoreceptorów w oku

Rozróżnianie barw odbywa się za sprawą czopków. Liczba rozpoznawanych barw zależy od liczby i rodzajów tych receptorów w oku. U człowieka zwykle występują trzy, lecz w wyniku zaburzeń widzenia może ich być mniej bądź więcej (na przykład u kobiety opisano występowanie czterech rodzajów czopków).

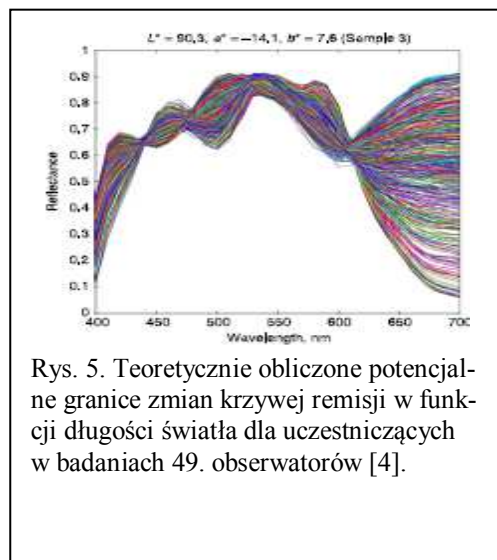
Bodziec elektryczny inicjowany przez receptor jest przekazywany do dalszych obszarów układu nerwowego, do kory wzrokowej, gdzie jest analizowany. Obraz na siatkówkę oka pada do góry nogami i dopiero w mózgu następuje jego odwrócenie.



Rys. 4. Względne współrzędne kolorystyczne 49 obserwatorów wyznaczone przez Stiles'a i Burch'a [4]

Dla celów pomiarów kolorymetrycznych CIE (Międzynarodowa Komisja do Spraw Oświetlenia) scharakteryzowała sposób postrzegania barwy przez człowieka za pomocą trzech funkcji $\bar{x}$, $\bar{y}$ i $\bar{z}$, tak jak pokazano na rys. 4. Uśredniając otrzymane wyniki każdego uczestnika badania w 1931 r. dla kąta obserwacji 2° . Tak wyznaczone funkcje nazwano „obserwatorem kolorymetrycznym

podstawowym CIE”. W 1976 r. powtórzono eksperyment prosząc wytypowane osoby do oceny barwy wynikającej z mieszania barw monochromatycznych RGB na ekranie o większej powierzchni w porównaniu z poprzednim eksperymentem i w ten sposób, ponownie uśredniając wyniki stworzono „*obserwatora kolorymetrycznego dodatkowego CIE*” o kącie 10^0 . Postrzeganie barwy, jako trzy sygnały odbierane przez receptory oka, jest jednak nieco inne u każdego normalnie widzącego kolory człowieka. Takie niewielkie różnice w postrzeganiu barwy przez każdego z obserwatorów powoduje, że para wybarwień zgodna pod względem barwy i dla jednego z obserwatorów nie wykazująca różnicy, a dla drugiego taka różnica jest dostrzegalna. Zjawisko takie nazywane jest metameryzmem obserwatora, a oceniana para wybarwień metamerycznymi. Zwykle taka metameryczna para wybarwień również będzie się różniła pod względem barwy, jeśli warunki jej obserwacji, np. rodzaj oświetlenia będą się zmieniały. Mówimy wówczas o metamerii oświetlenia. Wielkość takiej zmiany w stosunku do warunków ich zgodności nazywane jest stopniem metamerii. Sluban i inni [4] wyznaczyli funkcje zgodności kolorystycznej (CMF) 49 osób o prawidłowym postrzeganiu barwy, podobnie jak wykonano to pierwotnie przez Wright’a 1928 r. i 1931 r. Guild’a. Wykonując szereg przekształceń matematycznych zaproponowano obliczenie „wskaźnika potencjału metamerii” zarówno dla obserwatora jak i iluminantu co pozwala na rekonstrukcję krzywej widmowej dla pary metamerycznej.



Rys. 5. Teoretycznie obliczone potencjalne granice zmian krzywej emisji w funkcji długości światła dla uczestniczących w badaniach 49. obserwatorów [4].

3. Oświetlenie stosowane w pomiarze barw

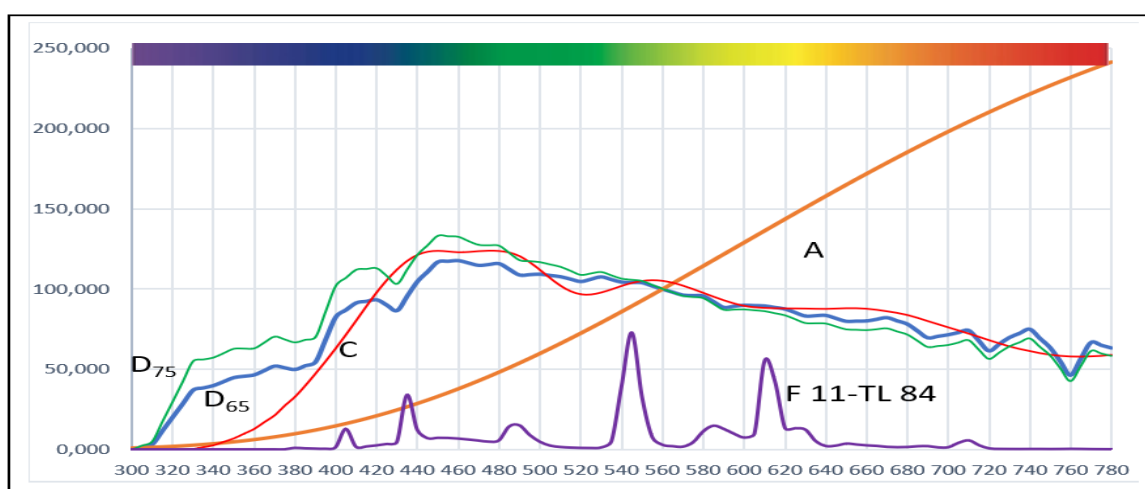
Światło: naturalne lub sztuczne emitowane przez wytworzone przez człowieka promienniki, potocznie nazywa się tak widzialną część promieniowania elektromagnetycznego, czyli promieniowanie widzialne odbierane przez siatkówkę oka ludzkiego. Precyzyjne ustalenie zakresu długości fal elektromagnetycznych nie jest tutaj wskazane, gdyż wzrok każdego człowieka charakteryzuje się nieco inną wrażliwością. Zwykle przyjmuje się przedział od 380-400 nm do 700-780 nm. Dla potrzeb kolorymetrii CIE rozróżnia źródła światła naturalne, na przykład takie jak zdefiniowane przez CIE światło C pochodzące od północnej strony nieba lub sztuczne, którego przykładem jest żarówka żarowa – światło A. CIE poprzez ekspertów określiła spektralny rozkład promieniowania takich źródeł światła, opublikowała w postaci odpowiednich tabel w swoich materiałach nazywając te zbiory danych iluminantami CIE. Dla potrzeb obliczeń komputerowych i większej dokładności tych obliczeń CIE przedstawiła równanie matematyczne opisujące cha-

akter krzywej spektralnego rozkładu promieniowania tak jak przedstawiono na rys. 6 i nazwała standardowym iluminantem D_{65} . Niestety stworzenie takiego iluminantu dla potrzeb obliczeń, powoduje, że jak do tej pory nie udało się stworzyć źródła światła o takim rozkładzie promieniowania. To również może być przyczyną niewielkich rozbieżności w postrzeganiu barwy organoleptycznie przy oświetleniu źródłem światła nazwanym D_{65} i ocenie kolorymetrycznej dla iluminantu D_{65} . Dla potrzeb kolorymetrii rozróżnia się:

- **światło znormalizowane CIE typu D_{65} , D_{55} , D_{50}** - są to iluminanty o charakterystyce światła dziennego, o lekkim zabarwieniu niebieskim, zimnym. Jest to światło emitowane przez ciało doskonale czarne ogrzane do temperatury odpowiednio ok. 6500 K, 5500 K i 5000 K, zwanej również temperaturą barwową iluminantu. Szczególnie światło typu D_{65} nadaje się do dokonywania oceny barwy. Widmo emisyjne D_{65} jest widmem ciągłym,
- **światło znormalizowane CIE typu A** - jest to źródło światła odpowiadające oświetleniu sztucznemu, żarowemu,
- **światło znormalizowane typu C** - jest to źródło światła odpowiadające charakterystyce światła naturalnego, dziennego od północnej strony nieba.

Inne rodzaje światła jak TL84, F11 nabierają coraz większego codziennego znaczenia. Stosowane są w pomieszczeniach, gdzie dokonywane są zakupy i przy takim oświetleniu oceniana jest między innymi również barwa.

Poniżej przedstawiono charakterystyki graficzne podstawowych iluminantów CIE.



Rys. 6. Spektralny rozkład promieniowania iluminantów standardowych A i D_{65} oraz iluminantu C, D_{75} i CIE F11/TL84

Żarówka jak i iluminant A, ma dużo energii w czerwonym obszarze światła, ale niewiele w niebieskim. Ze względu na zwiększoną energię w czerwonym obszarze, obiekty oświetlone żarowym oświetleniem wydają się bardziej czerwone niż te w świetle dziennym.

