

STOWARZYSZENIE POLSKICH CHEMIKÓW KOLORYSTÓW

FUNDACJA ROZWOJU POLSKIEJ KOLORYSTYKI

XXXI SEMINARIUM

POLSKICH KOLORYSTÓW

Technologie wykończalnicze
bezpieczne dla zdrowia i środowiska

USTRÓŃ - JASZOWIEC

23.09. - 25.09.2015 r.

Copyright© 2015 by Fundacja Rozwoju Polskiej Kolorystyki
Wszystkie prawa zastrzeżone
Wydawca: Fundacja Rozwoju Polskiej Kolorystyki
Plac Komuny Paryskiej 5a, 90-007 Łódź

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

ISBN 978-83-927176-7-6

Komitet naukowy:

dr inż. Kazimierz Blus

prof. dr hab. inż. Wojciech Czajkowski

dr inż. Bogumił Gajdzicki

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

prof. dr hab. inż. Jerzy Szadowski

dr inż. Włodzimierz Szczepaniak

Komitet organizacyjny XXXI Seminarium

Teresa Basińska

Włodzimierz Dominikowski

Bogumił Gajdzicki

Alicja Kawiorska

Stanisław Prus

Rada Stowarzyszenia Polskich Chemików Kolorystów

Bogumił Gajdzicki - prezes Stowarzyszenia Polskich Chemików Kolorystów

Jadwiga Sójka-Ledakowicz - wiceprezes SPChK

Stanisław Pruś - wiceprezes SPChK

Wojciech Czajkowski - wiceprezes SPChK

Alicja Kawiorska - sekretarz SPChK

Joanna Szkiela - sekretarz SPChK

Zenon Grabarczyk - skarbnik SPChK

Teresa Basińska - członek Rady SPChK

Kazimierz Blus - członek Rady SPChK

Elżbieta Duńska - członek Rady SPChK

Joanna Lewartowska - członek Rady SPChK

Aleksandra Markowska - członek Rady SPChK

Izabela Oleksiewicz - członek Rady SPChK

Komisja Rewizyjna SPChK

Włodzimierz Dominikowski - przewodniczący

Lucjan Szuster – zastępca przewodniczącego

Krystyna Chrzanowska - sekretarz

Zarząd Fundacji Rozwoju Polskiej Kolorystyki

Włodzimierz Dominikowski - prezes

Włodzimierz Szczepaniak – wiceprezes

Jerzy Szczeciński – skarbnik

Teresa Basińska – sekretarz

Alicja Kawiorska – sekretarz

Izabela Oleksiewicz – członek

Spis treści:

1. Jedwab: historia, terażniejszość i przyszłość <i>mgr inż. Zenon Grabarczyk</i>	7
2. Polimery biodegradowalne – poszukiwanie nowych zastosowań <i>dr hab. inż. Jadwiga Sójka-Ledakowicz prof. IW, dr Marta Łatwińska, dr Marcin Kudzin</i>	35
3. Zastosowanie polialkiloguanidyn w procesach wykończalniczych jako środków retencyjnych o właściwościach biobójczych <i>dr inż. Kazimierz Blus</i>	43
4. Ozonowanie i zaawansowane utlenianie roztworów barwników reaktywnych <i>mgr inż. Lucyna Bilińska, mgr inż. Marta Gmurek, prof. dr hab. inż. Stanisław Ledakowicz</i>	61
5. System oczyszczania ścieków włókienniczych oparty na idei zamykania obiegów wody w Zakładzie Włókienniczym Bilinski Sp. j. <i>mgr inż. Kamil Biliński, mgr inż. Lucyna Bilińska, prof. dr hab. inż. Stanisław Ledakowicz</i>	75
6. Magia rozjaśniaczy optycznych – czy biel może być bielsza? <i>Richard Schuette, mgr inż. Elżbieta Duńska</i>	87
7. Biodegradowalne złożo filtracyjne oparte na naturalnym polisacharydzie - chitozanie do oczyszczania ścieków włókienniczych <i>Weronika Fręsko, mgr inż. Lucyna Bilińska, dr hab. inż. Zbigniew Draczyński prof. PŁ</i>	97
8. Ocena właściwości kolorystycznych Acid Blue 193 i Acid Black 194 <i>dr hab. inż. Krzysztof Wojciechowski prof. PŁ, dr inż. Lucjan Szuster, mgr inż. Joanna Rutowicz</i>	109
9. Modyfikacje materiałów dziewiarskich o strukturze warstwowej w celu nadania im właściwości antybakteryjnych <i>dr inż. Anetta Walawska, dr inż. Barbara Filipowska, mgr inż. Joanna Lewartowska, mgr inż. Izabela Oleksiewicz, dr inż. Anna Pinar</i>	119
10. Bielenie chemiczne włókien celulozowych <i>mgr inż. Stanisław Prus</i>	129
11. Wykończenie hydrofobowe materiałów włókienniczych <i>dr inż. Bogumił Gajdzicki</i>	155
Informacja Fundacji Rozwoju Polskiej Kolorystyki o materiałach do badań i oceny odporności wybarwień	176

Jedwab: historia, teraźniejszość i przyszłość

Zenon Grabarczyk

Clarchem

Abstract

In the undermentioned paper, the history of silk and its influence on the development of civilization were presented. The method of producing silk fibre: growing the mulberry tree, breeding silkworms, further processing and use of silk were discussed. At the end, the prospects for the world's sericulture industry were introduced.

Historia jedwabiu

Od zarania dziejów ubranie zaspokajało elementarną potrzebę człowieka: potrzebę zdobienia się i odróżniania od innych. Każda z Wielkich Cywilizacji wykorzystywała do tego celu dostępny rodzaj włókien i tak w Egipcie dominowały wyroby lniane, w Mezopotamii wełniane, a w Indiach bawełniane. W odległych Chinach powszechnie wykorzystywano konopie i ramie oraz jedwab z którego wyroby w największym stopniu zaspokajały tę ludzką próżność wyróżniania się. Wzbudzały zachwyty kolorystyką, zdobieniami, zwiewnością i delikatnością i pragnienie by je posiadać i nosić na wiele różnych sposobów. Pochodzenie wyrobów jedwabnych staje się wręcz bajkowe gdy uświadomimy sobie że, przędza do ich wykonania powstaje z odwiniętych nici kokonu larwy małego nocnego motyla, żywiącego się wyłącznie liśćmi morwy.



Tak, jak niezwykle jest proces powstawania jedwabiu tak też jest niezwykła historia jego wykorzystania i wpływu na rozwój cywilizacji, szczególnie cywilizacji chińskiej.

Mówiąc o Chinach myślimy o ogromnym państwie, ze stolicą w Pekinie, ustalonymi granicami, jednym językiem i kulturą. Gdy spojrzymy na mapę to uświadomiamy sobie że, wielkość Chin zbliżona jest do wielkości całej Europy, a ludnościowo jest też porównywalna z Europą. Nie jest dziwne, że taki region jak Chiny przez wiele stuleci nie były jednym pań-

stwem, miał wiele stolic, zmienne granice, a kulturowo i językowo był zróżnicowany, podobnie jak nasz kontynent. Zanim pojawiło się pierwsze znane chińskie państwo, na całym obszarze istniało wiele społeczności, których pozostałości są znajdowane na przestrzeni tysięcy kilometrów. Na obszarze Chin zlokalizowano wiele kultur neolitycznych. Najstarsza, Nanzhuangtou, sięga IX tysiąclecia. Kultury te znajdowano na całym obszarze Chin, lecz najważniejsze wiążą się ze środkowym biegiem Żółtej Rzeki, gdyż to właśnie ten rejon jest uznawany za kolebkę pierwszej chińskiej dynastii. Za bezpośrednich przodków państwa Szangów (Dynastia **Shang** pierwsza historycznie potwierdzona dynastia panująca w Chinach, która panowała na północnym wschodzie Chin właściwych w dolinie Rzeki Żółtej od 1600 p.n.e. do 1046 p.n.e.), uważa się kulturę Longszan (2500-1900) oraz wywodzącą się z niej kulturę Erlit'ou (2000-1600), którą chińscy archeolodzy utożsamiają z legendarną dynastią Hia (Xia). Założyciele tej dynastii są uważani za spadkobierców cesarza **Huangdi**. Należał on do grupy pięciu legendarnych cesarzy z okresu Wu Di i był wynalazcą pisma, kompasu, koła garncarskiego, pierwszego kalendarza, astronomii, matematyki i medycyny, a także pośrednio jedwabnictwa.

Legendy i źródła chińskie podają, że ponad 4 tysiące lat temu, jedwab, a właściwie tkaniny jedwabne, zostały wynalezione przez **Si Ling Szy** żonę (według innych legend córkę) legendarnego cesarza **Huangdi - Żółtego Cesarza**. To ona zaobserwowała w ogrodach cesarskich jak larwa jedwabnika żeruje na liściach morwy i buduje swój kokon. Zdjęty z drzewa kokon wpadł jej przypadkowo do gorącej wody i nić jedwabna zaczęła się odwijać. Udało jej się nawinąć nitkę jedwabną z kokonu a następnie wykorzystać ją do zrobienia przędzy. Przypisuje się jej też zapoczątkowanie tkactwa i haftu.



Inna wersja tej legendy spisana w konfucjańskich dokumentach opowiada, że w XXVII wieku p.n.e. żonie Żółtego Cesarza, podczas picia zielonej herbaty pod drzewem morwowym, wpadł do filiżanki kokon jedwabnika. **Leizu (Xi Lingshi** inna pisownia **Si Ling Szy)** próbowała długimi paznokciami wyłowić intruza z napoju, jednak chwytając wystające nitki, sukcesywnie rozwijała kokon. Obserwując nawyki jedwabników, nauczono się je hodować i sadzić drzewa morwy.

Nie jest to jedyna legenda mówiąca o wykorzystaniu jedwabiu ale najczęściej cytowana. Faktem natomiast jest, że informacje o drzewie morwowym, jedwabnikach i jedwabiu są zawarte w kronikach pochodzących z drugiego tysiąclecia p.n.e. W grobowcach z tego okresu odnaleziono naczynia z brązu wraz resztkami tkanin jedwabnych, którymi były owinięte.

Początkowo zarówno hodowla jedwabników jak i przetwórstwo jedwabiu było mono-

połem panujących rodów w prowincjach jedwabniczych. Wraz z powstaniem cesarstwa Chińskiego monopol przeszedł na cesarzy którzy zdali sobie sprawę z wartości handlowej i zakazali wywozu jajeczek jedwabnika. Za złamanie tego zakazu groziła kara śmierci. W rezultacie tak restrykcyjnej polityki, Chiny przez wieki były jedynym producentem czystego jedwabiu i tajemnica jego pozyskiwania utrzymała się przez ponad dwa tysiące lat. Niezależnie od sytuacji politycznej każda dynastia panująca w Chinach otaczała szczególną troską rozwój jedwabnictwa. Cesarzowa osobiście zajmowała się hodowlą drzew morwowych i związaną z nią hodowlą jedwabników. Zgodnie z chińskim pojmowaniem religii jedwabnictwo stało się przedmiotem kultu państwowego. Jedwab miał wyjątkowe znaczenie podczas uroczystych wystąpień cesarza nie tylko jako strój sakralny, ale także do zdobienia wozów, niebiańskiego tronu, wyrobu baldachimów i sztandarów oraz oprawy ceremonii religijnych.

Pomimo upowszechniania się wyrobów z jedwabiu i wszechstronnego jego wykorzystania pewne tkaniny i jego barwy były zastrzeżone dla dworu. Barwa żółta stała się barwą cesarską i tak było do końca Cesarstwa Chińskiego. Również krój strojów był ustalony w zależności od rangi noszących go osób jak i od sytuacji.

W okresie panowania dynastii Han (206 r. p.n.e. – 200 r. n.e.) nastąpił intensywny rozwój wymiany handlowej z państwami zewnętrznymi. Walnie przyczyniło się do tego ustalenie dróg handlowych czyli tzw. Jedwabny Szlak. Razem z handlem zagranicznym doskonale rozwijał się handel wewnętrzny i aby wyjść naprzeciw zwiększonemu zapotrzebowaniu na jedwab, z rodzinnych zakładów zaczęły powstawać większe manufaktury. Rozszerzona została uprawa morwy i hodowla jedwabników na dotychczasowym głównym obszarze obejmującym dzisiejsze prowincje Shandong i Hebei. Prowincja Sichuan na południowym zachodzie stała się drugim liczącym się ośrodkiem jedwabniczym. Zostały utworzone specjalne urzędy mające sprawować pieczę nad sprawami związanymi z wytwarzaniem tkanin odzieżowych z jedwabiu i konopi oraz zaopatrzeniem w nie dworu cesarskiego. Nastąpiło też udoskonalenie krosna do produkcji tkanin wzorzystych.

Okres panowania dynastii Han to okres wykrystalizowania się świadomości narodowej Chin. Od tej dynastii naród chiński nazywa się Han. Za czasów dynastii Han umacniała się produkcja, gospodarka oraz handel i stopniowo wzrastał dobrobyt ludności. Udział w tym miał znakomity władca z poprzedniej dynastii Qin, Shi Hungdi który potrafił podbić drobne lenne księstwa i ustanowić jedną władzę. Rok 221 p.n.e. do dziś uchodzi za narodziny cesarstwa chińskiego. Do jego osiągnięć należy też wybudowanie Wielkiego Muru chroniącego Chiny od północy, przed barbarzyńcami oraz tzw. terakotowa armia czyli ponad siedem tysięcy terakotowych figur wojowników nadnaturalnej wielkości, sześćset koni i sto rydwanów wojennych. Figury te odkopano podczas prac wykopaliskowych prowadzonych wokół grobowca władcy.



Wielki Mur i Terakotowa Armia

Dynastia Han umocniła władzę cesarską m.in. poprzez osłabienie wpływów możnowładców i ustanowienie konfucjonizmu dominującą doktryną w życiu politycznym i społecznym. Chiny dynastii Han rozrosły się we wszystkich kierunkach, sięgając Wietnamu i przyłączając Koreę. Wspomniany wcześniej Jedwabny Szlak stał się ważnym łącznikiem między Chinami a wschodnimi prowincjami Rzymu, zarówno jako droga dla towarów, jak i idei. Tą drogą do Chin w I wieku przeniknął buddyzm.

W europejskim kręgu kulturowym jedwab pojawił się w okresie podboju Azji przez Aleksandra Wielkiego, po wygranej przez niego bitwie z królem Persów Dariuszem III pod Issos (333 p.n.e.). Wcześniej już, bo około roku 445 p.n.e., mglście o nim informował Herodot gdy w Atenach opowiadał o tajemniczych ludach Azji i szlakach handlowych prowadzących do gór złota.

Z podbojów Aleksandra zachowały się notatki jego oficera Nearchosa, z których wynika, że żołnierze Aleksandra Wielkiego poznali w Indiach bawełnę długo włóknistą i „seryjską skórę” czyli chiński jedwab.

Następne informacje o jedwabiu pochodzą z okresu przegranej przez Rzymian bitwy z Partami pod Karrami w 53 r. p.n.e. Podobno pierwszymi jedwabiami z jakimi się zetknęli Rzymianie były łopoczące na wietrze i lśniące w słońcu proporce Partów. Choć jeszcze długo po tej przegranej bitwie Rzymianie nie mieli pojęcia czym jest jedwab, jak się go otrzymuje i kim jest ich wytwórca, tajemniczy lud Serowie, to tak się nim rozsmakowali, że już na początku nowej ery jedwab był niezwykle poszukiwanym i luksusowym materiałem w całym Imperium Romanum. Stał się w Rzymie symbolem bogactwa i władzy, ale powodował odpływ złota na wschód i z tego powodu w 16 roku n.e. senat zabronił mężczyznom noszenia ubrań z jedwabiu (w latach 270 – 275 za czasów cesarza Aureliana funt jedwabiu miał wartość funta złota).