4. Recepturowanie wybarwień

Ważnym etapem procesu barwienia wyrobów włókienniczych jest opracowanie właściwej do odtworzenia oczekiwanej barwy recepty barwiarskiej. Na ten proces składa się etap wyboru właściwych barwników, z których możliwe jest uzyskanie oczekiwanego przez klienta koloru i o tym decyduje kolorysta w barwiarni. Następnie oblicza za pomocą odpowiedniego programu komputerowego ilości każdego z wybranych potencjalnie barwników w kąpieli barwiącej. Spektrofotometryczna procedura zakłada teoretyczne wyznaczenie krzywej remisji opracowywanego wybarwienia, najbardziej zbliżonej kształtem do krzywej wybarwienia wzorcowego. Następuje to w wyniku rozwiązywania układu równań – jeśli rozwiązanie dotyczy zakresy światła od 400 do 700 nm i wykonywany jest pomiar z przedziałem 20 nm to poniższy układ składa się z 16 równań, z którego szukane są wartości stężeń c_1, c_2 itd. wybranych barwników. Wartości $a_1, a_2 \dots a_n$ są charakterystyczne dla danego barwnika, wyznaczone są w etapie laboratoryjnego barwienia włókna tym barwnikiem o znanym stężeniu w warunkach jakie będą stosowane w warunkach produkcyjnych.

$$f(R)_\lambda = K/S = a_1 \cdot c_1 + a_2 \cdot c_2 + \dots + a_n \cdot c_n + (K/S)_{sub}$$

W przypadku braku krzywej remisji wzorca poszukuje się rozwiązania gdzie różnica barwy DE-CIEL*a*b* jest możliwie najbliższe zera. I w takim przypadku nie jest możliwe porównanie krzywych widmowych wzorca i wstępnego wybarwienia laboratoryjnego. Konsekwencją jest brak możliwości wyznaczenia wskaźnika metamerii, co powoduje brak uwzględnienia tego parametru w wyborze optymalnego składu barwników w kąpieli.

W literaturze zaproponowano również inny sposób opracowania recepty barwiarskiej z wykorzystaniem algorytmu genetycznego (Genetic Algorithm), gdzie jako parametr genu użyto stężenia barwnika, jednocześnie wykorzystując zależność Kubelki-Munka [5].

$$K/S = (K/S)_{sub} + \sum C_i(K/S) \quad \text{ i } \quad R = 1 + K/S - [(K/S)^2 + 2K/S]^{1/2} \quad [5]$$

gdzie: C_i - stężenie barwnika, R – remisja wybarwienia, $K/S = (1-R)^2/2R$ – wartość funkcji Kubelki – Munka. Zarówno wartość R jak i K/S jest funkcją długości fali światła.

Ze względu na bardzo rozbudowane możliwości optymalizacji jest możliwe, jak wskazują autorzy, wyznaczenie recepty barwiarskiej z uwzględnieniem, już na tym etapie możliwie najmniejszego wskaźnika metamerii.

Trudnym, ale często występującym problemem w uzyskaniu pożądanej barwy przędzy czy melanżu w płaskim wyrobie włókienniczym, na przykład kocach, jest właściwy dobór masy włókien zabarwionych i niezabarwionych [6]. Wcześniej, bo w 1944 r. Stearns-Noechel zajmując się zagadnieniem barwy wypadkowego produktu po zmieszaniu zabarwionych włókien w różnych kolorach np. wełny zabarwionej na czarno i niezabarwionej, opracował empiryczne niżej przedstawione równanie:

$$f(r) = (1-r)/[M(r-0,01)+0,01]$$

gdzie: r - jest remisją światła, M bezwymiarową stałą, jak wynika z literatury zależną od rodzaju mieszanych włókien.

Rozwiązanie takie stosowane było jeszcze w czasach, kiedy nie korzystano z komputerów i skomplikowanych programów obliczeniowych pozwalających na precyzyjne wyznaczenie współrzędnych barwy wzorca i szukanego odwzorowania oraz obliczenie różnicy barwy czy wskaźnika metamerii.

Firma Datacolor opracowała program do obliczenia masy włókien wcześniej zabarwionych celem uzyskania, po zmieszaniu, wymaganego końcowego koloru przędzy. W czasach powszechnego stosowania współrzędnych barwy zależność remisji barwy mieszanych ze sobą włókien, a współczynnikiem remisji światła otrzymanej mieszanki przedstawia zależność:

$$f(r_s, \lambda) = \sum a_i f(r_i, \lambda)$$

gdzie: r_s, λ remisja światła od wyrobu uzyskanego ze zmieszania barwnych włókien dla długości fali λ ,

r_i, λ remisja i -tego komponentu mieszanki dla długości fali λ ,

a_i proporcja masy mieszanych włókien, a więc $\sum a_i = 1$.

5. Przygotowanie i prezentacja wzorców barwy

Wzorzec barwy we włókiennictwie to nie może być kawałek tkaniny czy dzianiny ale porządnie, po inżyniersku opisany element procesu koloryzacji i powinien już na tym etapie opracowania wykonania wybarwienia spełniać szereg sprecyzowanych wymagań. Zwykle przedstawiając taki

tekstylny wzorec projektant odzieży pomija elementy trwałościowe wybarwienia. A jest to cecha, która winna być uwzględniona w pierwszym kroku recepturowania jakim jest wybór odpowiednich barwników. Zwykle pomija się taki parametr jak metameria i stałość barwy i o ile metamerię należy określić jako parametr wymagany przy opracowywaniu recepty to parametr stałości barwy wzorca powinien być znany zamawiającemu. A jak się wydaje w środowisku włókienników ok. 80% osób nie rozróżnia tych pojęć nie mówiąc o ich zrozumieniu. Wybarwienie wzorcowe powinno być wykonane z włókien jednorodnych, a może ono stanowić wzorec dla wyrobu wykonanego z mieszaniny włókien naturalnych i syntetycznych. Jednak w grę wchodzi tu inna grupa barwników i zagadnienie zgodności barwy czy metamerii będzie bardziej skomplikowane. Warunków wymaganych od tekstylnego wzorca barwy nie spełniają barwne elementy kolekcji Pantone.

Wizualna czy organoleptyczna ocena zgodności barwy podczas recepturowania obarczona jest dużym ryzykiem. Wynika to z braku kluczowych dla tej oceny elementów takich jak standardowego sztucznego źródła światła, czy znormalizowanych warunków obserwacji, a także subiektywnej oceny obserwatora. Również występuje trudność w wizualnym ustaleniu różnicy między fizycznym wzorcem, który często szybko może ulec zabrudzeniu czy innej zmianie barwy pod wpływem czynników zewnętrznych, a wykonywanym wybarwieniem. Załączając fizyczny wzorec barwy, rzadko kiedy określa się tolerancję z jaką ma on być odwzorowany, co w konsekwencji może prowadzić do mniej lub bardziej uzasadnionych reklamacji. Ocena powinna być wykonana w wyposażonej w odpowiednie źródła światła szafce świetlnej, w pomieszczeniu odpowiednio zaciemnionym. Nawet przestrzegając tych warunków, jak podaje literatura, ok 20% decyzji oceny zgodności barwy jest kwestionowana przez osoby ponownie dokonujące oceny w późniejszym czasie [7].

Od czasu coraz powszechniejszego stosowania obiektywnego pomiaru barwy z zastosowaniem spektrokolorymetru i komputerowym obliczaniem współrzędnych barwy, istnieje bardziej precyzyjna możliwość oceny zgodności barwy. O istotnym znaczeniu instrumentalnego wyznaczania różnicy barwy niech świadczy fakt, że już w początkowym etapie jego stosowania pojawiło się ok 20 różnych równań na wyznaczenie różnicy barwy. Przed rokiem 1976 w zastosowaniu było ponad 40 różnych równań do wyznaczenia różnicy barwy, co było w sposób oczywisty bardzo kłopotliwe w porozumiewaniu się takim parametrem między zainteresowanymi stronami. W tym czasie z powodu bardzo ograniczonego jeszcze stosowania spektrofotometrów i liczbowego określenia cech barwy wybarwień, baza informacji dotycząca zgodności dwóch wybarwień, a więc małej różnicy barwy, w ocenie organoleptycznej i ich charakterystyki numerycznej była niewielka. Jednak po 1976 roku tę bazę uzupełniło wiele laboratoriów wykonujących w tym za-

kresie badania, posiadając również wykwalifikowanych kolorystów do oceny wizualnej zgodności wybarwień. Zaobserwowano znaczne rozbieżności między oceną organoleptyczną, a najczęściej obliczoną matematyczną różnicą barwy DECIELAB. Wszystkie stosowane równania do obliczania różnicy barwy oparte były na niejednorodnej przestrzeni barw CIELAB. W przestrzeni tej człowiek poprzez swój organ wzroku nie z taką samą precyzją postrzega każdą z istniejących barw. W związku z tym obliczane współrzędne barwy L^* , a^* , b^* obarczone są taką niedoskonałością. Mając świadomość tego faktu, wykorzystując dużą ilość par wybarwień ocenianych przez ekspertów w zakresie barwy, opracowano zoptymalizowaną procedurę obliczania różnicy barwy, znaną w literaturze pod nazwą JPC 79. Zastosowanie tego równania do oceny zgodności wybarwień opisano w literaturze [8, 9, 29]. Z niewielkimi modyfikacjami formuła ta została obecnie opisana w normie europejskiej EN i międzynarodowej ISO do powszechnego stosowania pod nazwą CMC (2:1) (Colour Measurement Committee) [10]. Opublikowanie powyższej normy, praktycznie nie spowodowało dalszego istotnego jak do tej pory większego zainteresowania problemem doskonalenia obiektywnej oceny małej różnicy barwy. Opublikowano jeszcze takie rozwiązania jak: BFD [11], CIE94 [12] i CIEDE 2000 [13]. Praktycznie jednak, wnoszą niewielką korektę do istniejącego równania CMC i w sytuacji stworzenia obszernej bazy danych dla różnych wybarwień w oparciu o ten standard, nie ma istotnych argumentów do jego zastąpienia.

Kolory sukien uzyskiwane w farbiarniach manufaktur polskich			
Czerwony i jego pochodne	Zielony i jego pochodne	Niebieski i jego pochodne	Czarny i jego pochodne
1. Czerwony	1. Zielony	1. Niebieski	1. Czarny
2. Kraprot	2. Zielony angielski	2. Jasnoniebieski	2. Ramoneur
3. Szkarłatny	3. Zielony butelkowy	3. Granatowy	3. Szary
4. Karmazynowy	4. Zielony dragoński	4. Jasnogrnatowy	4. Popielaty
5. Pąsowy	5. Zielony jabłkowy	5. Ciemnogrnatowy	5. Perłowy
6. Różowy	6. Ciemnozielony	6. Kaczorowy	6. Prochowy
7. Burakowy	7. Seledynowy	7. Ciemnokaczorowy	7. Stałowy
8. Goździkowy	8. Majowy	8. Ciemnojaskółkowy	8. Ciemnostałowy
9. Błdomakowy	9. Jasnomajowy		9. Ołówiany
10. Ciemnowiśniowy	10. Oliwkowy		10. Ołówkowy
	11. Grochowy		
	12. Papuzi.		
Zółty i jego pochodne	Brazowy i jego pochodne	Fioletowy i jego pochodne	Nie zidentyfikowane
1. Żółty	1. Brunatny	1. Fioletowy	1. Kaprowy
2. Pomarańczowy	2. Ciemnobrunatny	2. Lila	2. Ciemnokaprowy
3. Cytrynowy	3. Ciemnokarmelowy	3. Ciemnililiowy	3. Kastorowy
4. Słomkowy	4. Orzechowy		4. Mielowy
5. Cielisty	5. Pierniczkowy		5. Merd d'oeie
6. Paliowy	6. Tabaczkowy		6. Modell
7. Cynamonowy			7. Moderowy
8. Morelowy			

Rys. 7. *Możliwe do uzyskania barwy tkanin w farbiarniach manufaktur polskich w XIX wieku*

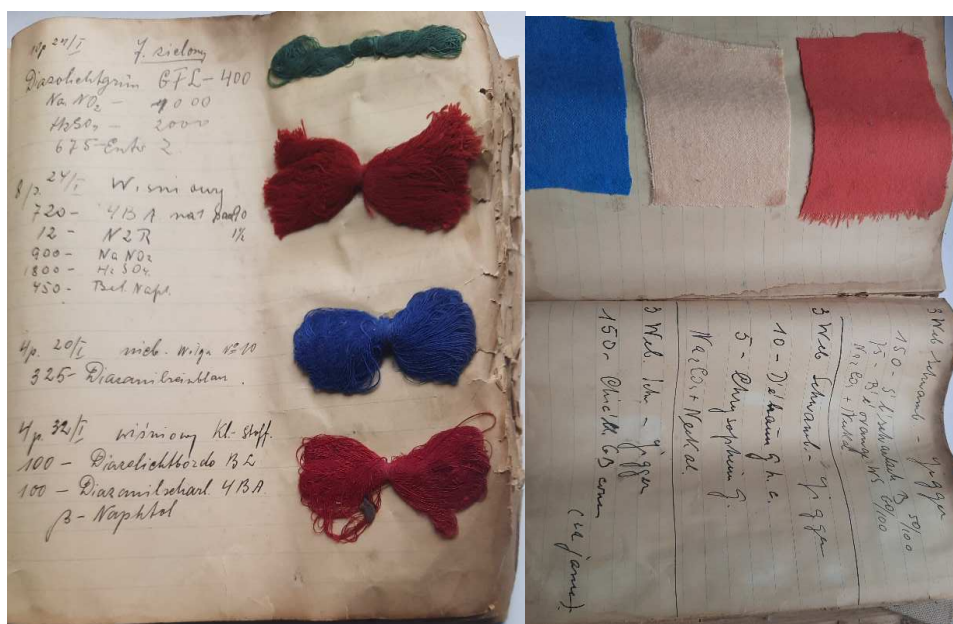
Proces barwienia czy drukowania to nie tylko realizacja często skomplikowanego mechanizmu wzajemnej relacji barwnika z włóknem celem uzyskania wybarwienia o pożądanych właściwościach użytkowych, ale również odwzorowanie barwy, w uzgodnionym przedziale, oczekiwanej

przez odbiorcę. W początkowym okresie przemysłowego barwienia, kiedy stosowano barwniki naturalne posługiwano się jedynie bardzo ogólnym określaniem pożądanej barwy takiej jak żółcień, czerwień, niebieski czy czarny. Ciekawe zestawienie koloru sukna uzyskiwanego w „farbiarskich manufakturach polskich” przedstawiono w opracowaniu Elżbiety Koweckiej zatytułowanym „Farbiarstwo tekstylne na ziemiach Polskich (1750-1870)”.

Wówczas głównie skupiano się na pozyskaniu właściwego surowca barwierskiego i jego właściwym wykorzystaniu, a uzyskany kolor był wypadkową stosowanego barwnika, zastosowanej metody i umiejętności farbiarza. Nie mniej jednak sam proces barwienia był relatywnie kosztowny, co ilustruje poniższe zestawienie [14].

Od wytkania postawu z wyprzędzeniem	18 zł
Od folusza	2 zł
Od postrzygania	4 zł
Od ufarbowania	24, 29 zł
R a z e m	48, 30 zł

Stopniowo wymagania w stosunku do pożądanej barwy będącej wynikiem barwienia wzrastały, a szczególnie kiedy już stosowano barwniki syntetyczne, upraszczające sposób barwienia i pozwalające na korygowanie barwy użytego zasadniczego barwnika niewielkim dodatkiem innego/nych kolorystycznie barwnika/ów. Zwykle każdy mistrz barwiarni dysponował próbkami tkanin czy częściej przędzy w możliwych do uzyskania przez niego kolorach, z których klient mógł wybierać, licząc na dokładne jego odtworzenie lub z uzgodnionym „w wyobraźni” kierunkiem niewielkiej zmiany.



Rys. 8. Zdjęcie dwóch kartek starego zeszytu kolorysty, często szyfrem zapisanymi receptami

Kolejną ewolucją w zakresie „wzorca barwy” było tworzenie fizycznych „atlasów barw” z najbardziej rozpoznawalnym Atlasem Munsela, opublikowanym po raz pierwszy w 1913 r. [15]. Charakterystyczną cechą barw przedstawionych w tym zbiorze jest uporządkowanie ich według trzech atrybutów to jest: odcienia, jasności i nasycenia. W użyciu znalazły się także zbiory barwnych próbek, wykonane na różnych podłożach, znane pod nazwą „Pantone”. Poszerzyło to znacznie otaczającą nas paletę barw wyrobów włókienniczych, ale spowodowało, że zaczęto je odtwarzać stosując nie koniecznie te same substancje barwne jakie zastosowano do uzyskania wzorca. Znaczny postęp w zakresie poszerzenia asortymentu włókien o sztuczne, a następnie syntetyczne spowodował, owocne w skutkach poszukiwanie nowych grup barwników syntetycznych. Sytuacja bardziej się komplikowała, kiedy należało uzyskać taki sam kolor na różnych surowcach włókienniczych.