W tym okresie powstał, a właściwie ustalil się, wspomniany wcześniej Jedwabny Szlak czyli szlak handlowy z regionów Chin, w których produkowano tkaniny jedwabne. Szlak wielbłądziej i konnych karawan prowadził z ówczesnej stolicy Chin Changanu przez miasta oazy pustynnych szlaków Azji Centralnej (obecnie Xinjing w Chinach), państwo Kuszanów (dzisiejszy Afganistan, Kazachstan, Turkiestan, Tadżykistan i Kirgistan) Państwo

Partów (Iran) i dalej przez wschodnie prowincje Rzymu (Irak, Syria) do portów Morza Śródziemnego. Najważniejsze miasta na Jedwabnym Szlaku to Czangan (Xian), Dunhuang, Turfan, Chotan, Kaszgar, Baktria, Taszkient, Samarkanda, Buchara, Merv, Ekbatana, Antiochia.



Jedwabny szlak na początku naszej ery



Nefrytowa Brama - kontrolny punkt na zachodniej granicy Chin

Nazwę „Jedwabny Szlak” użył pod koniec XIX wieku słynny niemiecki geograf i geolog Ferdinand von Richthofen we wprowadzającym tomie swojego wielkiego dzieła o Chinach. Wymyślił on to określenie, aby objąć jedną nazwą całą funkcjonującą od czasów starożytnych sieć dróg handlowych, łączących Wschodnią i Południową Azję z basenem Morza Śródziemnego.

Historia Jedwabnego Szlaku jest tak pasjonująca, że doczekała się wielu doskonałych monografii jak i filmów. Muzyka do jednego z seriali opowiadających o Jedwabnym Szlaku, stała się dla jej kompozytora i twórcy - Kitaro początkiem, jego międzynarodowej kariery.

Przez wiele wieków Chinom udawało się utrzymywać sposób produkcji jedwabiu w tajemnicy. Zwiększenie zapotrzebowania na jedwab w Cesarstwie Bizantyjskim i innych częściach Europy i Bliskiego Wschodu oraz jego wysoka cena wywołała determinację w wydarciu Chinom wiedzy o hodowli jedwabników i przełamaniu monopolu jego produkcji.



Według bizantyjskiego historyka Prokopiusza z Cezarei dwóch nestoriańskich mnichów z Serindii (najprawdopodobniej Azja Środkowa), którzy jak twierdzili znają się na hodowli jedwabników i przerobie jedwabiu w roku 551 pojęło się dostarczenia cesarzowi Justynianowi jedwabników. Wrócili do Serindii, zdobyte jajeczka jedwabnika i nasiona morwy zapakowali osobno w pustych laskach i powrócili po dwóch latach do Bizancjum. W ten sposób dotarła na Zachód wiedza o hodowli jedwabników.

Istnieje również inna teoria dotarcia na Zachód chińskiej wiedzy o hodowli jedwabników, która jest zawarta w księdze „Notatki o zachodnich ziemiach terytorialnych wielkiego imperium Tan”, której autorem jest mnich buddyjski Xuan Zhang. W księdze tej czytamy, że w części zachodniej Chin istniało małe królestwo Chotan. Jego król zwrócił się do ówczesnego „Wschodniego Mocarstwa” o przekazanie techniki hodowli jedwabników, ale „Wschodnie Mocarstwo” mu odmówiło. Zgodnie z wynikiem badań uczonych, tak zwane „Wschodnie Mocarstwo” to właśnie Chiny w okresie dynastii Bei Wei (386-534 n.e). Potem, król Chotanu poprosił cesarza Chin o rękę jego córki, celem zacieśnienia przyjaźni. Cesarz Mingyuangdi zgodził się z jego prośbą, a wtedy król Chotanu wysłał tajnego wysłannika do Chin na spotkanie z królową. Wysłannik uświadomił królowie, że w jej przyszłym królestwie nie będzie miała możliwości noszenia nowych szat z jedwabiu gdyż Chotan go nie produkuje. Wyjściem z tej sytuacji jest przemycenie przez nią jajeczek jedwabnika i nasion morwy do Chotanu. Próżność królowy wzięła górę i przed opuszczeniem Chin ukryła w swym kapeluszu jajeczka jedwabnika i nasiona morwy. Celnicy sprawdzali wszystkie bagaże królowy, ale nie

ośmielili się sprawdzić jej kapelusza. W ten sposób jajeczka jedwabnika i ziarna morwy zostały wwiezione do królestwa Chotanu, a później powędrowały dalej na zachód.

Ten cenny zapis mnicha Xuan Zhana został już udowodniony i potwierdzony przez starożytną grawiurę odkrytą w Xinjianie przez brytyjskiego badacza Staina. W centrum tej grawiury znajduje się dama dworu z kapeluszem, po obu jej stronach stoją dwie służące. Służąca po lewej stronie prawą ręką wskazuje na kapelusz damy dworu. Dama dworu to właśnie królowa tak zwanego „Wschodniego Mocarstwa” – Chin, która przeniosła ziarna morwy i jajeczka jedwabnika na Zachód.

Niezależnie od prawdziwości tych historii badacze dziejów jedwabnictwa są zgodni co do tego, że pomiędzy V a VI wiekiem hodowla jedwabników rozpowszechniła się w Chotanie i innych państewkach Azji Środkowej. W końcowym okresie panowania Sasanidów dotarła poprzez Jarkend i Ferganę do Persji.

W VII wieku nastąpił niebywale szybki podbój państw basenu Morza Śródziemnego przez Arabów a wraz z nim ekspansja Islamu. W 636 roku zdobyli Syrię, 5 lat później Aleksandrię, a w kilka lat później zdobyli panowanie w Afryce Północnej. W roku 652 podporządkowali sobie Persję, a ostatni władca z dynastii Sasanidów musiał ratować się ucieczką do Chin. Gwałtowny rozwój jedwabnictwa w krajach islamu nastąpił po roku 751 po bitwie nad rzeką Tałas. Zwycięscy Arabowie wzięli do niewoli wielu chińskich żołnierzy wśród których było wielu hodowców jedwabników i tkaczy. Z ich pomocą Arabowie w podbitych krajach podjęli hodowlę i tkactwo jedwabiu. Jedwabnictwo szczególnie szybko rozwinęło się w Persji będącej dotychczas głównym importerem i składnicą jedwabiu sprowadzanego z Chin. Wiele miast wyspecjalizowało się w hodowli jedwabnika, inne w przędzalnictwie czy tkactwie lub w farbiarstwie i wykończeniu. Po podboju Hiszpanii hodowla jedwabników upowszechniła się w Sewilli, Maladze, Granadzie oraz Almerii, która już w IX wieku stała się głównym ośrodkiem produkcji „perskich brokatów”.



Fascynacja południowej Europy jedwabiem trwała w dalszych wiekach. Król Sycylii Roger II po zjednoczeniu księstw normandzkich utworzył państwo ze stolicą w Palermo zakładając tam na przełomie XI i XII wieku manufaktury jedwabnicze. Uruchomił też hodowlę jedwabników korzystając z umiejętności wziętych do niewoli jeńców z Syrii i Grecji. W XII wieku jedwabnictwo upowszechniło się w środkowej Italii, szczególnie w Luce, która

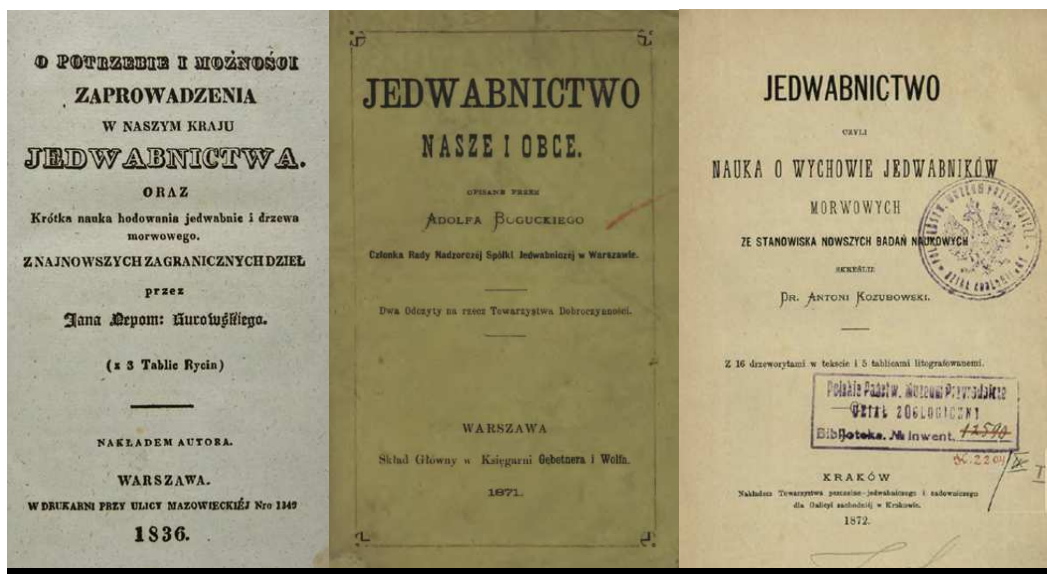
szybko stała się centrum wyrobu jedwabi. W końcu XIII wieku jedwabnictwo wkracza do Republiki Weneckiej i Francuskiej Prowansji. W 1450 roku monopol na handel jedwabiami we Francji uzyskał Lyon. Wykorzystując swą uprzywilejowaną pozycję bardzo szybko stał się głównym ośrodkiem francuskiego przemysłu jedwabniczego. Pomimo rozwiniętej hodowli jedwabników w okolicach Lyonu i w okolicach Beaujolais (Langwedocja) francuski przemysł korzystał przede wszystkim z importu przędzy jedwabnej z zagranicy, głównie z Piemontu, a od XIX wieku z Chin i Japonii.

Jako ciekawostkę warto przytoczyć informację o znalezisku dokonany w Poznaniu w latach siedemdziesiątych XX wieku. W trakcie prac archeologicznych na Ostrowie Tumskim znaleziono tam podczas prowadzonych wykopalisk kilkanaście sztuk kokonów jedwabnika. Znajdowały się one w warstwie datowanej na połowę X do połowy XI wieku. Ponieważ w tym czasie na terenie Polski nie znano morwy wysunięto przypuszczenie, że żywiono je mniszkiem lekarskim obficie występującym na terytorium Polski. Zdaniem naukowców wyrzucono je na śmietnik ze względu na przerwanie nici przez wydobywającego się z nich motyla i dlatego dotrwały do naszych czasów. Sensowne wydaje się tłumaczenie, że przybyły one za pośrednictwem kupców Arabskich z południowego wschodu odwiedzających nasz kraj, a którzy przyczyniali się do rozwoju jedwabnictwa w wielu innych krajach. Z innych źródeł wiadomo, że Mieszko I posiadał wielbłądy, które pochodziły z części Azji zajętej przez Arabów. Równie dobrze mogli dostarczyć nasiona morwy, jajeczka jedwabników i specjalistów od hodowli, aby uruchomić produkcję jedwabiu.

Jedwabnictwo w Polsce praktycznie do XVII wieku nie istniało. Pierwszym przedsięwzięciem było założenie manufaktury jedwabniczej w Brodach. Założycielem jej był hetman Stanisław Koniecpolski, a po jego śmierci nadzór nad nią miał jego syn Aleksander. Manufaktura działała od roku 1643 prawie do końca XVIII wieku zmieniając właścicieli i profil produkcji. Hetman Koniecpolski obok manufaktury założył plantację drzew morwowych, aby można było hodować jedwabniki i produkować własną przędzę.

W XIX wieku w okresie zaborów sadzenie drzew morwowych i hodowla jedwabników była silnie propagowana, ale efekty tej działalności były mało skuteczne. Choć wydawano książki i broszury oraz organizowano odczyty niewiele osób prowadziło hodowlę.

Praktycznie jedwabnictwo uruchomiło rodzeństwo Witaczków w okresie międzywojennym, skutecznie prowadząc działalność szkoleniową i hodowlaną a później produkcyjną. Po wojnie stację doświadczalną i zakład produkcyjny przejęło państwo. Zakłady Jedwabiu Naturalnego „Milanówek” przetrwały do roku 1997 kiedy to zostały sprywatyzowane i wykupione przez Jedwab Polski Sp. z o.o., która prowadzi działalność do dziś. Jednak hodowla jedwabników to już odległa przeszłość upadła w latach sześćdziesiątych.



„Gdzie jest morwa tam jedwabnictwo być może”

Morwa biała (*morus alba*) należy do rodziny morwowatych (*Moraceae*). Ojczyzną jej pochodzenia są Chiny, ale roślina rozprzestrzeniła się na wielu kontynentach gdzie jest też uprawiana dla jadalnych owoców. W Europie zaczęto ją uprawiać od XI wieku. W Polsce występuje często i jest to jedyny gatunek morwy. Morwa biała to niewysokie (10-15 m wysokości) drzewo o wzniesionym pokroju, wytwarzające sok mleczny. Liście morwy są miękkie i mają jajowaty kształt. Drzewo kwitnie w maju wytwarzając drobne kwiaty - męskie i żeńskie.



Krzewy i drzewo morwowe

Morwa, jako roślina na pożywienie jedwabników jest uprawiana głównie w postaci krzewów, a w niektórych obszarach jako drzewo. Jest rośliną wieloletnią, dającą plony przez 25-30 lat. Rośnie niemal na wszystkich rodzajach gleby, ale plantacje wymagają dobrej ekspozycji na słońce, i dostępności wody. Powszechnie przycinana się ją dwa razy w roku, a liście mogą być zbierane pięć razy w roku. W ostre zimy w chłodniejszych regionach Polski

może przemarzać, więc wymaga osłon na zimę (w szczególności młode okazy). Drzewo jest stosunkowo mało podatne na choroby i szkodniki.



Karmienie gąsienic liśćmi morwy

Pozyskiwanie jedwabiu naturalnego

Jedwabnik morwowy (*Bombyx mori*), jest jednym z dwóch owadów określanych jako udomowione przez człowieka. Jest to gatunek nocnego motyla z rodziny prządkowatych o dużym białym i owłosionym ciele. Skrzydła o rozpiętości 4-6 cm są pokryte delikatnymi żyłkami. Odżywia się wyłącznie liśćmi morwy białej.



Cykl życiowy jedwabnika morwowego został bardzo dobrze poznany i opisany. Tak jak każdy inny motyl przechodzi przeobrażenie zupełne. Ma stadium jajeczka, larwy (gąsienicy), poczwarki i motyla.



Tysiące lat hodowli sprawiły, że jedwabnik zupełnie uzależnił się od człowieka – larwy żywią się liśćmi dostarczonymi przez człowieka, a dorosły motyl stracił zdolność do lotu, jest niedołężny i żyje tylko kilka godzin niezbędnych do przedłużenia gatunku. Nie ma też odruchów chroniących przed drapieżnikami. Gdyby więc ludzie zaprzestali produkcji jedwabiu, gatunek ten wymarłby w ciągu następnego tygodnia.