W początkowym okresie, to jest w pierwszej połowie XX wieku producenci barwników, poza syntezą indywidualnych struktur chemicznych, tworzyli różne mieszaniny barwników umożliwiające barwienie „ton w ton” wyrobów włókienniczych wykonanych z mieszaniny różnych włókien w odpowiednich proporcjach. Asortyment barwników stał się bardzo bogaty, obejmował zwykle kilkadziesiąt pozycji tak, aby do uzyskania określonego koloru, oczekiwanego przez odbiorcę, można było zastosować barwnik o podstawowym, odpowiednio dobranym kolorze, który korygowało się niewielkim dodatkiem innych barwników tak zwanych niuansujących. Zgodności uzyskanego efektu kolorystycznego ustalano organoleptycznie i w niewielkich tylko przypadkach dokonywano korekty uzyskanego wybarwienia, licząc się z znacznym wzrostem kosztów usługi. Jedynie w wyspecjalizowanych jednostkach i u osób świadomych wpływu otoczenia na efekt porównywania barwnych powierzchni stosowano wydzielone pomieszczenia z oknami od strony północnej do tego typu oceny kolorystycznej. Oczywiście już w tym czasie rozwijała się teoria opisywania barwy za pomocą trzech charakterystycznych parametrów takich jak uwzględniono w Atlasie Munsella, ale ich skomplikowane obliczenie, wykonywane często graficznie, wymagało dużego nakładu pracy i znacznie wydłużało możliwą praktyczną ocenę barwy powierzchni. Dopiero powszechne wprowadzenie komputeryzacji i możliwości wykonywania skomplikowanych obliczeń matematycznych na możliwych do zapisania w pamięci komputera danych, znacznie zmieniło komunikowanie się między zainteresowanymi stronami w zakresie barwy. Od tego czasu, to jest w ostatnich dwóch dekadach ubiegłego wieku obserwuje się znaczne zmiany w wyborze barwników do przygotowania kąpieli barwiącej czy pasty drukarskiej. Globalizacja światowego rynku usług wymusza precyzyjną komunikację na znaczne odległości w tym również w zakresie oczekiwanej barwy powierzchni. Komputerowe opracowanie receptur barwarskich spowodowało, między innymi ograniczenie ilości produktów w danej grupie barw-

ników na korzyść typowania tak zwanej trójki chromatycznej, za pomocą których to barwników możliwe jest uzyskanie szerokiej palety barw.

Liczbowe opisanie barwy powierzchni wzorca za pomocą trzech współrzędnych L^* , a^* , b^* i łatwe przesłanie takiej wiadomości dostępnymi dzisiaj mediami, bez konieczności wysyłania fizycznego wzorca, znacznie skróciło czas złożenia zamówienia. Pozwala to na komputerowe obliczenie ilości potrzebnych z danej grupy barwników i odtworzenie tej barwy na surowcu włókienniczym

w uzgodnionym przedziale tolerancji. Z takim „niefizycznym wzorcem”, czy inaczej „inżynierskim wzorcem” [28] barwy mamy do czynienia coraz częściej. Jednak pełne jego wykorzystanie wymaga uwzględnienia szeregu dodatkowych czynników wpływających na dokładne i oczekiwane odtworzenie barwy, w zakresie uzgodnionej tolerancji, zarówno po stronie zamawiającego i tworzącego ten niefizyczny wzorec barwy jak i po stronie wykonawcy wybarwienia. W celu zdefiniowania standardowej procedury stosowanej podczas pomiaru barwy na spektrofotetrze opracowano normę międzynarodową ISO i zgodną z nią normę europejską, przyjętą przez wszystkie kraje członkowskie do nieobligatoryjnego stosowania PN EN ISO 105-J01 Tekstyli. Badanie odporności wybarwień. Ogólne zasady pomiaru barwy powierzchni. Znormalizowany zapis równań do obliczenia składowych trójkromatycznych X , Y , Z dla standardowego obserwatora kolorymetrycznego CIE 1931 o kącie 2° i dodatkowego obserwatora kolorymetrycznego CIE 1964 o kącie 10° przedstawiono poniżej.

$$X = k \sum_{\lambda} R_{\lambda} S_{\lambda} \bar{x}_{\lambda} \Delta\lambda$$

$$Y = k \sum_{\lambda} R_{\lambda} S_{\lambda} \bar{y}_{\lambda} \Delta\lambda$$

$$Z = k \sum_{\lambda} R_{\lambda} S_{\lambda} \bar{z}_{\lambda} \Delta\lambda$$

W równaniach, zgodnie z przyjętym przez CIE zapisem:

R_{λ} - oznacza wartość emisji dla oznaczonej długości fali światła,

S_{λ} - oznacza względną wartość energii rozkładu standardowego iluminantu kolorymetrycznego lub iluminantu kolorymetrycznego CIE, dla którego wyznaczane są składowe trójkromatyczne [16]. Najczęściej do obliczenia współrzędnych barwy wykorzystuje się standardowy iluminant CIE D_{65} , iluminant CIE A i inne znormalizowane iluminanty CIE symulujące oświetlenie z jakim możemy mieć do czynienia przy wizualnej ocenie barwy,

$\bar{x}$, $\bar{y}$, $\bar{z}$ - oznaczają widmowe wartości charakteryzujące standardowego obserwatora kolorymetrycznego, [colour matching functions] zapisywane bez indeksu dla obserwatora standardowego z 1931 r. o kącie 2° i z indeksem 10 dla standardowego obserwatora dodatkowego z 1964 r. o kącie 10° .

k - jest współczynnikiem normalizującym i wyznaczany jest przyjmując, że składowa trójkromatyczna Y dla powierzchni całkowicie odbijającej światło ($\rho = 1$ [100%]) dla całego zakresy długości fali świetlnej jest stała i wynosi 100. $k = 100 / \sum_{\lambda} S_{\lambda} \bar{y}_{\lambda} \Delta\lambda$

Stała k wyznaczana jest odpowiednio dla obserwatora o kącie 2° i zapisywana jak wyżej oraz dla obserwatora dodatkowego o kącie 10° i zapisywana z indeksem 10.

Składowa trójkromatyczna Y opisuje luminancję powierzchni i jej wartości zawierają się w zakresie od 0 dla powierzchni idealnie czarnej do 100 dla powierzchni idealnie białych.

Już tylko z przedstawionych, podstawowych zależności stosowanych w wyznaczaniu współrzędnych barwy widać, że stosując inny rodzaj iluminantu lub obserwatora uzyskuje się inne wartości współrzędnych trójkromatycznych barwy. Również znaczenie ma przyjęty przedział $\Delta\lambda$ z jakim wykonywany jest pomiar emisji na różnych spektrofotometrach.

Podstawowe parametry jakie należy uwzględnić przy wyznaczaniu współrzędnych wzorca barwy przytoczono poniżej i powinny one być wyspecyfikowane wraz z współrzędnymi barwy i również dokładnie stosowane przy odtwarzaniu wybarwienia [8, 16]:

- spektrofotometr – zwykle dwuwiązkowy o geometrii pomiarowej $d/8$, po obu stronach zawieranej transakcji taki sam,
- równanie do obliczania tolerancji barwy – wskazane jest równanie zoptymalizowane CMC (2:1), zgodnie z procedurą opisaną w normie PNEN ISO J03 na wyznaczanie różnicy barwy,
- warunki suszenia próbki – lekko przesuszona poniżej naturalnej wilgotności włókna,
- kondycjonowanie próbki – warunki standardowe 65 % RH i 22°C w czasie 30 minut,
- iluminant – D_{65} , $TL84$, A celem oceny stałości barwy wybarwienia, a w konsekwencji metamerii,
- przygotowanie próbki do pomiaru – w specjalnym uchwycie do pomiaru luźnego włókna lub przędzy, zachowanie odpowiedniej ilości warstw tkaniny lub dzianiny czy innego płaskiego wyrobu włókienniczego,
- wielkość mierzonej powierzchni – największa jaką można zastosować,
- ilość wykonanych pomiarów – minimum dwa w zastosowanym położeniu próbki, a zgodnie z przytoczoną wyżej normą, pomiar wykonany tego samego miejsca próbki obracanej o 90° .

- warunki pomiaru – składowa lustrzana włączona,
- zakres długości promieniowania – z uwzględnieniem promieniowania z zakresu UV,
- zastosowany w obliczeniach obserwator – 10^0 .

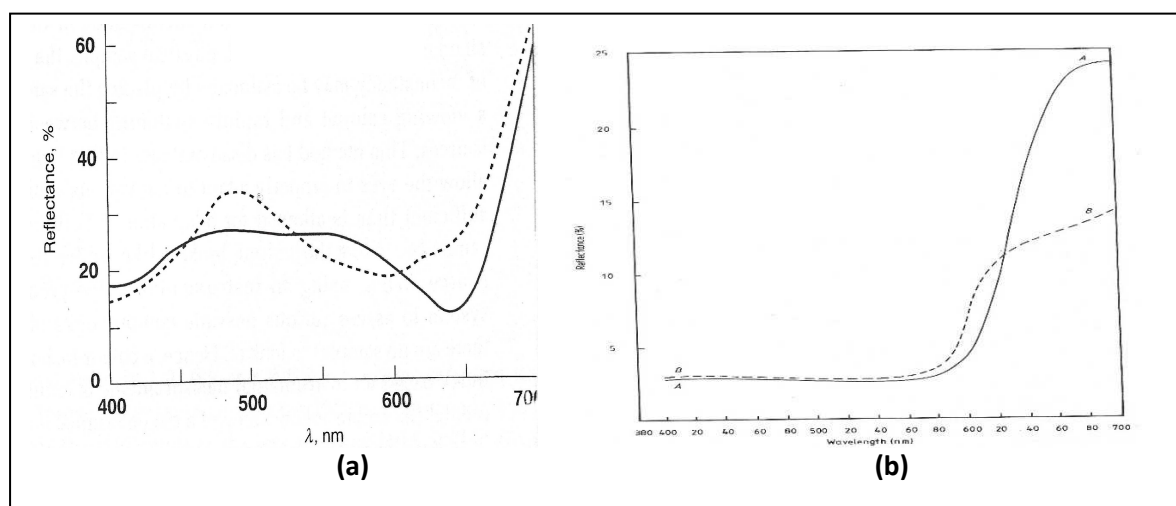
W literaturze wskazano różnice w pomiarze współrzędnych barwy wynikające z nieprzestrzegania wymienionych wyżej standardowych parametrów pomiaru, a w szczególności w sposobie suszenia, gdzie DE_{CMC} może wynosić do 0,8 jednostki i wilgotności próbki, gdzie DE_{CMC} może wynosić powyżej jedności, w zależności od rodzaju włókna.