Jedwabniki chociaż żyją krótko nie są odporne na choroby. W drugiej połowie XIX wieku na południu Francji, w gminie Alès, szerzyła się wśród jedwabników morwowych tajemnicza choroba pieprzowa, rujnująca gospodarkę tamtych terenów. Ludwik Pasteur dostał polecenie od Ministra Rolnictwa, aby zająć się tą sprawą. Jako chemik nie wiedział jednak nic o produkcji jedwabiu i dlatego musiał nauczyć się wszystkiego od podstaw. Obserwował i zadawał pytania. Zasięgał opinii prostych ludzi i zgłębiał ich poglądy na temat tajemniczej choroby oraz stosowanych środków zapobiegawczych. Jego pracę w Alès regulowały jednak okresy wylęgania się gąsienic i w związku z tym nie mógł sobie pozwolić na wynikającą z ostrożności zwłokę. Gdy tylko odkrył małe, obce ciała w jedwabnikach, uznał, że stanowią one przyczynę choroby (*pebryna – plamica, pieprzyca*) i zalecił selekcję oraz niszczenie zakażonych osobników. Była to jedynie część prawdy i rada ta nie przyniosła oczekiwanego rezultatu, a choroba już w następnym roku wróciła na jedwabniki. Obawiający się strat hodowcy nie stosowali się do surowych zaleceń. Byli również i tacy, którzy skupowali chore owady i ponownie sprzedawali je jako zdrowe. Trzeba było zatem znaleźć inny, tańszy sposób ochrony plantacji. Podczas dalszych badań Pasteur odnalazł wreszcie bezpośrednią przyczyną choroby, jaką były fermentujące liście morwy stanowiącej pokarm owadów. Dopiero ich suszenie skutecznie zwalczyło epidemię. Jednak od tego czasu jedwabniki i jajeczka jedwabnika są dokładnie badane i zarażone są eliminowane. Do hodowli jedwabników nadają się tylko pochodzące z wyspecjalizowanych laboratoriów hodowlanych.



Jajeczka reprodukowane do celów hodowlanych noszą nazwę „greny”. Kształt jajeczek jest eliptyczny, przeciętnie o wymiarach 1,4 x 1,2 x 0,6 mm. Samica składa około 400 do 700 jajeczek. W jednym gramie greny znajduje się około 1500 jajeczek. Przechowuje się je w chłodniach do chwili nadającej się do rozpoczęcia hodowli, w temperaturze 2-4⁰ C. Z chwilą ukazania się liści na morwie ożywia się je, podgrzewając do temp. 17-18⁰ C następnie do temperatury 27⁰ C w specjalnie do tego przeznaczonych wylęgarniach.



Wylęg jedwabników

Po wylęgu przenosi się larwy do pomieszczenia ze specjalnie przygotowanymi półkami i na nich przez okres 4 – 5 tygodni prowadzi się karmienie liśćmi morwy. Rozwój gąsienicy jedwabnika dzieli się na pięć okresów kończących się linieniem czyli zrzuceniem oskórka. W ciągu tych pięciu okresów długość gąsienicy powiększa się 30 krotnie, a masa 10.000 razy. Zużycie liści do karmienia to 40 – 50 kg na jeden gram greny.



Karmienie jedwabników

Z końcem V okresu życia, skórka gąsienicy staje się przezroczysta i nabiera alabastrowego odcienia. Larwy przestają jeść i szukają dogodnego miejsca do oprzędzenia się. W tym celu stosuje się specjalne „oprzędniki” pozwalające uzyskać dobrej jakości kokony.



Oprzędnik

Włókna jedwabiu są wydzielinami gruczołów przednich. Gąsienica jedwabnika posiada dwa takie gruczoły, których ujścia łączą się ze sobą w głowie i na zewnątrz wydostają się przez wspólny organ usytuowany też w głowie zwany kądzielnikiem. Koloidalna ciecz wypełniająca gruczoły przednie w zetknięciu z powietrzem szybko krzepnie. Jej ilość sprawia, że gruczoły w końcowej fazie rozwoju gąsienicy zajmują około 40 % jej objętości i stanowią 31-32% masy.

Wydzielina gruczołów przednich składa się z:

- **fibroiny** stanowiącej włókno,
- **serycyny** pokrywającej włókno od zewnątrz i sklejującej je ze sobą,
- materii śluzowatej, która pełni funkcję smaru ułatwiającego wydzielanie fibroiny i serycyny przez gruczoł przedny,
- substancji barwiącej, która w rasach o kolorowych kokonach barwi serycynę.

Snucie oprzędu rozpoczyna się od przytwierdzenia kolejnych warstw włókien do przedmiotów, na których ma się oprzeć kokon (oprzędnik) i z tych włókien o grubości większej niż „późniejsze włókna”, wytwarza płataninę zwaną oplątem. Na tym podłożu budowany jest właściwy oprzęd.

Gdy jedwabnik zacznie snuć jedwab, czyni to nieprzerwanie, dopóki nie pozbędzie się całego zapasu fibroiny. Przędzie nitkę z prędkością 30 - 40 centymetrów na minutę, cały czas kołysząc głową. Oprzęd formuje za pomocą ósemkowatych ruchów głowy, układając nić pęczkami ósemek w warstwy. Oprzęd budowany jest w półśrodkowymi warstwami do wewnątrz. Według pewnych obliczeń usnucie oprzędu wymaga 150.000 ruchów głową. Po dwóch dobach pracy długość włókna wytworzonego przez jednego osobnika dochodzi nie-

kiedy do trzech kilometrów.

W oprzędzie poza oplątem można wyróżnić trzy zasadnicze warstwy:

- zewnętrzną o bardzo nierównomiernej budowie i niedającą się rozplątać i zdejmowaną w formie splątanego włókna noszącą nazwę **fryzon**,
- środkową – rozmotowaną utworzoną przez regularne pęczki i stanowiącą 70 – 80 % całej masy oprzędu,
- wewnętrzną - zwaną **koszulką** o bardzo zwartej budowie i niedającej się rozmotować, a wykorzystywanego w przędzalniach jako włókno nieciągłe.

Po wytworzeniu oprzędu gąsienica przeobraża się w poczwarkę. Oprzęd z zawartą w nim poczwarką nosi nazwę kokonu. Kokony, zależnie od rasy jedwabnika morwowego mają długość 25-40 mm, a średnicę 15-20 mm. Aby kokon miał wartość handlową, znajdującą się wewnątrz poczwarkę trzeba niestety zabić, nim zdąży przepoczwaczyć się w motyla. Poczwarki giną w wysokiej temperaturze. Zebrane kokony poddaje się „zamarzaniu gorącą parą lub gorącym powietrzem”. Następnie usuwa się kokony uszkodzone i dokonuje selekcji.



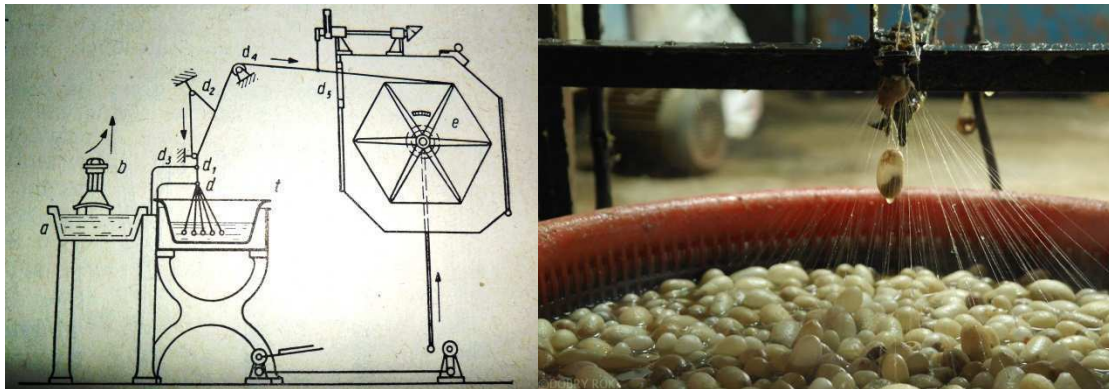
Kokon jedwabnika morwowego

Po dokonanej klasyfikacji można już przystąpić do wstępnej obróbki pełnowartościowych kokonów. Umieszcza się je w naczyniu z gorącą parującą wodą i obracającą się ryżową szczotką, aby wstępnie rozluźnić oprzęd. Gdy kokony ulegną rozmiękczeniu zdejmuje się z nich fryzon, a obracająca się ryżowa szczotka pozwala znaleźć końce nici.

Po znalezieniu końca jedwabiu przenosi się kokony do wanienki pod motakiem, na którym dokonuje się właściwego rozmotowania kokonów. Zależnie od tego, jakiej grubości przędzę chce się otrzymać, łączy się włókna z co najmniej z 3 – 8 a niekiedy 20 kokonów. Po przejściu przez szereg oczek motaka następuje łączenie owijających się wokół siebie włókien i ich sklejenie za pomocą rozmiękczonej serycyny oraz częściowe odwodnienie utworzonej przędzy. Wysycha ona nawinięta w motki. Tak otrzymana przędza nosi nazwę **greży** lub **jedwabiu surowego**. Greża stanowi przędzę nieskręconą i aby uodpornić ją na działania mecha-

niczne w dalszym przerobieniu należy nadać jej skręt. W zależności od sposobu skręcania otrzymuje się przędze o nazwach, **muślin, trama, organzyna, grenadyna, ondule i krepa.**

Włókna nie dające się rozmotać i odpadki z motalni i skręcalni wykorzystuje się jako surowiec do przędzenia na maszynach zbliżonych do przędzenia czesankowego wełny lub zgrzebnego odpadowego. Przędza z pierwszego systemu nosi nazwę **szap** a z drugiego **burety.**



Rozmotywanie kokonów

Aby powstał motek, trzeba uprząść od trzystu do sześciuset metrów nitki. Przeciętny motek waży około trzech kilogramów. Na jeden gram gotowej przędzy potrzeba piętnastu kokonów.

W normalnym cyklu rozwojowym poczwarka po kilkunastu dniach przeobraża się w motyla. Wydziela on 2 – 3 krople amoniakalnej cieczy rozpuszczającej serycynę a nie uszkadzającą fibroiny i rozsuwając głowę i nóżkami oprzęd, przez powstały otwór wydostaje się na zewnątrz kokonu.

Przeznaczeniem motyli jest kopulacja, zapłodnienie i złożenie jaj, by zapewnić ciągłość gatunkowi. Po wykonaniu tego zadania giną. Samice jedwabników morwowych wydzielają feromon płciowy – bombikol, który może zwabić samca nawet z odległości 10 km.



Kopulacja i...samica jedwabnika składa jajeczka

W warunkach hodowlanych otrzymywanie greny odbywa się w zakładach grenarskich i one są odpowiedzialne za jakość materiału hodowlanego. Dostarczane do zakładu kokony są selekcjonowane i tylko najlepsze okazy są wymotyłowane. Tak uzyskane motyle łączą się w pary i pozyskuje się grenę. Każda greną i motyle z pary są badane, aby zapobiec chorobom. Tylko greną z certyfikowanych zakładów jest przeznaczona do dalszej hodowli.

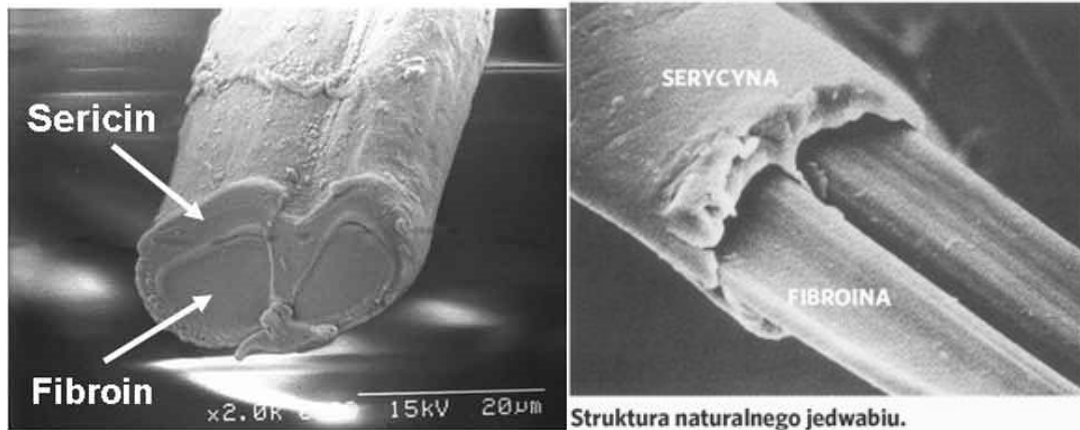
Jedwabnik morwowo został udomowiony prawdopodobnie już ok. 5500 lat temu i obecnie nie występuje w naturze. Przypuszcza się, że pochodzi z Himalajów. Tysiące lat hodowli spowodowały, że owad ten nie jest w stanie przetrwać bez opieki człowieka. Osobniki dorosłe mają zredukowane skrzydła i nie potrafią latać, są powolne, nie mają barw maskujących i nie wykazują odruchów chroniących je przed drapieżnikami.

Białawy kolor jedwabiu może być modyfikowany, jeżeli do pokarmu gąsienic w postaci sproszkowanych liści morwy białej doda się barwników fluorescencyjnych. Gruczoły przednie gąsienicy wychwytyją barwnik i zostaje on wbudowany w produkowane włókno. Powstają wtedy kokony o jaskrawych kolorach. Prace nad otrzymaniem w ten sposób barwnego jedwabiu prowadzone są w Singapurskim Institute of Materials Research and Engineering. Na razie takie włókna są wykorzystywane w inżynierii tkankowej – ułatwiają one monitorowanie stanu rusztowań wszczepionych w celu odbudowy tkanki lub kości. W przyszłości taka hodowla jedwabiu pozwoliłaby wyeliminować żmudny i pochłaniający duże ilości wody proces barwienia. Takie plany ma główna autorka Natalia C. Tansil o czym informowała w marcu 2011 roku na łamach „Advanced Materials”.

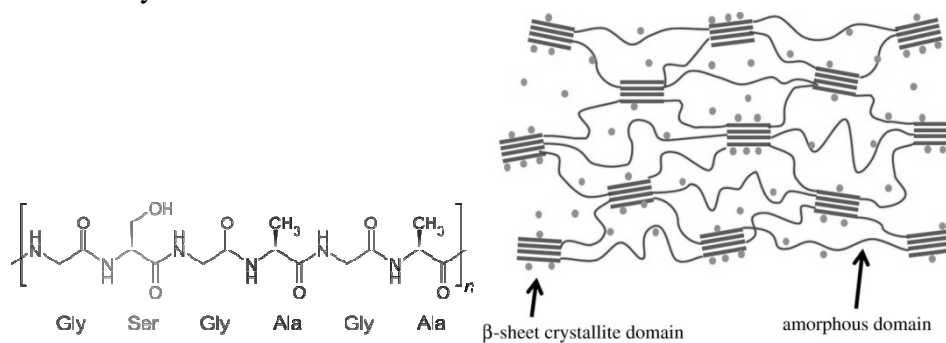
Dla wyprodukowania jedwabiu na apaszki potrzebnych jest ponad 100 jedwabników, jednego krawatu 110 jedwabników, bluzki 630 jedwabników, na jedno kimono trzeba zużyć aż 9000 kokonów.

Budowa chemiczna molekularna i nadmolekularna jedwabiu

Jedwab surowy stanowią dwie ciągłe nitki *fibroiny* otoczone sklejącą je w jedność *serycyną*. Te dwa włóknotwórcze białka stanowią praktycznie całą masę włókna, fibroina 72-80 % a serycyna 18-26 % włókna.



Włókna powstają w wyniku polikondensacji α -aminokwasów i pomimo pewnego podobieństwa różnią się istotnie pod względem budowy chemicznej. Fibroinę tworzy 18 α -aminokwasów, z dominującym udziałem glicyny, alaniny, seryny i leucyny. Reszty tych czterech aminokwasów stanowi 85-98% masy makrocząsteczki. Serycynę tworzy 16 α -aminokwasów, tych samych co fibroinę, a największy udział mają alanina, seryna i leucyna – 65% masy.



Różna też jest budowa molekularna i nadmolekularna tych protein. W fibroinie występuje regularność sekwencji około 1000 reszt aminokwasów w łańcuchu makrocząsteczki. Przekłada to się na dużą masę cząsteczkową, która wynosi średnio 150.000-200.000. Część krystaliczna fibroiny wynosi 45-65%. Serycynę natomiast tworzą makrocząsteczki o krótkim łańcuchu reszt aminokwasowych i nieregularnej ich sekwencji, a budowa jej jest całkowicie amorficzna.

Konsekwencją budowy molekularnej i nadmolekularnej są właściwości fizyczne i chemiczne fibroiny i serycyny. Serycynę daje się łatwo usunąć w trakcie obgotowywania - o właściwościach włókna jedwabnego decyduje fibroina.

Jedwab jest włóknem o dużej wytrzymałości na zrywanie, wysokiej sprężystości

i zadowalającej odporności na tarcie co daje wysoką trwałość użytkowania. Posiada zdolność absorbowania dużej ilości wody 40-45 % suchej masy włókna, przy wilgotności w stanie normalnym około 12 %. Jak każda substancja białkowa nie jest odporna na obróbkę w alkaliach, ale działanie roztworów kwasów nie wpływa destrukcyjnie. Środki utleniające powodują degradację fibroiny, a redukujące nie wywierają na nią szkodliwego wpływu. Cechuje się też całkowitą odpornością na działanie typowych rozpuszczalników organicznych. O reaktywności chemicznej jedwabiu decydują występujące w makrocząsteczce fibroiny reszty aminokwasowe o charakterze zasadowym jak i kwasowym, co sprawia, że jest ona związkami amfoterycznymi o punkcie izoelektrycznym $pH = 3,2 - 5,0$. Również te grupy decydują o możliwości barwienia i drukowania jedwabiu barwnikami prawie wszystkich grup.

Barwienie, drukowanie i malowanie jedwabiu

Do końca XIX wieku jedwab jak i inne włókna był barwiony i drukowany barwnikami naturalnymi. Dzisiaj jest barwiony wyłącznie barwnikami syntetycznymi o charakterze anionowym czyli kwasowymi, metalokompleksowymi, reaktywnymi a niekiedy bezpośrednimi. Jednak przed barwieniem należy przeprowadzić obróbkę „odklejania”. Jej celem jest usunięcie sklejającej włókna serycyny jak i innych środków naniesionych w trakcie przerobu. Prowadzi się ją dwuetapowo najpierw w kąpieli zawierającej

1-2 g/l sody amoniakalnej i
8 -10 g/l mydła marsylskiego ($pH = 10$)

w temp $94-98^{\circ}C$, przez 1-2 godzin a później w drugiej kąpieli zawierającej już mniej środków. Można też używać zamiast mydła marsylskiego syntetycznych detergentów lub prowadzić obróbkę w temp $125-130^{\circ}C$ w ciągu 30-60 minut. Stosuje się też obróbkę enzymatyczną przez 2 godziny w temp. $55^{\circ}C$ w kąpieli zawierającej np.:

2g/l Bactosolu SI Liq. conc.,
2g/l syntetycznego detergentu,
2g/l chlorku sodowego,
X g/l węgla sodowego do $pH = 9$.

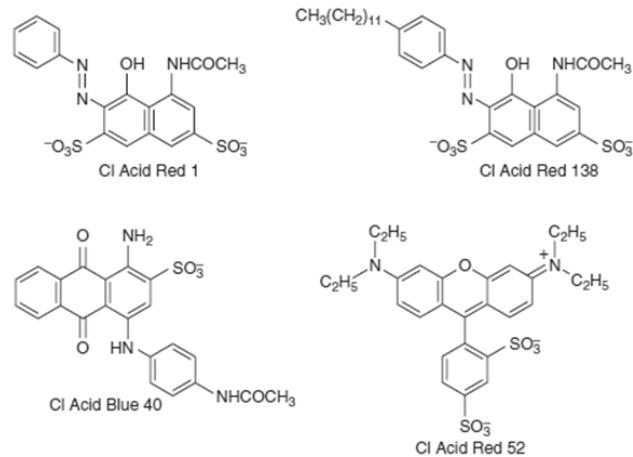
Później oczywiście następuje płukanie w ciepłej i zimnej wodzie.

Ubytek masy jaki następuje po odklejaniu może być rekompensowany w obróbce zwanej **obciążaniem** jedwabiu praktycznie dzisiaj nie stosowanej. Polegała ona na obróbce solami cyny, fosforanu sodowego i szkła wodnego lub żywicami pochodnymi N-hydroksymetylomelaminy.

Jedwab pozbawiony serycyny ma barwę lekko kremową i aby uzyskać biel stosuje się obróbkę w 3% roztworze nadtlenku wodoru o $pH 8-8,4$ uzyskiwanego od amoniaku i chlorku amonowego. Bielenie prowadzi się w temp. $70-75^{\circ}C$ przez 8-12 godzin. Do uzyskania wyso-

kiego stopnia bieli należy dodatkowo stosować rozjaśniacze optyczne.

W barwieniu jedwabiu nie ma nic szczególnego. Barwi się go podobnie jak wełnę. Najczęściej używa się do barwienia barwniki kwasowe (rzadziej metalokompleksowe) gdyż ich palety zawierają jaskrawe barwy szczególnie pięknie prezentujące się na jedwabiach z połyskiem.

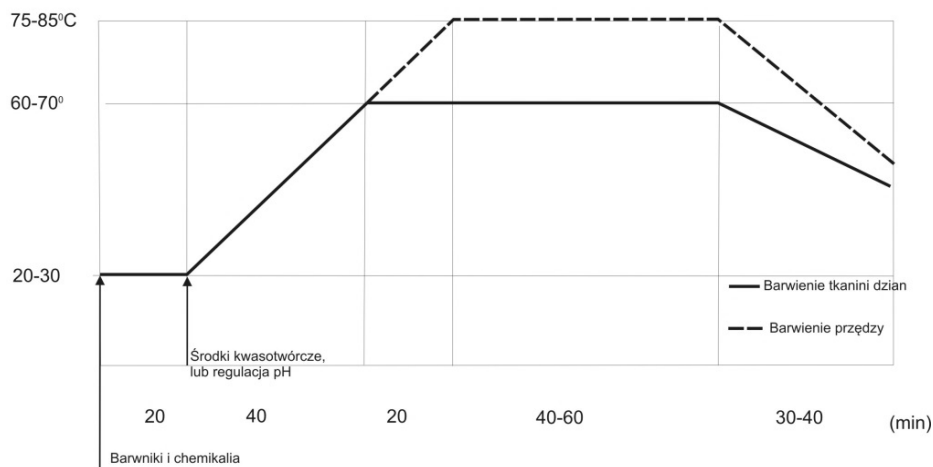


Typowe barwniki kwasowe do jedwabiu

Skład kąpieli barwiącej:

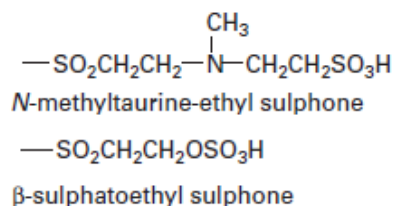
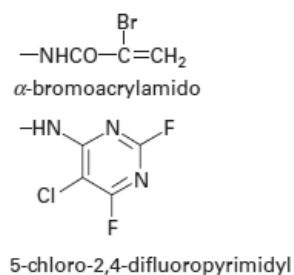
- X % -barwnik kwasowy,
- 0,5 – 3% - środek wyrównujący,
- 0,5 – 2% - środek antyzałamkowy,
- środek kwasotwórczy (pH 4 – 7) lub
- 1 – 2 g/l - octanu sodowego,
- kwas octowy do pH 4 – 7.

Proces barwienia barwnikami kwasowymi i metalokompleksowymi



Po barwieniu jak zwykle płukanie w ciepłej i zimnej wodzie.

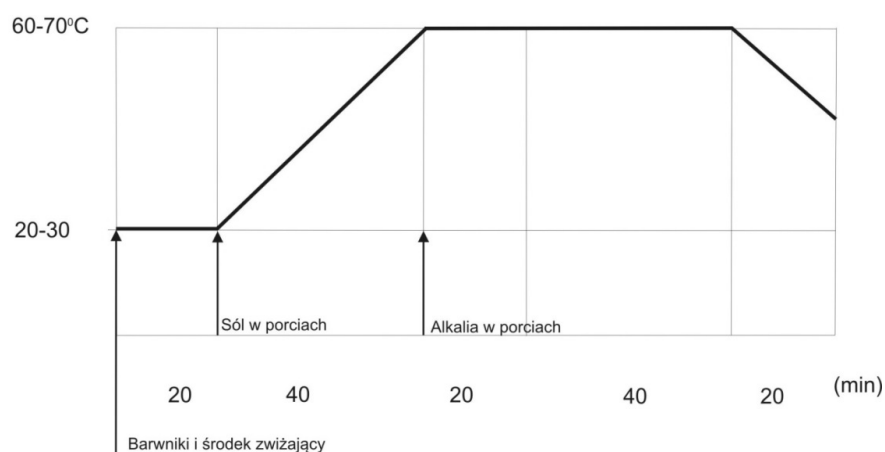
Jedwab barwi się barwnikami reaktywnymi o układach reaktywnych



według recepty:

- X% - barwnik,
- 0,5 – 1 % - środek zwilżający,
- 0,5 – 2 % - środek antyżalankowy,
- 20 –60 g/l – siarczan sodowy,
- 2 – 5 g/l – węglan sodowy.

Schemat procesu barwienia barwnikami reaktywnymi



Po barwieniu płukanie i opieranie.

Mydlenie po barwieniu prowadzimy 20-30 minut w temperaturze około 70⁰ C w kąpieli zawierającej:

- 1g/l – środek opierający po barwieniu barwnikami reaktywnymi,
- 1g/l – węglan sodowy.

a następnie płukanie w gorącej, ciepłej i zimnej wodzie.

Jedwab drukuje się podobnie najczęściej barwnikami kwasowymi, metalokompleksowymi i reaktywnymi, a czasem stosuje się druk pigmentowy. Drukuję się drukiem filmowym płaskim mechanicznym bądź ręcznym, a także maluje się ręcznie tzw. kupony czyli

3 metrowy odcinek tkaniny. Jedną z form sztuki plastycznej jest malowanie na tkaninach jedwabnych.



Jedwab: druk filmowy płaski ręczny i malowanie jedwabiu

Istotną i kłopotliwą czynnością po wydrukowaniu i wysuszeniu jest parowanie. Decyduje ono bowiem o utrwaleniu barwnika na jedwabiu. Paruje się w parownikach okresowych bowiem dokładne parowanie wymaga co najmniej 45 minut parowania w temperaturze 102-104⁰ C.

Skład 1kg pasty drukarskiej - barwniki kwasowe i metalokompleksowe:

- 5-30 g barwnika zmieszać z
- 30 – 60 g tiodwuetylenoglikolu i
- 30 – 60 g tiomocznika po czym rozpuszcza się w
- 375 – 290 g wrzącej wody. Całość zagęszcza się używając
- 500 g zagęstnika, a następnie dodaje się
- 60 g siarczanu amonowego (roztwór wodny 1:2).

Polecany zagęstnikami są guma arabska, guma brytyjska itp. produkty. Po wyparowaniu tkaninę płucze się w zimnej i ciepłej wodzie, pierze się w kąpieli zawierającej 1g/l niejonowego środka piorącego w temperaturze 40⁰ C. Kolejne płukanie w wodzie zimnej i dodatkowe płukanie w zimnej wodzie z kwasem octowym w ilości 1g/l.

Drukowanie barwnikami reaktywnymi należy prowadzić według przepisu umieszczonego w katalogach firm barwnikarskich bowiem nie ma ogólnej recepty ze względu na różne układy reaktywne w zastosowanych barwnikach. One bowiem decydują o sposobie utrwalania.

Do malowania na jedwabiu stosować można pasty takie same jak do druku lub gotowe farby akrylowe. Z reguły każda osoba malująca wyrabia sobie swoistą technikę i jej podporządkowana jest gęstość oraz sposób rozprowadzania farby i wykonanie rozpliwów na malowanej tkaninie.

Przyszłością jednak drukarstwa i malowania na tkaninie jest druk cyfrowy. Specyfika

tego druku sprawia, że można tworzyć unikatowe kompozycje o dowolnym raporcie lub bez niego i w znacznie szybszym czasie niż metodami tradycyjnymi.

Sztuka wykończenia jedwabiu powinna polegać na uwypukleniu naturalnej jędrności i blasku bez pogorszenia chwytu. Oczywiście jedwab można poddawać różnym procesom wykończeniowym. Można zmiękczać, nadawać wodoodporność i wodoszczelność, niepalność, plamoodporność itp. Niestety to nie będzie ten sam jedwab ze swoim niepowtarzalnym charakterem tak cenionym przez użytkowników, więc po co?

Najczęściej jedwab poddaje się końcowej obróbce w roztworze 2 - 4 ml/l kwasu octowego która nadaje połysk i charakterystyczny szeleszczący chwyt.

Istnieje ponad 60 rodzajów tkanin jedwabnych o najróżniejszych właściwościach. Zależą one od skrętu i grubości nici, części kokonu, z której nici zostały zdjęte, a także rodzaju przygotowania włókna oraz wybranego splotu. Poniżej charakterystyka kilku najbardziej popularnych typów:

Adamaszek – dwustronna tkanina żakardowa, zazwyczaj utrzymana w jednym kolorze.

Atlas – gładka tkanina, z jednej strony błyszcząca, z drugiej matowa.

Batyst – bardzo cienka tkanina wykonana splotem płóciennym.

Brokat – gruba tkanina przetykana błyszczącą nicią, zdobiona wypukłymi wzorami.

Krepa jedwabna – matowa tkanina z charakterystycznymi marszczeniami.

Lama – tkanina przetykana metalicznymi nićmi, wplecionymi w strukturę tylko gdzieś gdzie.

Organza – przejrzysta cienka tkanina.

Szantung – lekko połyskująca tkanina z charakterystycznymi zgrubieniami nici.

Tafta – gęsta i sztywna tkanina. Charakterystycznie szeleści.

Żorżeta – matowa tkanina o nieregularnej powierzchni wykonana z przędzy krepowej.

Warto pamiętać używając wyroby z jedwabiu aby prowadzić je według poniższych wskazań:

Pranie: Na ogół najlepiej prać jedwab chemicznie. Jeśli jednak pierze się go w wodzie, to w temperaturze około 30° C. Nie należy używać zbyt silnych detergentów. Tkaniny jedwabne są delikatne, więc nie wolno ich zgniatać, wykręcać ani suszyć w suszarce.

Prasowanie: Prasujemy w temperaturze około 130° C, na sucho lub z niewielką ilością pary, najlepiej przez płótno, przesuwając żelazko zgodnie z przebiegiem nitek w splotcie tkaniny.

Usuwanie plam: Kładziemy jedwab prawą stroną na innej suchej tkaninie, a następnie czyścimy zabrudzone miejsce, przyciskając je od lewej strony zwilżoną szmatką (jedwabiu nie należy pocierać). Po takim wstępnym czyszczeniu oddajemy poplamioną odzież do pralni chemicznej.