Należy zwrócić uwagę również na warunki przetrzymywania zarówno wzorca fizycznego jak i odwzorowanego wybarwienia, które mogą wpływać na zmianę współrzędnych barwy. Próbki wybarwień zapakowane w niektóre torebki foliowe ze względu na stosowane stabilizatory w folii, już po 7 dniach mogą wykazać zmianę barwy rzędu $DE_{CMC}=0,5$ w stosunku do próbki nie zapakowanej w takiej torebce. Próbki wybarwień mogą być wrażliwe na warunki atmosferyczne, zabrudzenie w niekontrolowanych warunkach i to może powodować zmianę współrzędnych barwy w stosunku do zapisanych w pamięci komputera dochodzącą nawet do $DE_{CMC} = 1,5 - 2$ jednostek.

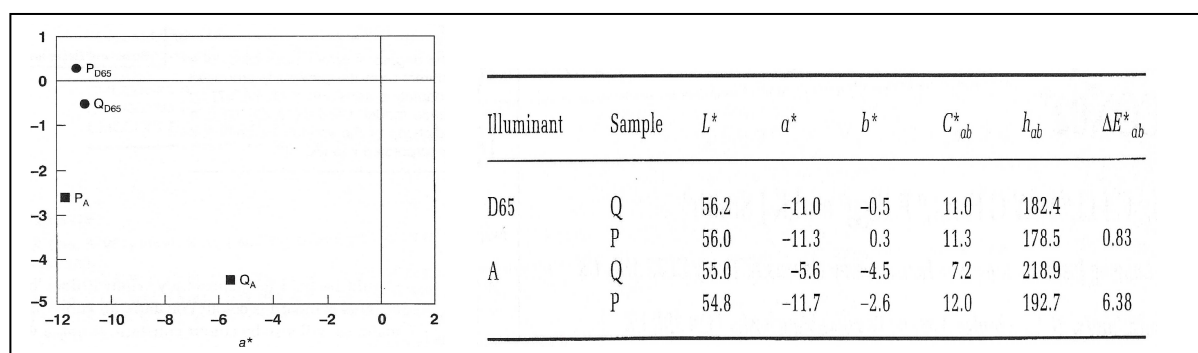
Obecnie w rozpisywanych przetargach na wykonanie wybarwień mamy często do czynienia z wirtualnym, analogowym wzorcem kolorystycznym, gdzie wskazano tylko współrzędne barwy L^* , a^* , b^* lub z fizycznym wzorcem wybarwienia w postaci kawałka wyrobu włókienniczego. Te fizyczne wzorce pochodzą z jakiejś partii materiału wcześniej wybarwionej określonymi barwnikami, ale zamawiający czy organizator przetargu nie zna ich lub nie uważa tego za istotne, według jakiej recepty został ten wzorzec wykonany. Podobnie, a nawet jeszcze trudniej jest „z wzorcem kolorystycznym określonym tylko za pomocą współrzędnych barwy. O ile w pierwszym przypadku możliwe jest zmierzenie tego fizycznego wzorca i wyznaczenie krzywej widmowej wybarwienia, to w tym drugim przypadku wyznaczenie krzywej jest praktycznie w obecnym czasie niemożliwe. To wywołuje istotny problem przy ocenie metamerii wybarwienia.

Takie wybarwienia będą się więc charakteryzowały przecinającymi krzywymi widmowymi w co najmniej trzech punktach, a całkowita różnica barwy dla referencyjnego iluminantu D_{65} nie będzie przekraczała dopuszczalnej, uzgodnionej między stronami wartości. Referencyjny iluminant D_{65} zdefiniowany przez CIE jako funkcja matematyczna wyrażająca spektralny rozkład promieniowania, istotny dla obliczeń parametrów barwy jak do tej pory nie został fizycznie skonstruowany, a w praktyce przyjmuje się, że najbardziej odpowiada naturalnemu światłu dziennemu i dla takiego oświetlenia w ocenie organoleptycznej wybarwienia te są zgodne. Niestety, przy

zmianie oświetlenia, co może mieć miejsce przy ocenie tych wybarwień w pomieszczeniu ze sztucznym światłem, możliwa będzie widoczna różnica barwy. Ten typ wybarwienia nazywany jest odwzorowaniem metamerycznym. Stopień (wielkość) metamerii może być niewielki, co przejawia się niewielką różnicą w charakterze krzywych widmowych obu wybarwień. Nie mniej jednak, każde z tych dwóch wybarwień w zależności od oświetlenia w jakim je obserwujemy, czy obliczamy ich współrzędne barwy, może się w różny sposób zmieniać pod względem barwy. Mówiąc inaczej, każde z tych dwóch wybarwień charakteryzuje się inną stałością barwy – brakiem stałości barwy - w zależności od oświetlenia.



Rys. 9. Przykłady krzywych widmowych wybarwień metamerycznych: a) charakterystyczny z co najmniej trzema punktami przecięcia krzywych i b) nietypowy dla wybarwień intensywnych i żywych tylko w jednym punkcie



Rys. 10. Rozmieszczenie barw wzorca i odwzorowania metamerycznego na wykresie a^* , b^* i współrzędne tych wybarwień z określeniem stopnia metamerii wyrażonym wartością ΔE_{ab}^*

Wykorzystując procedurę instrumentalnego opracowania recept barwiarских odwzorowujących wzorcowe zwykle należy wybierać taki zestaw barwników dla którego wskaźnik zmienności barwy jest możliwie najmniejszy. Szczególnie jeśli barwa wzorca wykazuje wysoki wskaźnik stałości

barwy, a odwzorowane wybarwienie nie posiada takiej cechy to te wybarwienia są obciążone dużą metamerią [18].

Alternatywą klasycznego obecnie pomiaru emisji barwnych powierzchni, w tym specyficznej powierzchni wyrobu włókienniczego, za pomocą spektrofotometrów głównie o geometrii d/8 stają się urządzenia do cyfrowego zapisania obrazu analizowanej barwy powierzchni [17].

6. Zjawisko metamerii barw i jego charakterystyka

Posiłkując się Encyklopedią PWN hasło metameria barw definiowana jest jako zjawisko fizyczne polegające na tym, że w wyniku działania na narząd wzroku bodźców o różnym składzie uzyskuje się jednakowe wrażenia barwne. Metameria barw wynika z drugiego prawa Grassmanna; uwiadacznia się szczególnie w wypadku barw powierzchni pokrytych substancjami barwnymi o różnej budowie chemicznej, które odbijają promieniowanie różniące się składem. W oświetleniu dziennym promieniowanie odbite od obydwu powierzchni wywołuje wrażenie takiej samej barwy, a przy zmianie oświetlenia barwy powierzchni różnią się odcieniem. Zjawisko metamerii barw sprawia dużo kłopotu, np. przy lakierowaniu uszkodzonych części karoserii lakierem o innych składnikach niż oryginalny.

Dwie barwne powierzchnie są metameryczne względem siebie jeśli ich składowe trójkromatyczne są identyczne, a krzywe emisji w zakresie światła widzialnego nie są identyczne. Takie dwie powierzchnie, we włókiennictwie dwa metameryczne wybarwienia, przy jednym oświetleniu lub dla jednego z obserwatorów nie będą wykazywały różnicy barwy, a przy zmianie oświetlenia lub dla innego obserwatora będzie widoczna różnica między tymi wybarwieniami.

Metameria dotyczy nie tylko wybarwień, ale również powierzchni zadrukowanych. W jednej z reklamacji odnotowano, że drukarnia przyjmując zlecenie na wykonanie plakatów mających wisieć w supermarketach obok plakatów, już tam wiszących wykonanych techniką offsetową, postanawia wykonać je w technice sitodruku. Jako wzór barw występujących w druku zastosowano jeden z plakatów wykonanych w technice offsetowej. Kolorysta ocenił w komorze świetlnej barwy plakatu i zmierzył je za pomocą kolorymetru. Po wydrukowaniu serii produkcyjnej, sprawdzono kolory wydruku z wzorcem w kabinie świetlnej przy świetle dziennym D_{65} , stwierdzając ich zgodność. Cała produkcja zostaje wysłana do odbiorcy, plakaty zostają rozwieszone i okazuje się, że kolory nie zgadzają się ze wzorem powieszonym obok. Aby wykluczyć zjawisko metamerii przynajmniej częściowo zaleca się ocenę farb i lakierów w komorze świetlnej. Urządzenia te umożliwiają ocenę obiektów pomalowanych w różnych źródłach światła. Należy jednak przyjąć, że zjawiska metamerii nie da się całkowicie wykluczyć.