Przechowywanie: Jedwabną garderobę należy chronić przed wilgocią, molami i światłem. Najlepiej umieszczać ją na wieszakach pokrytych gąbką, a jeśli jakąś rzecz składamy, starajmy się robić jak najmniej zagięć.

Wyroby z jedwabiu naturalnego



Tkanina



i bluzka



Skarpety i krawaty



Apaszki

Jedwab dziś i w przyszłości

Globalna produkcja jedwabiu surowego



i w rozbiciu na poszczególne kraje.

Country	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
Bangladesh						24	26
Brazil	1177	811	770	558	614	550	560
Bulgaria	7.5	6.3	9.4	6	8.5	8.5	8
China	98620	84000	115000	104000	126000	130000	146000
Colombia	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.5
Egypt	3	3	0.3	0.7	0.7	0.7	0.82
India	18370	19690	21005	23060	23679	26480	28708
Indonesia	37	19	20	20	20	16	10
Iran	180	82	75	120	123	123	110
Japan	96	72	54	42	30	30	30
North Korea	-	-	-	300	300	300	320
South Korea	3	3	3	3	1.5	1.6	1.2
Philippines	1	1	1	1	0.89	1	1.1
Syria	0.4	0.6	0.6	0.5	0.5	0.7	0.5
Thailand	1100	665	655	655	655	680	692
Tunisia	0.08	0.04	0.12	3	3.95	4	4

Turkey	15	20	18	22	22	25	32
Uzbekistan	770.5	780	940	940	940	980	1100
Vietnam	-	-	550	500	450	475	420
Madagascar	15	16	16	16	18	18	15
Total	120396	106170	139100	129662	152846	166718	178039

Główni producenci jedwabiu surowego na świecie to: Chiny, Indie, Uzbekistan, Brazylia, Japonia, Republika Korei, Tajlandia, Wietnam, Korea DPR i Iran. Kilka innych krajów również jest zaangażowanych w produkcję kokonów i surowego jedwabiu chociaż jeszcze w niewielkich ilościach: Kenia, Botswana, Nigeria, Zambia, Zimbabwe, Bangladesz, Kolumbia, Egipt, Japonia, Nepal, Bułgaria, Turcja, Uganda, Malezja, Rumunia i Boliwia.

Głównymi konsumentami jedwabiu są: USA, Włochy, Japonia, Indie, Francja, Chiny, Wielka Brytania, Szwajcaria, Niemcy, Zjednoczone Emiraty Arabskie, Korea, Wietnam.

Mimo, że jedwab ma niewielki udział w światowym rynku tekstylnym - mniej niż 0,2 % (dokładna wartość globalna jest trudna do oszacowania, ponieważ wiarygodnych danych dotyczących gotowych wyrobów z jedwabiu brakuje z większości krajów importujących te wyroby) – w podstawową jego produkcję zaangażowanych jest 60 krajów na świecie. Choć główni producenci są w Azji (90 % produkcji morwy i prawie 100% jedwabiu nie morwowego), jedwabnictwo zostało ostatnio rozwinięte w Brazylii, Bułgarii, Egipcie i Madagaskarze.

Jedwabnictwo jest pracochłonne, ale przez to atrakcyjne bo daje zatrudnienie wielu osobom. Około 1 mln pracowników jest zatrudnionych w przemyśle jedwabniczym w Chinach. Przemysł ten daje zatrudnienie 7,9 mln ludziom w Indiach i 20.000 w rodzinnych tkalniach w Tajlandii. Chiny są największym na świecie producentem i głównym dostawcą jedwabiu na rynkach światowych. Indie są drugim największym na świecie producentem. Jedwabnictwo może pomóc w zatrzymaniu ludności na wsiach i zapobiec migracji do dużych miast oraz zabezpiecza pracę zarobkową, wymaga niewielkich inwestycji, zapewniając jednocześnie surowiec dla przemysłu tekstylnego. Jest szczególnie atrakcyjne dla krajów nieuprzemysłowionych o niskim dochodzie narodowym, co widoczne jest ze statystyk. Eksport towarów z jedwabiu z niektórych tych krajów stanowi znaczny dochód i warto mieć na uwadze, że eksport z jedwabiu z Chin przekroczył ponad 3 mld US \$.

I mała dygresja o jedwabnictwie w Uzbekistanie, która na odległość jeszcze pachnie komunistycznym podejściem do obywatela i jego pracy.

Uzbekistan jest trzecim producentem jedwabiu na świecie. Wiosną tysiące tamtejszych domów zamienia się w hodowle jedwabników. Ich karmienie staje się głównym obowiązkiem całej rodziny.

Jedwab jest dziś jednym z uzbeckich skarbów narodowych, równie rozpoznawalnym jak niebieskie mozaiki meczetów Samarkandy i Buchary. Tamtejsze tkaniny jedwabne, zwane

popularnie "atłasem", tradycyjnie przeznaczone były do szycia luźnych sukien noszonych przez kobiety z całej Azji Środkowej. Od kiedy jednak zagościły w kolekcjach kilku światowej sławy projektantów mody, stały się obiektem pożądania zachodnich elegantek, uwiedzionych ich żywymi kolorami i psychodelicznymi wzorami. Na francuskich czy włoskich salonach do dobrego tonu należy posiadanie apaszki z "atlasu".

Tak jak tysiące lat temu, głównym ośrodkiem produkcji jedwabiu jest dziś położona na wschodzie Uzbekistanu Dolina Fergańska. Również metody niewiele się zmieniły od tych stosowanych w czasach jedwabnego szlaku. I choć to państwo czerpie główne zyski z jedwabnego biznesu, nici wytwarzane są chałupniczo, znaczna część cyklu produkcyjnego odbywa się w prywatnych domach.

Jak dokładnie to wygląda opisali na stronach Radia Wolna Europa dwaj współpracownicy Radia z Uzbekistanu: Farangis Nadzibullah i Sadriddin Aszurow.

Kiedy w Ferganie nastaje wiosna, miejscowe władze rozdają mieszkańcom małe pudełeczka, w których znajduje się po 30-40 gramów larw jedwabników. Od tego momentu życie każdej rodziny, która dostała larwy, na dwa miesiące całkowicie podporządkowuje się ich karmieniu. W takim ważącym 40 gramów pudełku może być nawet kilka tysięcy larw, które jedzą na potęgę. W ciągu dwóch miesięcy każda z nich robi się 70 razy większa niż na początku. Jak zwierzyła się autorom tekstu mieszkanka regionu, Sulhija Azizowa, w jej domu larwy zajmują 3 pokoje na 4, jakie są w całym domu. Karmić trzeba je z zegarkiem w rękę. "Wystarczy że spóźnisz się o 45 minut z podaniem odpowiedniej porcji liści morwowych - to właśnie jest jedyne pożywienie jedwabników - a larwy zaczynają umierać" - mówiła Azizowa. Duże larwy hodowane w jednym domu potrafią zjadać blisko trzysta kilogramów morwowych liści dziennie. Na dodatek nie znoszą brudu i codziennie trzeba im wymieniać posłanie i usuwać odchody. W rezultacie karmieniem larw, sprzątaniami po nich i zbieraniem gałęzi morwowych zajmują się wszyscy domownicy, od najmłodszych dzieci, po starców.

Kiedy larwy osiągną właściwą wagę są sprzedawane do państwowych punktów skupu. Hodowcy dostają po 2 dolary za kilogram kokonów. Jak twierdzi Azizowa sprzedaż dojrzałych larw to nie koniec. Jedwabniki zostawiają po sobie okropny zapach w całym domu, którego udaje się pozbyć dopiero po wielokrotnym sprzątaniami i długotrwałym wietrzeniu. Dopiero wtedy rodzina może na powrót wprowadzić się do pomieszczeń, gdzie mieszkały larwy.

Przyjęcie do siebie larw to właściwie obowiązek Uzbeków z Fergany. Rolnicy, którzy by tego odmówili, nie mają prawa do dzierżawy ziemi (ta w Uzbekistanie należy do państwa). Od każdego hektara trzeba państwu dostarczyć 4 kilogramy kokonów. Większość z nich, w takim stanie surowym, Uzbekistan eksportuje dalej: na Zachód, do Korei Południowej i Chin. Odbiorcy płacą nawet do 30 dolarów za kilogram.

Tylko niewielka część kokonów obrabiana jest na miejscu. W należących do państwa zakładach kokony (z żywymi larwami w środku) wrzuca się do wrzółka a następnie odwija z nich jedwabną nić. To z niej tkane są słynne uzbeckie "atłasy".

Przyszłość jedwabiu w dwudziestym pierwszym wieku jest jasna. Choć konsumpcja pomimo wysokiej ceny prawdopodobnie wzrośnie, to się okaże, czy produkcja jedwabiu będzie nadążać za rosnącym popytem. W Japonii jest najwyższy przyrost konsumentów jedwabiu, a wzrost standardu życia w Chinach równoznaczny jest ze wzrostem popytu na jedwab. Prawie 85 % wzrostu indyjskiej produkcji jedwabiu jest zużywana w kraju, który obecnie importuje więcej niż 5000 MT co roku, aby zaspokoić niedobór surowca. Moda na ekologiczność decyduje również o zwiększeniu popytu na jedwabie w Europie i USA.

Barwione i drukowane jedwabie będą nadal fascynować współczesnych konsumentów ale pozostaną produktem niszowym. Być może ulegnie to zmianie gdyż Eco-friendly odzież staje się już nie kaprysem, ale trwałym światowym trendem, świadomym stylem. W konkurencji, coraz więcej konsumentów zacznie preferować materiały jedwabne, które są najbardziej przyjazne dla człowieka (nie podrażnia skóry i jest przyjemny w dotyku, a dodatkowo chroni przed promieniowaniem UV, pochłania wilgoć, ale łatwo ją oddaje, jest tylko nieco mniej ciepłochronny niż wełna, nie elektryzuje się i jest po prostu śliczny).

Choć największymi producentami jedwabiu są Chiny i Indie, jednak prym w projektowaniu odzieży jedwabnej w dalszym ciągu wiodą francuscy i włoscy kreatorzy mody. Wytwórcy konfekcji mogą dziś wprawdzie dowoli przebierać w mnóstwie niedrogich tkanin syntetycznych, imitujących jedwab, ale prawdziwego jedwabiu nie da się niczym zastąpić (*Inspiracją do badań nad stworzeniem „sztucznych włókien” był jedwab i włókna, które chciano otrzymać miały go zastąpić. Wytworzono najpierw jedwab kolodionowy, później jedwab wiskozowy, jedwab octanowy, nylon i inne włókna*). „Mimo postępu technologicznego nie udało się wytworzyć wiernej imitacji jedwabiu” - twierdzi kustosz japońskiego Muzeum Jedwabiu w Jokohamie. „Wiemy o nim wszystko - począwszy od składu chemicznego po strukturę. Lecz wciąż nie potrafimy go zsyntetyzować. Nazywam to sekretem jedwabiu”.

Tradycyjnie, jedwab był wyłącznie przeznaczony produkcji tkanin. Jednak nowe podejście do zastosowań rozszerzyło obszary jego wykorzystania; do żywności, kosmetyków, farmaceutyków, biomateriałów, biomedycyny i bioinżynierii, produkcji samochodowej, budownictwa, sztuki i rzemiosła. "Inteligentna" odzież i innowacyjne ubrania oferują dodatkowe możliwości w technologii jedwabiu i projektowaniu. Innowacyjne tkaniny wzbogacone doświadczeniami zmysłowymi innymi niż wizualne są już na horyzoncie. Jedwab zrewolucjonizuje świat być może już w najbliższych dziesięcioleciach w wyniku badań nad i późniejszym rozwojem produkcji pachnącego, chłodzącego i odstraszającego komary jedwabiu.

Jak wygląda jedwabnictwo w Polsce? Jeden zakład produkcyjny oparty o import tkanin i przędzy z Chin w Milanówku oraz mały zespół fanatyków jedwabiu z Instytutu Włókien Naturalnych i Roślin Zielarskich z Poznania. Może to niewiele, ale jak zapoznamy się z historią twórców zakładów z Jedwabniczych z Milanówka rodziną Witaczków to wszystko jest możliwe (zainteresowanych odsyłam do artykułu Pani Beaty Witaczek-Nehring córki twórcy „Milanówka” Henryka Witaczka) o znamienym tytule **„GDZIE JEST MORWA TAM JEDWABNICTWO BYĆ MOŻE”**.

Zakończyć chcę zdaniem naszego noblisty Henryka Sienkiewicza, które może ponownie stanie się drogowskazem (być może) odradzającego się jedwabnictwa:

Kto sadzi jedno drzewo morwowe, ten rzuca garść złota do krajowego skarbu.

Literatura:

- Tadeusz Żyliński: Nauka o włóknie. Warszawa, WPL 1958
- Grzegorz W. Urbańczyk: Nauka o włóknie. Warszawa, WNT 1985
- Józef Mielicki : Zarys chemicznej obróbki wyrobów włókienniczych. Warszawa, WNT 1991
- Janina Kamińska, Irena Turnau red.: Zarys historii włókiennictwa na ziemiach polskich do końca XVIII wieku. Wrocław, Ossolineum 1966
- A. Kajdańska, E. Kajdański: Jedwab. Szlakami dżonek i karawan. Warszawa, Książka i Wiedza 2007
- Helmut Uhling: Jedwabny Szlak. Warszawa, PIW 1966
- C.P. Fitzgerald: Chiny Zarys historii kultury. Warszawa, PIW 1974
- Marcel Granet: Cywilizacja chińska. Warszawa PIW 1995
- Witold Rodziński: Historia Chin. Wrocław, Ossolineum 1974
- K. Golański: Poradnik chowu jedwabników. Warszawa, PWRiL 1957
- Robert R. Frank: Silk, Mohair, Cashmere and Other Luxury Fibres. Cambridge England, Woodhead Publishing Ltd. 2001
- K.M. Babu: Silk. Processing, Properties and Applications. Cambridge England, Woodhead Publishing Ltd 2013
- Tetsuo Asakura, Thomas Miller (eds.): Biotechnology of Silk. Springer 2014
- Arindam Basu: Advances in Silk Science and Technology. Cambridge England, Woodhead Publishing Ltd 2015
- Beata Witaczek-Nehring: Gdzie jest morwa tam jedwabnictwo być może. I inne materiały zamieszczone w internecie.

Polimery biodegradowalne – poszukiwanie nowych zastosowań

Biodegradable polymers – the search for new applications

Jadwiga Sójka-Ledakowicz

Marta Łatwińska

Marcin Kudzin

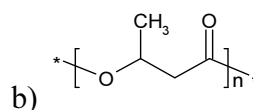
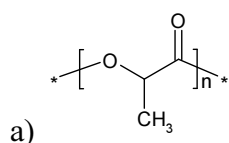
Instytut Włókiennictwa

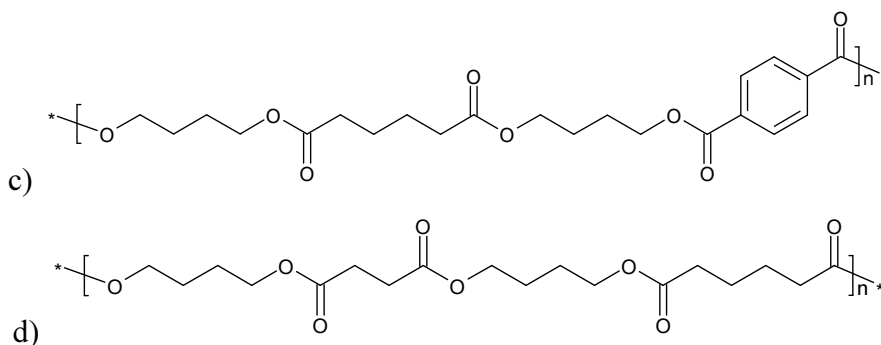
Abstract

Poly(lactic acid) (PLA) is the most important and the most frequently used biodegradable polymer. Polyhydroxyalkanoates (PHA), with the main representative poly(3-hydroxybutyrate) (P(3HB)), are the relatively new and very interesting (because of bacterial origin) group of biodegradable polymers. Polymeric melt-blown nonwovens are produced and analysed in the Textile Research Institute. They are made from polypropylene (PP) and recently also from biodegradable polymers – first of all PLA and P(3HB). It was stated, that PLA nonwovens demonstrate very good properties (comparable with those of PP nonwovens). 15 wt. % P(3HB) addition deteriorates of properties but accelerates of degradation in neutral medium of PLA nonwovens.