Metameria barwy dwóch wybarwień stanowi dodatkowy wymiar w ocenie ich zgodności i przy obecnie stosowanym instrumentalnym systemie opracowania kompozycji barwników w recepcie barwiarskiej i staje się istotnym kryterium poprawnie wykonanego odtworzenia wybarwienia. W instrumentalnym opracowaniu recepty, przedstawiony wzorec, co do którego nie znane są barwniki z użyciem jakich został wybarwiony, jest porównywany z wybarwieniem uzyskanym za pomocą barwników aktualnie dostępnych w barwiarni, zwykle różniących się od tych użytych do zabarwienia wzorca i wówczas mamy do czynienia z zjawiskiem metamerii [19]. W praktyce wyróżnia się między innymi takie typy metamerii:

- metameria oświetlenia – brak zgodności wybarwień przy zmianie oświetlenia,
- metameria obserwatora – obserwatorzy między sobą różnią się w ocenie zgodności wybarwień,
- metameria związana z wielkością pola obserwacji wzorca i próbki, a w tym również wpływem barwy podłoża na jakim porównywane są te dwa wybarwienia, a także kątem ich oświetlenia.

Metameria oświetlenia jest zjawiskiem najbardziej dostrzeganym i ważnym w produkcji przemysłowej. Ten rodzaj właściwości dwóch wybarwień już w 1919 roku dostrzegł Ostwald [20]. W wyniku prac nad metrologią barwy, metamerycznymi zdefiniowano takie dwie barwne powierzchnie, które oświetlane światłem referencyjnym dają różne krzywe widmowe i wykazują taką samą barwę przy tym oświetleniu [21]. Obecnie w większości instrumentalnych pomiarów kolorymetrycznych referencyjnym oświetleniem jest iluminant D65, zalecany przez CIE.

Zgodnie z definicją, o ile organ wzroku człowieka nie jest w stanie określić spektrum światła odbitego od obserwowanych barwnych powierzchni to dostrzega te barwy pod względem ich psychofizycznych cech określanych w instrumentalnym charakteryzowaniu barw składowymi trójkromatycznymi. Takie psychofizyczne cechy barwy są indywidualną cechą każdego obserwatora i mogą się między nimi różnić, a konsekwencją jest tak zwany metameryzm obserwatora. W praktyce nie istnieje możliwość zmierzenia tej cechy barwy dla każdego obserwatora indywidualnie.

Stosując instrumentalny system pomiaru barwy, dwa wybarwienia wyglądają podobnie jeśli ich psychofizyczne cechy barwy określone składowymi trójkromatycznymi X, Y i Z są identyczne lub różnią się nieznacznie w zakresie uzgodnionej tolerancji.

$$X_w = X_p + \Delta X$$

$$Y_w = Y_p + \Delta Y$$

$$Z_w = Z_p + \Delta Z$$

gdzie: indeks w oznacza wzorzec, a indeks p oznacza próbkę. Δ oznacza niewielką, akceptowaną przez obserwatora odchyłką określonej cechy barwy.

Składowe trójkromatyczne obliczane są nie indywidualnie dla każdego obserwatora, ale z wykorzystaniem zalecanych przez CIE: standardowym iluminantem i obserwatorem. Wykonując pomiar remisji na spektrofotometrze stosuje się wzorzec bieli (białą płytkę) do kalibracji i odpowiednią, określoną dla danego przyrządu pomiarowego geometrię oświetlenia, zwykle we włókiennictwie $d/8$.

Substancje barwiące wywołują odczucie barwy, ponieważ do oka obserwatora dociera światło o określonym widmie będącym wynikiem odbicia się od barwnej powierzchni tych długości fal świetlnych, które nie zostały pochłonięte przez substancje ze światła, które je oświetla. Ponieważ barwa jest wynikiem wrażenia wywołanego przez światło odbite, a jego widmo wynika z różnicy między widmem światła oświetlającego, a długościami fal pochłoniętych przez substancje barwiące, stąd barwa może ulec zmianie, gdy obserwowana powierzchnia oświetlana jest światłem o różnym widmie.

Zjawisko to jest słabo widoczne w przypadku barw zbliżonych do czystych (o silnej dominancie jednej barwy), a nasila się w kierunku barw zmieszanych. Na przykład słabo widoczne jest w przypadku barw takich jak żółta, czerwona, zielona czy niebieska, za to bardzo widoczne w beżach, brązach i brunatach oraz wszelkich innych barwach z wyraźną domieszką szarości.

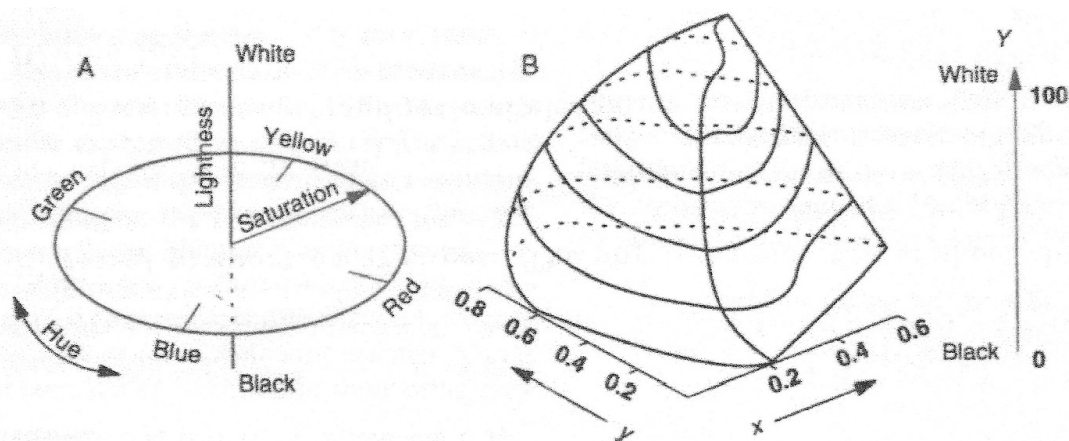
Przy projektowaniu wyrobów włókienniczych jest raczej ograniczony rodzaj włókien i przędzy z nich wytworzonej, nawet uwzględniając różne możliwe sposoby przędzenia, a na koniec sposób wytworzenia tkaniny czy dzianiny. Nieograniczone są natomiast możliwości kolorystyczne. McLaren [22] sugeruje, że jest przynajmniej milion kolorów rozróżnianych przez człowieka. Zdecydowanie mniej jest kolorów przedstawianych w postaci fizycznych wzorców i jeszcze mniej stosowanych w barwieniu wyrobów włókienniczych, chociaż prawdopodobnie nikt nie jest w stanie tego zweryfikować. W projektowaniu odzieży często mamy do czynienia z koniecznością uzyskania podobnej barwy na wyrobach wykonanych z różnych surowców włókienniczych lub uzupełnienia kolekcji, używając wyrobu dodatkowo w późniejszym okresie zabarwionego w jej kolorze. W takiej sytuacji często pojawiają się problemy zgodności kolorystycznej tych dodatkowych elementów.

Wybarwienia metameryczne charakteryzujące się różnymi krzywymi remisji, patrz rys. 9, które najczęściej przecinają się w co najmniej trzech punktach, a mają takie same składowe trójkromatyczne X , Y i Z , gdyż są to wartości obliczane jako całka (dla uproszczenia zastąpiona sumą)

z przedstawionych w punkcie 5 iloczynów R_λ , S_λ i $(\bar{x}_\lambda, \bar{y}_\lambda, \bar{z}_\lambda)$. Sytuacja może się zmienić jeśli w wskazanych sumach z iloczynów zmieniany spektralne wartości charakteryzujące iluminant to jest wartość S_λ . Wówczas obliczane składowe trójkromatyczne, mimo tej samej krzywej remisji, zmieniają się, co w konsekwencji skutkuje wystąpieniem różnicy barwy między wzorcem a próbką, której poprzednio nie było lub była akceptowalna.

Wynika to z faktu, że barwa oceniana jest pod względem trzech jej atrybutów: jasności L , nasycenia c i odcienia h , a do oceny organoleptycznej zgodności wybarwień stosujemy odpowiednie oświetlenie oraz indywidualne cech narządu wzroku. W obliczeniach mamy tylko dwóch obserwatorów to jest uśrednione dla „przeciętnego” obserwatora funkcje postrzegania barwy o kącie 2° lub 10° .

Thornton [23] sugeruje, że punkty przecięcia krzywych remisji wybarwień metamerycznych dość dokładnie odpowiadają $\lambda_1=448\pm4$, $\lambda_2=537\pm3$ i $\lambda_3=612\pm8$ nm długości fali świetlnej, ale w nowszej literaturze zakłada się, że punkty przecięcia krzywych widmowych mogą mieć szerszy przedział, a mianowicie $430 \leq \lambda_1 \leq 480$, $500 \leq \lambda_2 \leq 580$ i $550 \leq \lambda_3 \leq 640$ nm. Jeśli wybarwienia są w znacznym stopniu metameryczne to punkty przecięcia krzywych przemieszczają się w kierunku dłuższej fali światła: $\lambda_1=450$, $\lambda_2=540$ i $\lambda_3=610$ nm. Możliwe jest również przecięcie krzywych widmowych dla wybarwień metamerycznych w więcej jak trzech punktach, szczególnie dla wybarwień zbliżonych do achromatycznych o relatywnie płaskim charakterze krzywych.