Polimery biodegradowalne można klasyfikować w różny sposób, biorąc pod uwagę takie kryteria, jak: metoda otrzymywania, budowa chemiczna, pochodzenie surowców (ze źródeł odnawialnych bądź nieodnawialnych). S. Doppalapudi *i in.* proponują następujący podział polimerów biodegradowalnych ze względu na sposób otrzymywania [1]:

1. Polimery naturalne – występujące naturalnie w przyrodzie, np.: skrobia, celuloza, chitozan, białka;
2. Polimery syntetyczne – otrzymywane na drodze syntezy chemicznej, np.: poli(kwas mlekowy) (PLA), poli(tlenek etylenu) (PEG), poli(adypinian-*co*-tereftalan butylenu) (PBAT), poli(bursztynian-*co*-adypinian butylenu) (PBSA) (Rys. 1a,c,d);
3. Polimery mikrobiologiczne – otrzymywane na drodze syntezy z wykorzystaniem bakterii, np.: polihydroksyalkaniany (PHA) (Rys. 1b).





Rys. 1. Wzory strukturalne a) PLA, b) P(3HB) – najpopularniejszego przedstawiciela PHA, c) PBAT, d) PBSA

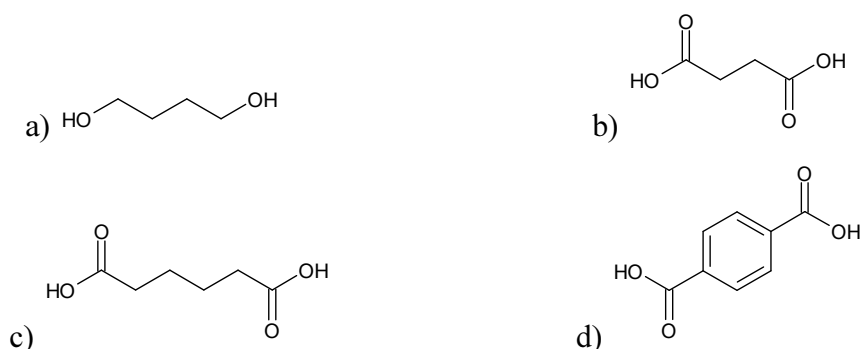
Biodegradowalność polimerów oznacza, że ulegają one rozkładowi na skutek działania organizmów żywych, szczególnie bakterii, grzybów i glonów [2]. Biodegradacja może mieć miejsce przy udziale tlenu (warunki aerobowe) – wtedy jej produktami są dwutlenek węgla, woda i pewna ilość biomasy. Jeżeli biodegradacja zachodzi bez udziału tlenu (warunki anaerobowe) dodatkowo powstaje metan [3]. W procesie biodegradacji wyróżniamy dwa etapy: depolimeryzację (rozkład chemiczny materiału polimerowego na mniejsze fragmenty, który odbywa się poza organizmami żywymi) i mineralizację (rozkład fragmentów materiału polimerowego, przebiegający w komórkach organizmów żywych, na proste związki typu dwutlenek węgla i woda) [4-5].

Wśród polimerów biodegradowalnych bezsprzecznie najważniejszym i najszerzej wykorzystywanym jest poli(kwas mlekowy) (PLA) (Rys. 1a). Szerokie wykorzystanie PLA wynika z jego dostępności, niezbyt wygórowanej ceny, dobrych właściwości mechanicznych podobnych do poli(tereftalanu etylenu) (PET) i polistyrenu (PS) oraz z łatwości przetwarzania różnymi technikami (w porównaniu z innymi polimerami biodegradowalnymi) [3,6]. PLA znalazł zastosowanie przede wszystkim w medycynie [6-8], ale również wykorzystuje się go do produkcji różnego rodzaju opakowań mających kontakt z żywnością [6,8] czy materiałów tekstylnych [6]. Z PLA wykonuje się folie [6,8], włókna wytwarzane poprzez przedzenie suche, mokre i w stopie, a także elektroprzędzenie [6-7,9], włókniny *melt-blown* [6,10-11] i *spun-bonded* [5,12-13], przedmioty wykonane poprzez formowanie wtryskowe [6,8], kleje [6-7] i inne.

Stosunkowo niedawno odkrytą i interesującą grupę polimerów biodegradowalnych stanowią polihydroksyalkaniany (PHA). Są to polimery termoplastyczne, wytwarzane w ko-

mórkach bakterii lub roślin [14-15]. Najbardziej znanym i jednocześnie pierwszym odkrytym PHA jest poli[(R)-3-hydroksybutanian] [P(3HB)] (Rys. 1b). PHA dzieli się na dwie główne grupy: scl-PHA (*short chain length*) i mcl-PHA (*medium chain length*). Do pierwszej grupy należą PHA powstałe z hydroksykwasów o krótkim łańcuchu węglowym (zawierającym od 3 do 5 atomów węgla), natomiast do drugiej – PHA zbudowane z hydroksykwasów o łańcuchu węglowym średniej długości (od 6 do 14 atomów węgla) [14]. Z powodu niskiej odporności termicznej, termicznie wąskiego obszaru przetwórstwa i powolnej krystalizacji, PHA nie są łatwe w przetwórstwie termicznym. Jednak dzięki biodegradowalności, biokompatybilności i pochodzeniu ze źródeł odnawialnych znalazły już zastosowanie – przede wszystkim w wytwarzaniu środków medycznych [16-18], ale także w produkcji środków higienicznych [19-20], opakowań do przechowywania żywności [21-22] i innych.

Kolejną grupę polimerów biodegradowalnych stanowią poliestry i kopoliestry alifatyczno-alifatyczne oraz alifatyczno-aromatyczne, syntezowane z butano-1,4-diolu (Rys. 2a) oraz kwasów: bursztynowego (Rys. 2b), adypinowego (Rys. 2c) i tereftalowego (Rys. 2d). Popularnymi polimerami z tej grupy są kopoliestry poli(adypinian-*co*-tereftalan butylenu) (PBAT) oraz poli(bursztynian-*co*-adypinian butylenu) (PBSA) (Rys. 1c,d). Znane i wykorzystywane są również inne polimery syntezowane z butano-1,4-diolu i kwasów dikarboksylowych, np. otrzymany przed PBSA poli(bursztynian butylenu) (PBS) [23]. Właściwości fizyko mechaniczne kopoliestrów PBAT i PBSA są porównywalne do popularnych poliolefin typu polietylenu o niskiej gęstości (LDPE) [24-25]. Oprócz tego kopoliestry PBAT i PBSA stosunkowo łatwo poddają się przetwórstwu termicznemu, co spowodowało, że można je zastosować do otrzymywania biodegradowalnych włókien, opakowań, folii i innych [26-28].



Rys 2. Wzory strukturalne a) butano-1,4-diolu, b) kwasu bursztynowego, c) kwasu adypinowego, d) kwasu tereftalowego

W Instytucie Włókiennictwa od wielu lat wytwarza się i bada włókniny polimerowe otrzymane techniką *melt-blown*. Przez dłuższy okres czasu surowcem do otrzymywania

włóknin był polipropylen (PP), obecnie prowadzi się prace z wykorzystaniem polimerów biodegradowalnych – przede wszystkim P(3HB) i PLA. Technika *melt-blown* jest to zintegrowana technologia, która łączy proces formowania włókien i włókniny. Polega ona na rozdmuchiowaniu stopionego polimeru wychodzącego z głowicy wylączarki przez wielootworową dyszę strumieniem gorącego sprężonego powietrza. Powstające w ten sposób włókna na urządzeniu odbierającym tworzą włókninę. Wielką zaletą techniki *melt-blown* jest możliwość uzyskania bardzo cienkich włókien – nawet poniżej 500 nm [29]. Dzięki cienkim włóknom, włókniny *melt-blown*, w porównaniu z włókninami otrzymanymi np. techniką *spun-bonded*, są bardziej miękkie, charakteryzują się większą porowatością i lepszymi właściwościami absorpcyjnymi [29]. Z tego powodu, włókniny te znalazły zastosowanie jako filtry, maseczki ochronne, materiały barierowe, sorbenty o dużej pojemności, odzież ochronna i izolacyjna, produkty higieniczne (pieluchy, podpaski), itp. [29].

W ramach kilkuletnich prac badawczych otrzymano techniką *melt-blown* włókniny z P(3HB) i stwierdzono, że polimer ten można przetwarzać w bardzo wąskim zakresie temperatur [30]. Za każdym razem powstającym włókninom towarzyszyły grudki zdegradowanego P(3HB) i żadna zmiana warunków przetwórstwa nie spowodowała ich zniknięcia. Otrzymane włókniny zbadano pod kątem parametrów fizykomechanicznych oraz zbadano ich podatność na degradację hydrolityczną i biodegradację. Stwierdzono, że włókniny z P(3HB), w porównaniu z popularnymi włókninami polipropylenowymi, wykazują kilkakrotnie większą średnią średnicę włókien elementarnych i większą masę powierzchniową, a także większą przepuszczalność powietrza. Mimo większej wartości średniej średnicy włókien elementarnych, włókniny z P(3HB) są około 7 razy bardziej podatne na zerwanie, a wydłużenie przy maksymalnej sile jest ponad 50 razy mniejsze niż dla włókien z PP. Mała wytrzymałość na rozciąganie włókien z P(3HB) spowodowana jest dużym stopniem krystaliczności P(3HB) i wynikającą z niego twardością, sztywnością i kruchością [31]. Podczas badania degradacji hydrolitycznej okazało się, że włókniny z P(3HB) są bardziej podatne na hydrolizę w środowisku zasadowym niż w środowisku obojętnym. Analiza ubytku masy związanego z degradacją w bioreaktorach prowadziła do wniosku, że włókniny z P(3HB) szybciej ulegają biodegradacji w warunkach anaerobowych (typowych dla wysypisk śmieci) niż w aerobowych [30].

Technikę *melt-blown* zastosowano do otrzymania włókien z PLA oraz włókniny kompozytowej PLA/P(3HB) o zawartość P(3HB) 15% mas. [32]. W przypadku wytwarzania włókniny kompozytowej zastosowano temperatury przetwórstwa optymalne dla PLA, które są dużo wyższe (o około 80 °C) niż optymalne dla P(3HB). Otrzymana włóknina kompozytowa charakteryzowała się dobrymi właściwościami, co wskazuje, że łatwiej jest przetwarzać

P(3HB) w mieszaninie polimerów i nawet w wysokich temperaturach, niż gdy występuje samodzielnie i w temperaturach dla niego optymalnych. Dla otrzymanych włókien z PLA i włókniny kompozytowej PLA/P(3HB) zbadano najważniejsze parametry fizykomechaniczne i podatność na degradację hydrolityczną. O ile parametry fizykomechaniczne włókien z PLA okazały się porównywalne z parametrami fizykomechanicznymi włókien polipropylenowych, to 15% mas. dodatek P(3HB) generalnie pogorszył te parametry. Średnia średnica włókien elementarnych włókniny kompozytowej PLA/P(3HB) była w stosunku do włókien z PLA większa o 30%, a przepuszczalność powietrza wzrosła o ponad 40%. Poza tym włóknina kompozytowa okazała się bardziej podatna na rozerwanie, co wynika z obecności sztywnego i kruchego P(3HB). Z drugiej jednak strony włóknina PLA/P(3HB) szybciej hydrolizowała w środowisku obojętnym – po 12 tygodniach hydrolizy ubytek masy tej włókniny był o około 30% większy niż w przypadku włókien z czystego PLA [32].

Prace badawcze prowadzone w Instytucie Włókiennictwa nad wykorzystaniem polimerów biodegradowalnych do otrzymywania włókien techniką *melt-blown* potwierdzają, że warto zajmować się tą tematyką. Szczególnie dobre wyniki uzyskane dla PLA zachęcają do nowych rozwiązań, m. in. w ostatnim czasie otrzymywane są włókniny kompozytowe z biodegradowalnego PLA i niebiodegradowalnego PP. Tego typu materiały charakteryzują się podatnością na biorozkład, a ich cena jest niższa niż materiałów z czystych polimerów biodegradowalnych. Zastąpienie lub częściowe zastąpienie tradycyjnych tworzyw sztucznych przez polimery biodegradowalne jest szczególnie wskazane w przypadku wyrobów o krótkim okresie użytkowania (większość zastosowań dla włókien *melt-blown* to tego typu materiały) i wyrobów do zastosowań medycznych.

Literatura:

- [1] S. Doppalapudi, A. Jain, W. Khan, A. J. Domb, *Biodegradable polymers – an overview*, Polym. Adv. Technol., 25, **2014**, 427.
- [2] D. Raghavan, *Characterization of biodegradable plastics*, Polym. Plast. Technol. Eng., 34, **1995**, 41.
- [3] G. E. Luckachan, C. K. S. Pillai, *Biodegradable polymers – A review on recent trends and emerging perspectives*, J. Polym. Environ., 19, **2011**, 637.
- [4] R. Chandra, R. Rustgi, *Biodegradable polymers*, Prog. Polym. Sci., 23, **1998**, 1273.
- [5] S. Grima, V. B. Maurel, P. Feuilloley, F. Silvestre, *Aerobic biodegradation of polymers in solid-state conditions: a review of environmental and physicochemical parameter*

- settings in laboratory simulations*, J. Polym. Environ., **8**, **2000**, 183.
- [6] R. Auras, L.-T. Lim, S. E. M. Selke, H. Tsuji, *Poly(lactic acid): synthesis, structures, properties, processing and applications*, John Willey & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2010**.
- [7] B. Gupta, N. Revagade, J. Hilborn, *Poly(lactic acid) fiber: an overview*, Prog. Polym. Sci., **32**, **2007**, 455.
- [8] D. Garlotta, *A literature review of poly(lactic acid)*, J. Polym. Environ., **9**, **2001**, 63.
- [9] X. Zong, K. Kim, D. Fang, S. Ran, B. S. Hsiao, B. Chu, *Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes*, Polymer, **43**, **2002**, 4403.
- [10] P. Wcisło, J. Kałużka, B. Pęczkowska, *Polimery biodegradowalne w technologii pneumatycznej*, Przegląd Włókienniczy, **1**, **2006**, 28.
- [11] A. He, J. H. Wang, *Biodegradable polylactic acid for use in nonwoven webs*, US 0311937 A1, **2009**.
- [12] M. G. Reichmann, M. Aroch, J. F. Jordan, P. M. Kobylivker, R. J. McClellan Jr., A. L. McCormack, P. R. R. Wallajapet, V. A. Topolkaev, D. Y. Lee, S. R. Stopper, *High strength nonwoven web from a biodegradable aliphatic polyester*, US 7994078 B2, **2011**.
- [13] P. Ehret, K. Lahteenkorva, *Nonwoven/film biodegradable composite structure*, US 5783504 A, **1998**.
- [14] K. Sudesh, H. Abe, Y. Doi, *Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: biological polyesters*, Prog. Polym. Sci., **25**, **2000**, 1503.
- [15] K. Bohmert, I. Balbo, A. Steinbüchel, G. Tischendorf, L. Willmitzer, *Constitutive expression of the β -ketothiolase gene in transgenic plants. A major obstacle for obtaining polyhydroxybutyrate-producing plants*, Plant Physiol., **128**, **2002**, 1282.
- [16] S. F. Williams, D. P. Martin, F. A. Skarly, *Medical devices and applications of polyhydroxyalkanoate polymers*, US 6838493 B2, **2005**.
- [17] K. Ho, S. F. Williams, S. Rizk, D. P. Martin, *Medical devices containing melt-blown non-wovens of poly-R-hydroxybutyrate and copolymers*, WO 085823 A1, **2009**.
- [18] T. H. Ying, D. Ishii, A. Mahara, S. Murakami, T. Yamaoka, K. Sudesh, R. Samian, M. Fujita, M. Maeda, T. Iwata, *Scaffolds from electrospun polyhydroxyalkanoate copolymers: Fabrication, characterization, bioabsorption and tissue response*, Biomaterials, **29**, **2008**, 1307.
- [19] I. Noda, *Nonwoven materials comprising biodegradable copolymers*, US 5685756 A, **1997**.
- [20] I. Noda, *Fibers, nonwoven fabrics and absorbent articles comprising a biodegradable polyhydroxyalkanoate comprising 3-hydroxybutyrate and 3-hydroxyhexanoate*, US 6143947 A, **2000**.
- [21] I. Noda, *Plastic articles comprising biodegradable PHA copolymers*, EP 1140231 B1, **2006**.

- [22] D. Z. Bucci, L. B. B. Tavares, I. Sell, *PHB packaging for the storage of food products*, Polym. Test., 24, **2005**, 564.
- [23] Y. Ikada, H. Tsuji, *Biodegradable polyesters for medical and ecological applications*, Macromol. Rapid Commun., 21, **2000**, 117.
- [24] S. Mohanty, S. K. Nayak, *Biodegradable nanocomposites of poly(butylenes adipate-co-terephthalate) (PBAT) and organically modified layered silicates*, J Polym. Environ., 20, **2012**, 195.
- [25] J. Xu, B. H. Guo, *Poly(butylene succinate) and its copolymers: research, development and industrialization*, Biotechnol. J., 5, **2010**, 1149.
- [26] J. A. Ratto, P. J. Stenhouse, M. Auerbach, J. Mitchell, R. Farrell, *Processing, performance and biodegradability of a thermoplastic aliphatic polyester/starch system*, Polymer, 40, **1999**, 6777.
- [27] J. H. Wang, A. He, *Biodegradable aliphatic-aromatic copolyester for use in nonwoven webs*, US 0291607 A1, **2009**.
- [28] T. Kijchavengkul, R. Auras, M. Rubino, E. Alvarado, J. R. C. Montero, J. M. Rosales, *Atmospheric and soil degradation of aliphatic-aromatic polyester films*, Polym. Degrad. Stab., 95, **2010**, 99.
- [29] D. Das, A. K. Pradhan, R. Chattopadhyay, S. N. Singh, *Composite nonwovens*, Textil. Progr., 44, **2012**, 1.
- [30] J. Sójka-Ledakowicz, M. Łatwińska, M. Kudzin, A. Klepacz-Smółka, *A study on obtaining nonwovens using polyhydroxyalkanoates and the melt-blown technique*, e-Polymers, 14, **2014**, 373.
- [31] W. J. Orts, G. A. R. Nobes, J. Kawada, S. Nguyen, G. Yu, F. Ravenelle, *Poly(hydroxyalkanoates): Biorefinery polymers with a whole range of applications. The work of Robert H. Marchessault*, Can. J. Chem., 86, **2008**, 628.
- [32] M. Łatwińska, J. Sójka-Ledakowicz, M. Kudzin, *Influence of poly(3-hydroxybutyrate) addition on the properties of poly(lactic acid) nonwoven obtained by the melt-blown technique*, Polimery, 60, **2015**, 486.

Zastosowanie polialkiloguanidyn w procesach wykończalniczych jako środków retencyjnych o właściwościach biobójczych

Kazimierz Blus

Instytut Technologii Polimerów i Barwników, Politechnika Łódzka

Summary

In modern chemical finishing of textiles were used substances or composition of substances doing the lot of function on textile articles. In this study cotton knitted fabric were dyed reactive dyes. Next polyalkyleguanidines: polyhexamethyleneguanidine, polyhexamethylenebiguanidine, polyoctamethyleneguaninidine and polyoctamethylenebiguanidine were applied on dyed cotton. The fabrics had excellent wet fastness and good antimicrobial properties against bacteria and fungi.

Streszczenie

W nowoczesnych technologiach wykończeniowych, z korzyścią dla konsumenta, stosuje się substancje lub kompozycje substancji spełniające szereg funkcji na wyrobach włókienniczych. W ramach przeprowadzonych badań wybarwiono wyroby bawełniane barwnikami reaktywnymi i utrwalono związkami o właściwościach biobójczych, pochodnymi polialkiloguanidyn tj. poliheksametylenoguanidyną (PHMG), poliheksametylenobiguanidyną (PHMB), polioktametylenoguanidyną (POMG) i polioktametylenobiguanidyną (POBM). Wybarwione wyroby bawełniane charakteryzowały się bardzo dobrymi odpornościami na działanie czynników mokrych (pranie, woda, pot) oraz posiadały właściwości biobójcze wobec bakterii i grzybów.

Wstęp

Mikroorganizmy, bakterie i grzyby powszechnie występują w naszym otoczeniu: na skórze człowieka, ubraniach, pościeli, meblach itp. Grzyby uszkadzają, odbarwiają i plamią wyroby włókiennicze, jednocześnie będąc pożywką dla mikroorganizmów. Bakterie wywołują nieprzyjemny zapach, nadając wyrobom włókienniczemu uczucie śliskości i mulistości [1]. Bakterie w sprzyjających dla nich warunkach temp. 36-40° C, pH 5-9, bardzo szybko się namnażają. Podwojenie ilości bakterii następuje po czasie 20-30 minut. Z jednej komórki bakterii po 7 godzinach może powstać ponad 1 milion bakterii. Jednocześnie bakterie mogą ulegać różnym modyfikacjom genetycznym i chemicznym. Ze względu na sposób oddziaływania na organizmy żywe, czy środowisko naturalne można je podzielić na [2]: symbiotyczne – wspomagające organizm, komensalne – obojętne dla zdrowia organizmu i chorobotwórcze.

Poza korzystnym działaniem bakterie są odpowiedzialne za wiele poważnych chorób. Zbyt duża ich liczebność może zakłócić prawidłowe funkcjonowanie organizmu, wywołując różnorodne infekcje, czy też alergie oraz także niekorzystnie oddziaływać z wyrobami włókienniczymi, będącymi w kontakcie ze skórą [3].

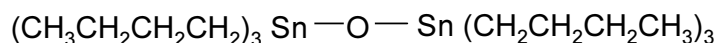
W środowisku naturalnym drobnoustroje posiadają zdolność do adsorpcji na granicy faz, tworząc skupiska przylegające do ciał stałych, jak i do powierzchni komórek innych organizmów [4]. Na powierzchniach wyrobów włókienniczych tworzy się trójwymiarowa struktura zbudowana z kompleksu wielu gatunków bakterii, glonów, grzybów oraz pierwotniaków. Utworzona trójwymiarowa struktura zbudowana jest tylko w około 15 % objętości z agregatów komórek drobnoustrojów, zaś w 85 % z substancji wydzielanej przez nie [5, 6] tworząc na wyrobie biofilm. W biofilmie występuje zróżnicowanie na sfery komórek intensywnie rozwijających się, komórek martwych oraz komórek będących w stanie anabiozy. Biofilm umożliwia bakteriom łatwiejszy dostęp do składników odżywczych. Stanowi istotną barierę ochrony komórki bakteryjnej przed czynnikami zewnętrznymi, działaniem środków antybakteryjnych oraz antybiotyków, a także chroni ją przed mechanizmami obronnymi gospodarza, tworząc optymalnie zorganizowane dynamiczne środowisko dla komórek w nich występujących [7]. W biofilmie występuje zróżnicowanie na strefy komórek intensywnie rozwijających się, komórek martwych oraz komórek będących w stanie anabiozy. Biofilm zbudowany jest z licznych mikrokolonii poprzedzielanych siecią otwartych kanałów, co powoduje, że krążąca w kanalikach ciecz opływa je, dostarczając niezbędnych substancji odżywczych, tlenu oraz pozwalając na usuwanie zbędnych produktów przemiany bakterii [8]. Ze względu na warstwową budowę, w biofilmie mogą występować zróżnicowane warunki środowiskowe, co wywołuje różnorodne konsekwencje. Pomimo jednakowej budowy genetycznej, jedna komórka bakteryjna może wyglądać, jak i zachowywać się, inaczej niż druga [9]. Dodatkowo, zróżnicowane środowisko pozwala na życie wielu gatunków drobnoustrojów obok siebie, umożliwiając bakteriom jednego gatunku żywienie się zbędnymi metabolitami bakterii innego gatunku, co jest dla nich niezmiernie korzystne dla rozwoju biofilmu [10].

Problemy związane z tworzeniem się błon biologicznych występują w placówkach służby zdrowia, zakładach produkcyjnych i przetwarzających żywność, ośrodkach zbiorowego przebywania: szpitalach, kościołach, akademikach, garnizonach itp.

W celu poprawy odporności materiałów na działanie szkodliwych mikroorganizmów poszukuje się nowoczesnych metod zwalczania biofilmów bakteryjnych, które będą bardziej skuteczne, a zarazem bezpieczniejsze w stosowaniu. Priorytetem staje się zastosowanie urządzeń wykorzystujących energię cieplną, promieniowanie o określonej długości fali, a także opracowanie antybiotyków, czy środków dezynfekcyjnych, pozwalających na uzyskanie długotrwałego efektu leczniczego, profilaktycznego, gwarantującego wysoką skuteczność zwalczania organizmów chorobotwórczych, dezynfekujących powierzchnie robocze i użytkowe.

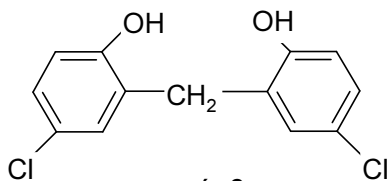
Wśród najbardziej popularnych biocydów można wyróżnić: N-halaminy, kwasy organiczne, wyciągi z roślin, enzymy, bakteriocyny, chitozan, jony srebra i miedzi, a także pochodne fluorosceiny i czwartorzędowe sole amoniowe [11]. Wśród stosowanych w praktyce produktów o działaniu antymikrobiologicznym znajdują się zarówno substancje biobójcze (zabijające drobnoustroje), jak i biostatyczne (ograniczające ich wzrost). Produkty mikrobójcze mogą uwalniać się stopniowo z włókna lub też tworzyć z włóknem trwałe połączenia [12]. Do pierwszej grupy związków można zaliczyć [1]:

tlenek bis(tributylocyny) (wzór 1) .



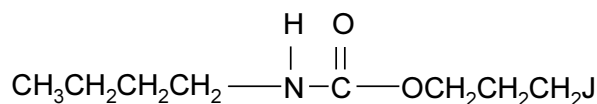
wzór 1

2,2'-dihydroksy-5,5'-dichlorodifenyloetan (wzór 2)



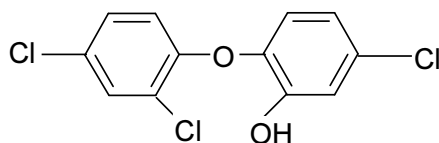
wzór 2

butylokarbaminian-3-jodopropylu (wzór 3)



wzór 3

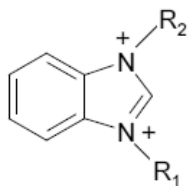
2,4,4'-trichloro-2'-hydroksydifenyloeter (triclosan) (wzór 4)



wzór 4

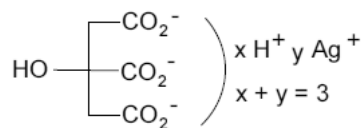
Triclosan jest bardzo skuteczny względem szeregu bakterii, mniej skuteczny w stosunku do grzybów. Triclosan jest stosowany w pastach do zębów, płynnych mydłach, dezodorantach, w antybakteryjnych wykończeniach wyrobów włókienniczych. Triclosan jest związkiem o charakterze hydrofobowym i małej rozpuszczalności w wodzie. Na włókna syntetyczne triclosan aplikuje się w obecności dyspergatorów analogicznie jak barwniki zawieszinowe, na włókna celulozowe w obecności środków wiążących. W analogiczny sposób aplikuje się pozostałe hydrofobowe substancje wymienione wzorami 1 – 3.

Do produktów o charakterze biobójczym zaliczyć można pochodne benzimidazolu (wzór 5),

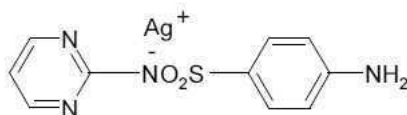


wzór 5

kwasu salicylowego, anilidów kwasu salicylowego, formaldehyd, różnorodne czwartorzędowe sole amoniowe, wliczając w to barwniki kationowe, organiczne związki srebra np. cytrynian srebra (Tinosan SDC) (wzór 6) lub 4-amino-N-(2-pirydymino)benzosulfonamid srebra (wzór 7).

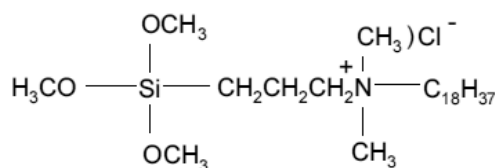


wzór 6



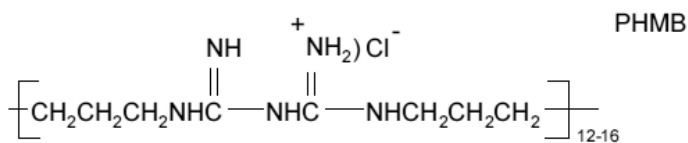
wzór 7

Produkty trwale wiążące się z włóknem celulozowym, są solami amoniowymi związków organicznych o wysokich masach cząsteczkowych np. chlorek dimetylooctadecylo-[3-(trimetoksyliliko)propylo]amoniowy [1,12] (wzór 8)



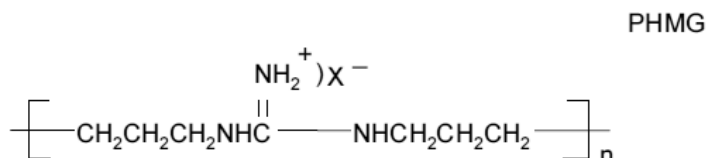
wzór 8

czy też wielkocząsteczkowe polikondensaty N-cyjanoguanidyny z heksametyleno-1,6-diaminą [1] (wzór 9) oraz guanidyny



wzór 9

z heksametyleno-1,6-guanidyną (wzór 10).



gdzie:
x = Cl, HSO₄⁻, H₂PO₄⁻

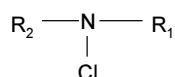
wzór 10

Wiele stosowanych środków biobójczych zostało wycofanych z użycia ze względów ekologicznych np. związki rtęci, miedzi, chlorowane fenole itp. lub też z faktu uodpornienia się bakterii i grzybów na ich działanie. Ciągłe poszukiwane są nowe związki antymikrobiologiczne bezpieczne dla środowiska a jednocześnie odznaczające się właściwościami biobójczymi. Mechanizmy działania środków ograniczających rozwój mikroorganizmów:

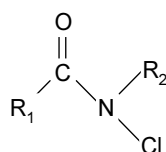
1. N-halamininy [1,13]

Rozróżniamy trzy typy związków N-halaminowych:

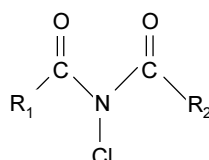
a) aminowe



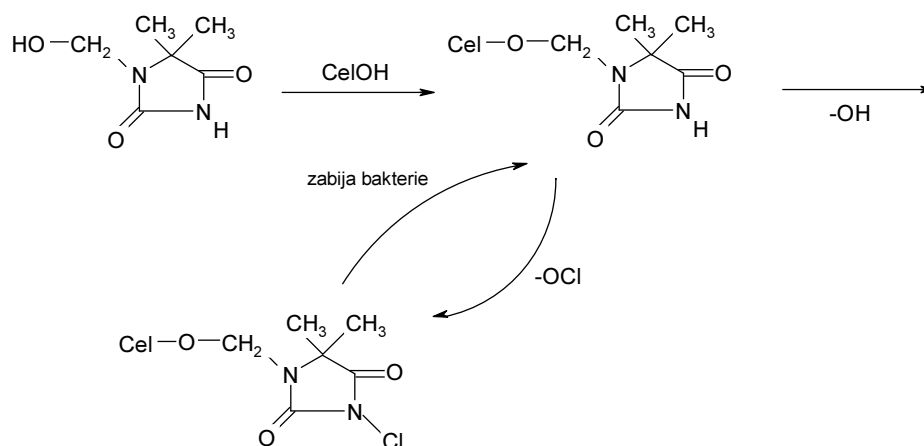
b) amidowe



c) imidowe



Sposób działania został przedstawiony na przykładzie N-chlorohydantoiny [1].