Rys 11. A - Rozmieszczenie barw w układzie prostokątnym CIEL*a*b* i B – bryła barw w układzie ich współrzędnych x, y

Analizując rozmieszczenie występujących w przyrodzie barw w układzie L^*, c^*, h^* - rys. 10 A i w układzie współrzędnych barwy x, y, Y – rys.10 B, można zauważyć, że mniej występuje barw o dużej jasności, szczególnie w zakresie błękitów. Barwy nasycone, występujące na obrze-

zach bryły zwykle nie wykazują metamerii. Nie mniej jednak organoleptycznie postrzegana barwa powierzchni zależy od rodzaju zastosowanego oświetlenia [24].

W praktyce taką cechę wybarwień metamerycznych dla iluminantu testowego określa się wielkością indeksu metamerii i obliczana stosując różne rozwiązania. Jednym z preferowanych winno być to opisane przez CIE.

a) Indeks metamerii CIE

Definicja metamerii polecana przez CIE to „dwie barwne powierzchnie– dwa wybarwienia 1 i 2 - charakteryzujące się identycznymi składowymi trójkromatycznymi barwy $X_1 = X_2$, $Y_1 = Y_2$ i $Z_1 = Z_2$ obliczonymi dla referencyjnego iluminatu D_{65} i obserwatora dodatkowego CIE o kącie 10° są metameryczne, jeśli ich krzywe widmowe różnią się w widzialnym zakresie oświetlenia”. Miarą wielkości metamerii dwóch wybarwień jest różnica barwy między tymi metamerycznymi wybarwieniami obliczona dla iluminantu testowego zwykle A lub F11. Jest to wielkość zaproponowana pierwotnie przez Judda i Wyszeckiego. CIE definiuje dwa parametry metamerii:

M_{ilm} - specjalny indeks metamerii: przy zmianie iluminantu,

M_{obs} - specjalny indeks metamerii: przy zmianie obserwatora.

Wyznaczając wskaźnik metamerii, CIE proponuje zastosowanie wzoru na różnicę barwy, przy czym mając świadomość, że stosowanych wzorów jest kilka, należy wyraźnie wskazać jaki wzór zastosowano. $M = \Delta E^*_{ab}$ jest różnicą obliczoną między dwoma metamerycznymi wybarwieniami dla testowego iluminantu lub testowego obserwatora (2°). Preferowanym iluminantem referencyjnym jest D_{65} , jeśli do wyznaczenia wskaźnika metamerii przyjęto inne źródło światła należy to wyraźnie zaznaczyć.

Jeśli dwa wybarwienia charakteryzują się różnymi, w zakresie dopuszczalnej tolerancji, składowymi trójkromatycznymi dla światła referencyjnego $X_{r1} \neq X_{r2}$, $Y_{r1} \neq Y_{r2}$ i $Z_{r1} \neq Z_{r2}$, co nie odpowiada dokładnie przedstawionej wyżej definicji odwzorowania metamerycznego, to wskaźnik metamerii zgodnie z zaleceniem CIE powinno się wyznaczyć uwzględniając korektę składowych drugiego wybarwienia dla światła testowego zgodnie z poniższą regułą:

$$X'_{t2} = X_{t2}(X_{r1}/X_{r2}); \quad Y'_{t2} = Y_{t2}(Y_{r1}/Y_{r2}); \quad Z'_{t2} = Z_{t2}(Z_{r1}/Z_{r2})$$

Przy ocenie wizualnej odwzorowania metamerycznego w odpowiedniej szafce z sztucznymi symulatorami światła referencyjnego D_{65} i testowego A (ich spektralny rozkład promieniowania powinien być identyczny z tym zapisanym w pamięci komputera przy obliczaniu składowych

tróchromatycznych) przy szybkiej zmianie oświetlenia, zaobserwowano, że właściwa ocena różnicy barwy zależy od adaptacji chromatycznej oka obserwatora.

W zależności od rodzaju iluminantu testowego, indeks metamerii dla tej samej pary wybarwień metamerycznych będzie miał inną wartość, dlatego przy ocenie należy to zaznaczyć. CIE rekomenduje do oceny metamerii stosowanie wzoru na różnicę barwy CIELAB. W przypadku oceny wizualnej zalecane jest stosowanie szarej skali do oceny zmiany barwy.

Problem z stosowaniem tego rodzaju indeksu metamerii polega na tym, że różnica barwy między ocenianymi wybarwieniami metamerycznymi przynajmniej dla jednego z rodzajów iluminantu, najlepiej referencyjnego powinna być równa zero. Jak podaje K. McLaren [22] metameryczne odwzorowanie w ekstremalnych warunkach oświetlenia może osiągnąć maksymalny indeks metamerii do 15 jednostek różnicy barwy, a wybarwienia z indeksem maksymalnie do 2 jednostek praktycznie nie są kwestionowane przez klientów. Jeszcze inni autorzy podają, że różnica barwy $DE < 3$ jednostek daje wybarwienia o zgodności akceptowalnej przez większość obserwatorów [25].

b) Inne podane w literaturze sposoby obliczania indeksu metamerii

Proponuje się uwzględnienie przecinających się krzywych widmowych wybarwień metamerycznych przyjmując, zgodnie z praktyczną obserwacją że im większa różnica w ich charakterze tym rejestruje się większą metamerię porównywanych wybarwień.

Bridgeman [19] proponuje równanie:

$$MI = [\Sigma(R_{1,\lambda} - R_{2,\lambda})^2]^{1/2}$$

gdzie: MI – indeks metamerii, $R_{1,\lambda}$ - wartość emisji wybarwienia wzorcowego przy długości fali światła λ , $R_{2,\lambda}$ - wartość emisji wybarwienia o odwzorowaniu metamerycznym przy długości fali światła λ .

Należy jednak zaznaczyć, że promieniowanie o długości światła z krańców spektrum widzialnego (ok. 400 nm i ok. 700 nm) jest mniej istotne dla oceny metamerii jak zakres promieniowania w obrębie punktów przecięcia krzywych wybarwień metamerycznych, w zakresie którym oko ludzkie wykazuje większą wrażliwość na bodźce świetlne. Zatem taki wskaźnik metamerii można wyznaczać dla mniejszego zakresu długości fali światła widzialnego, o czym przy posługiwaniu się takim wskaźnikiem należy czytelnie informować. Jest to rozwiązanie, w którym całkowicie uniezależniamy się od wpływu iluminata, niezależnie od oświetlenia będzie to ta sama wartość.

Jeszcze inny indeks metamerii uwzględnia charakterystykę widzenia barwy przez obserwatora kolorymetrycznego. Wzór przedstawia się następująco.

$$MI = \{\Sigma[\bar{x}_\lambda(\Delta R_\lambda)]^2 + \Sigma[\bar{y}_\lambda(\Delta R_\lambda)]^2 + \Sigma[\bar{z}_\lambda(\Delta R_\lambda)]^2\}^{1/2}$$

We wzorze tym, podobnie jak poprzednim ΔR_λ oznacza różnicę emisji, przy danej długości światła między dwoma wybarwieniami metamerycznymi.

W normie DIN 6172 określającej sposób wyznaczania indeksu metamerii MT_T uwzględnia się współrzędne barwy metamerycznego odwzorowania wykonując odpowiednią korektę wzoru podstawowego DE*CIELAB wówczas gdy dla iluminantu referencyjnego różnica barwy jest różna od zera [16].

$$MT_T = [(L^*_{1T} - L^*_{2T} + K_L)^2 + (a^*_{1T} - a^*_{2T} + K_a)^2 + (b^*_{1T} - b^*_{2T} + K_b)^2]^{1/2}$$

gdzie L^* , a^* , b^* to współrzędne barwy odpowiednio metamerycznych wybarwień 1 i 2 dla iluminantu testowego. Współczynnik korekcyjny K oblicza się uwzględniając współrzędne barwy wybarwień metamerycznych dla iluminantu referencyjnego, odpowiednio z następujących wzorów.

$$K_L = L^*_{2B} - L^*_{1B} ; K_a = a^*_{2B} - a^*_{1B} ; K_b = b^*_{2B} - b^*_{1B}$$

Jak opisano wyżej na sposób postrzegania barw ma wpływ nie tylko źródło światła, ale i charakterystyka spektralna obiektu. Dodatkową trudność w ocenie kolorów ma indywidualna wrażliwość barwowa, różna u każdego z nas.



Rys. 12. Wpływ rodzaju oświetlenia, o różnych porach dnia, na postrzeganą barwę powierzchni

Fluorescencyjne wybielacze optyczne są szczególnymi substancjami powodującymi zjawisko niekiedy porównywane z metamerią, a obserwowane w papierach, tkaninach i płynach. Jak wiadomo są to substancje chemiczne, które pochłania energię ultrafioletową i ponownie emituje ją w postaci dłuższych fal, dzięki czemu barwa wydaje się bielsza. Takie materiały oceniane w świetle nie zawierającym światła ultrafioletowego, o długości fali świetlnej dłuższej od 400 nm, dla obserwatora mogą wyglądać podobnie, ale w świetle zawierającym zakres ultrafioletu będą wyraźnie się różniły.

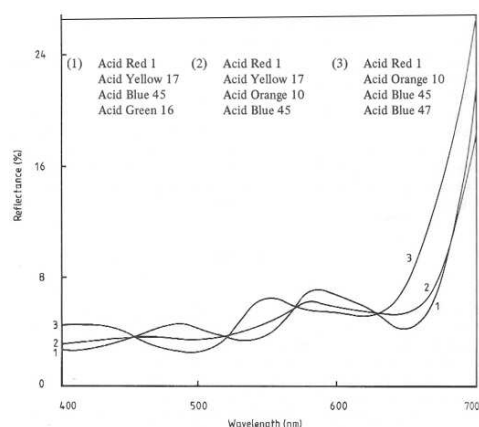


Rys. 13. *Chociaż te koszule w świetle dziennym wydają się, że nie wykazują istotnych różnic kolorystycznych, po włączeniu światła UV można zobaczyć, że poszczególne elementy tych koszul są w rzeczywistości parami metamerycznymi*

7. Stałość/zmienność barwy wybarwienia

Zmiana barwy przy zmianie oświetlenia w odniesieniu do jednej próbki, nazywana jest „stałością barwy”. Subiektywne badanie tej cechy wykonuje się w szafce świetlnej z różnymi iluminatami oceniając występującą lub nie zmianę barwy, jej odcień czy czystość przy zmianie oświetlenia.

Adaptacja chromatyczna ludzkiego oka, czyli zdolność jego akomodacji na zmianę oświetlenia, jego intensywności ma wpływ na postrzeganie barwy. Zjawisko to zyskało dość szerokie zainteresowanie od strony matematycznego jego opisu ale w praktyce jest trudne do zmierzenia. Ta cecha ludzkiego oka ma jednak istotny wpływ na postrzeganie barw, w tym również metamerycznych.



Rys. 14. *Krzywe remisji tkaniny wełnianej w kolorze brązowym różniącym się wskaźnikiem stałości barwy, wykonane stosując odpowiednie kompozycje czterech barwników 1, 2 i 3. [22]*

Zmienność barwy pod wpływem zmiany oświetlenia dostrzegana jest wzrokowo, i jest to zjawisko indywidualne dla każdego obserwatora, związane z czułością retiny w receptorach – pręcikach w oku ludzkim. Wyznaczenie indeksu zmienności barwy przy zmianie oświetlenia zostało opracowane przez zespół Colour Measurement Committee (CMC) i wyraża różnicę między skła-

dowymi trójkromatycznymi barwy wybarwienia dla iluminantu testowego po przeliczeniu z uwzględnieniem modułu adaptacji chromatycznej, a współrzędnymi barwy tej powierzchni dla światła referencyjnego [26].

Instrumentalną ocenę tego parametru wykonuje się zgodnie z procedurą opisaną w normie EN ISO 105-J05: 2007. Według tej procedury możliwa jest liczbowa ocena wielkości zmiany i ewentualnie jej kierunku.

Zgodnie z procedurą zapisaną w normie PN EN ISO 105: J05 wszystkie składowe trójkromatyczne powinny być obliczone z użyciem CIE 1964 standardowego dodatkowego obserwatora kolorymetrycznego (10^0). Procedura wyznaczania wskaźnika stałości barwy zakłada, wyznaczenie składowych trójkromatycznych X_r , Y_r , Z_r dla światła referencyjnego oraz X , Y , Z dla światła testowego.

W kolejnym kroku należy obliczyć wartości R_c , G_c i B_c , wykorzystując podane w normie zależności dotyczące transformacji chromatycznej CON02 [27]. Są to wartości odpowiadające adaptacji chromatycznej fotoczulych receptorów znajdujących się w czopkach odpowiednio wrażliwych na światło niebieskie B ok. 420 nm, zielone G ok. 530 nm oraz czerwone R o długości ok. 580 nm. Posiłkując się tymi wartościami oblicza się składowe trójkromatyczne barwy korespondującej po transformacji, barwie ocenianej próbki w świetle referencyjnym D_{65} : X_c , Y_c i Z_c .

Po obliczeniu takich wartości, w kolejnym kroku oblicza się różnicę barwy DELAB, stosując procedurę podaną w normie PN EN ISO 105: J03, między barwą korespondującą, opisaną składowymi trójkromatycznymi X_c , Y_c i Z_c , a barwą opisaną składowymi X_r , Y_r i Z_r . Korzystając z tych wartości obliczyć współrzędne barwy L^* , a^* i b^* odpowiednio dla składowych trójkromatycznych X_r , Y_r i Z_r oraz X_c , Y_c i Z_c .

Wyznaczyć różnicę DELAB między barwami o obliczonych współrzędnych, która to wartość jest wskaźnikiem stałości barwy, stosując poniższą zależność:

$$DE_{CIELAB} = (DL^2 + Da^2 + Db^2)^{1/2}$$

gdzie:

$$DL = L_c - L_r$$

$$Da = a_c - a_r$$

$$Db = b_c - b_r$$

W procesie instrumentalnego recepturowania należałoby stosować fizyczny wzorzec i wybrać receptę, które wykazują najmniejszy wskaźnik zmienności barwy.

8. Literatura

Wioletta Waleszczyk. Czy kobiety lepiej widzą kolory niż mężczyźni?. „Świat Nauki”. 10 (230), s. 96, październik 2010.

Libing Shen i inni, *The Evolutionary Relationship between Microbial Rhodopsins and Metazoan Rhodopsins*, „The Scientific World Journal”, 2013, s. 1–10.

John L. Spudich, Chii-Shen Yang, Kwang-Hwan Jung, Elena N. Spudich. *Retinylidene Proteins: Structures and Functions from Archaea to Humans*. „Annual Review of Cell and Developmental Biology”. 16, s. 365–392, November 2000.

Sluban B., Peyvandi S., Avval S., C., Amirshahi S., H., *A general metric for the magnitude of observer metamerism*, *Coloration Technology* 130 (2014) 368-375.

Gorji Kandi S., Amani Tehran M., *Color recipe prediction by Genetic Algorithm*, *Dyes and Pigments* 74, (2007) 677-683.

Rong L.I., Feng G, U., *Tristimulus algorithm of colour matching for precolored fibre blends based on the Stearns-Noechel model*, *Color Technology* 122, 74-81 (2006).

McLaren K., *J. Soc. of Dyes and Colourisrs* 86 (1970).

Park J., Tompson T., M., *J. Soc. of Dyes and Colourisrs* 97 (1981) 523.

Borland T., M., *J. Soc. of Dyes and Colourisrs* 97 (1981) 525.

Luo M., R., Rigg B., *J. Soc. of Dyes and Colourisrs* 102 (1986)164.

Luo M., R., Rigg B., *J. Soc. of Dyes and Colourisrs* 103 (1987).86, 126.

McDonald R., Smith K., J., *J. Soc. of Dyes and Colourisrs* 111 (1995).376.

Luo M., R.,Gui G., Rigg B., *Col. Res. Dev.* 26 (2001).340.

Kowecka E., „*Farbiarstwo tekstylne na ziemiach Polskich (1750-1870)*”, PAN, 1963 r.

<https://munsell.com/color-blog/atlas-color-system-charts/> dostęp 16. 07. 2024.

CIE Technical Raport Colorimetry, Publication no. 15, 3rd edition, 2004.

Zhang J., Zhang X., Wu J., Xiao CH., *Dyeing recipe prediction of cotton fabric based on hyper-spectral colour measurement and an improved recurrent neural network*, *Coloration Technology* 137 (2021), 166-180.

Luo M., R., Li C., J., Hunt R., W., G., Rigg B., Smith K., J., *CMC2002 colour inconstancy index: CMCCON02*, *Color. Technology* 119, (2003) 280-285.

Roy Choudhury A., K., Chatterjee S., M., *Quantifying metamerism*, *Rev. Prog. Coloration* 22, (1992) 42-47.

Ostwald W., *Die Farbenlehre* (Lipsk,1919).

Judd D., B., Wyszecki G., *Colour in business, science and industry* (1975), 95.

McLaren K. The Colour Science of Dyes and Pigments, drugie wydanie, 1986r.

Thornton W., A., J. Col. Appearance, 2, (1973) 23.

Becerir B., Color concept in textiles: a review, J. Textile Eng. Fashion Technology 1(6) 240-244 2017.

Zjakić I., Parac-Osterman D., Bates I., New approach to metamerism measurement on halftone color images, Measurement 44 (2011) 1441-1447.

Luo M., R., Colour appearance assessment, J. Soc. of Dyes and Colourists 112, 72-74 (1996).

Pn EN ISO 105 – Textile – Tests for colour fastness J05 – Metoda instrumentalnej oceny zmienności barwy pod wpływem zmiany oświetlenia CMCCON02: 2007.

Park J. Engineered textile colour standards, Coloration Technology 123, (2007)1-7.

McDonald, J.S.D.C. 96, (1980), 372, 418, 486.

ISBN 978-83-944176-4-2