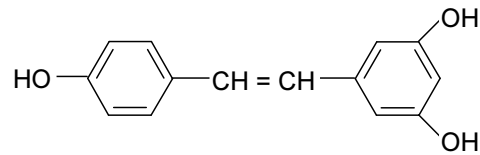
Atom halogenu zostaje odłączony od N-halamininy, wnika do wnętrza komórki i powoduje jej śmierć.

2. Kwasy organiczne

Kwasy organiczne stosuje się jako konserwanty żywności. Również ograniczają rozwój bakterii na włóknach białkowych: wełna, jedwab, włókna kazeinowe, np. kwas sorbowy, p-aminobenzoowy. Kwasy organiczne penetrują błony komórkowe bakterii, wnikają do ich wnętrza i dysocjują, obniżając pH cytoplazmy, przez co zaburzony zostaje jej metabolizm.

3. Wyciągi z roślin [15]

Stosuje się ekstrakty z roślin będącymi polifenolami tj. kwasami fenolowymi np. kwas galusowy, ligniny, pochodne stilbenu np. reswerantrol oraz flawonoidy.



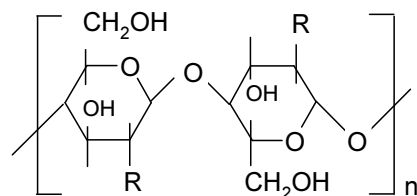
Polifenole o niskich stężeniach reagują z białkami i lipidami w błonie komórkowej, powodując utratę półprzepuszczalności błony i wyciek jonów z komórki. Wyższe stężenie polifenoli powoduje denaturację białek.

4. Bakteriocyny

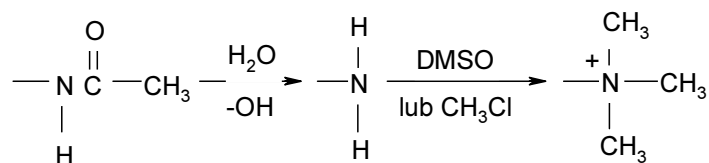
Bakteriocyny to związki białkowe o masie molowej od kilku do kilkudziesięciu g/mol wytwarzane przez wiele gatunków bakterii. Swoją przeciwdrobnoustrojową aktywność wykazują głównie wobec bakterii niespokrewnionych z organizmami, które je wytwarzają. Uszkadzają błonę komórkową mikroorganizmów, wpływając na utratę jonów.

5. Chitozan [1]

Chitozan to naturalny biopolimer, deacylowana pochodna chityny. Związek ten stanowi główny budulec ściany komórkowej niektórych grzybów, obecny jest w strukturze szkieletu zewnętrznego licznych bezkręgowców, skorupiaków i owadów [1]. Chityna posiada budowę chemiczną analogiczną do celulozy z tym, że zamiast grupy hydroksylowej w pozycji 2 występuje grupa N-acetyloaminowa. Grupy acetyloaminowe w środowisku alkalicznym hydrolizują do grup aminowych. Chitozan zawiera 75 – 95% zhydrolizowanych grup aminowych. Właściwości biobójcze wykazuje po przekształceniu ich w grupy amoniowe.



R = OH - celuloza
R = NHCOCH₃ - chityna
R = NH₂ - chitozan



Pochodne amoniowe chitozanu są aktywne wobec bakterii Gram(+) oraz Gram(-). Właściwości biobójcze chitozanu zależą od ciężaru cząsteczkowego, stopnia deacetylacji, stężenia, pH i składu środowiska. Chitozan jest nietoksycznym, niealergicznym, biodegrado-

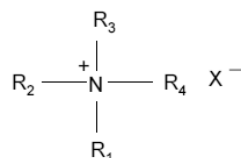
walnym polimerem. Cząsteczki chitozanu przyłączają się do ściany komórkowej mikroorganizmów powodując zwiększenie jej półprzepuszczalności i wyciek składników z wnętrza komórki.

6. Srebro [16, 17]

Właściwości biobójcze srebra znane są od około 4000 lat p.n.e. Zanim poznano antybiotyki, w celu zapobieżenia wszelkim infekcjom, stosowano roztwory azotanu srebra oraz krzemu zawierające sól srebrową sulfadiazyny. Również nanosrebro wykazuje właściwości biobójcze. Optymalne wielkości cząsteczek gwarantujące aktywność biobójczą wynoszą od 1,5 do 10 nm. Efektywność działania nanosrebra zależy m.in. od budowy ściany komórkowej drobnoustrojów. Bakterie Gram(+) są bardziej odporne na działanie srebra niż bakterie Gram(-). Zagrożenia spowodowane stosowaniem srebra zostały omówione na XXIV Seminarium Kolorystów przez A. Bacciarelli [17]. Badania na zwierzętach wskazują, że srebro kumuluje się w tkankach ciała, przy czym u ludzi kumulacja srebra w postaci srebra koloidalnego prowadzi do schorzenia zwanego argyrią, którego symptomem jest zmiana koloru skóry oraz paznokci i dziąseł. Stosowanie srebra koloidalnego może wywołać problemy neurologiczne, uszkodzić nerki, powodować bóle głowy, znużenie, itp.

7. Czwartorzędowe sole amoniowe

Czwartorzędowe sole amoniowe wykazują działanie bakteriobójcze i grzybobójcze. Ich budowę można opisać wzorem 11.

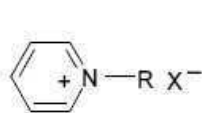


wzór 11

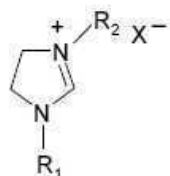
gdzie: R_1, R_2, R_3 – różnorodne grupy alkilowe – nasycone, nienasycone, heterocykliczne

R_4 – długi łańcuch alkilowy o różnej liczbie atomów węgla

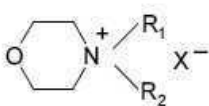
Ze względu na ich budowę można wyróżnić kilka klas związków pochodnych czwartorzędowych soli amoniowych i heterocyklicznych [6]. Wśród pochodnych heterocyklicznych należy wymienić sole pirydynowe (wzór 12), imidazolinowe (wzór 13), morfolinowe (wzór 14), piperidynowe (wzór 15) i chinolinowe (wzór 16).



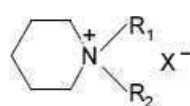
wzór 12



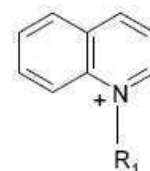
wzór 13



wzór 14



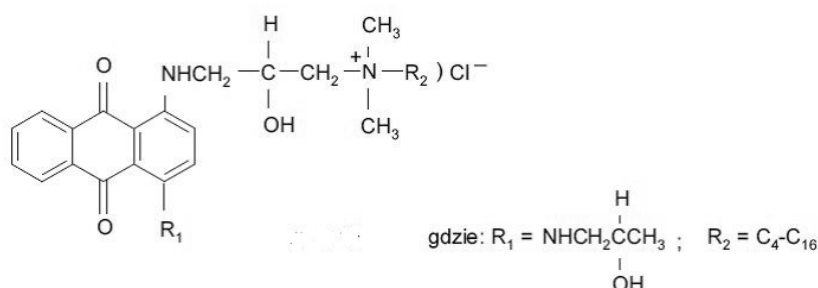
wzór 15



wzór 16

Czwartorzędowe sole amoniowe tworzą nieprzepuszczalną warstwę na powierzchni komórki, utrudniającą wymianę substancji między mikroorganizmem a otoczeniem powodując zaburzenie metabolizmu a w konsekwencji prowadząc do obumarcia organizmu. Czwartorzędowe sole amoniowe reagują ze składnikami błony komórkowej (lipidy, białka) co prowadzi do jej rozkładu [18]. Wśród czwartorzędowych związków amoniowych wyróżnić można podwójne sole tzw. surfaktanty gemini. Zawierają one dwie grupy hydrofilowe (amoniowe) połączone łącznikiem oraz dwa hydrofobowe łańcuchy [19].

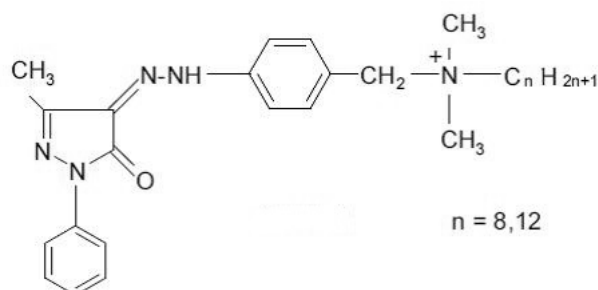
Wartości najmniejszego stężenia hamującego wzrost mikroorganizmów (MIC) dla surfaktantów gemini są niższe nawet o trzy rzędy wielkości [20]. Właściwości biobójcze wykazują również barwniki kationowe. Kation umiejscowiony jest na atomie azotu znajdującym się w łańcuchu alifatycznym barwnika. Jednym z przykładów barwników kationowych o właściwościach biobójczych są błękity będące pochodną 1,4-diaminoantrachinonu (wzór 17) [21].



wzór 17

Błękity wykazują skuteczność wobec bakterii Gram(-) i bakterii Gram(+). Wartości MIC (minimalne stężenie hamujące) zależne są od ilości atomów węgla znajdujących się w łańcuchu alifatycznym. Dla barwnika (wzór 17) skuteczność odpowiednio maleje dla $R_2 = \text{C}_{12} > \text{C}_8 > \text{C}_{16} > \text{C}_4$.

Właściwości biobójcze wykazują barwniki azowe, antrachinowe, ftalocyjaninowe oraz barwniki z innymi układami chromoforowymi zawierające w cząsteczce czwartorzędowe sole amoniowe. W cząsteczkach tych związków może się znajdować więcej niż jeden czwartorzędowy atom azotu. Przykład azowego barwnika kationowego (wzór 18).

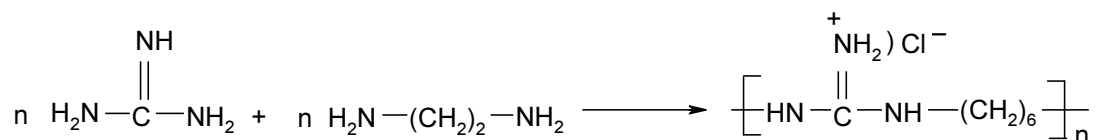


wzór 18

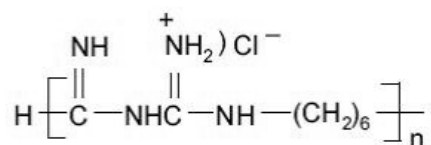
Barwniki kationowe o właściwościach biobójczych charakteryzują się długim hydrofobowym łańcuchem.

8. Polialkiloguanidyny [22 – 25]

Polialkiloguanidyny zaliczane są do nowoczesnych polimerowych środków bakterio-bójczych, których budowa jest wzorowana na naturalnych białkach chroniących przed szkodliwymi mikroorganizmami. W opracowanych syntetycznych środkach biobójczych (AMMs) (ang. Antimicrobial Macromolecules) aktywność biobójcza wynika z ich budowy fizykochemicznej, a także amfifilowości (fragmenty hydrofilowe i hydrofobowe w cząsteczce polimeru) [22-25]. Poliheksametylenoguanidyna jest kationowym kopolimerem guanidyny i heksametyleno-1,6-diaminy.



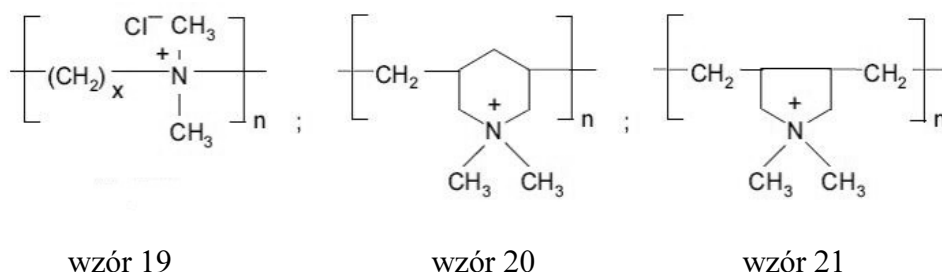
Poliheksametylenobiguanidyna jest kationowym kopolimerem N-cyjanoguanidyny (dicyjanodiamidu) i heksametyleno-1,6-diaminy.



Poliheksametylenoguanidyna (PHMG) jest znanym i chętnie stosowanym biocydem eliminującym bakterie Gram(+), Gram(-), niektóre wirusy, grzyby, glony jednokomórkowe. Polialkiloguanidyny znalazły szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach życia, tj. medycynie, weterynarii, przemyśle spożywczym, budownictwie, filtrach sterylizujących powietrze i absorbujących „brzydkie zapachy” oraz w przemyśle włókienniczym. Mechanizm działania polialkiloguanidyn na komórkę bakterii został zaproponowany przez Kawabatę [25] jest następujący: zewnętrzne martwe komórki bakterii mają ładunek ujemny, który jest częściowo stabilizowany obecnością kationów Mg^{2+} lub Ca^{2+} . Kwas teichonowy i elementy polisacharydu bakterii Gram(+) lub liposacharydy bakterii Gram(-) oraz membrana cytoplazmy są otoczone kationami. Polialkiloguanidyna kompleksuje jony Ca^{2+} i Mg^{2+} jednocześnie wiążąc się z cytoplazmą, zastępuje jony stabilizujące. Jednocześnie polialkilosacharydy silnie oddziałujące z kwasem nukleotydowym tworzą wiązanie jonowe z monofosforowymi grupami obecnymi w komórce bakterii oraz kwasu nukleotydowego. Stwierdzono, że kationy polialkiloguanidyn są zdolne do silnego oddziaływania z powierzchniami anionowymi, podczas gdy ich łańcuch hydrofobowy oddziałuje z membraną wewnętrzną [25, 22]. Polialkiloguanidyny wykazują aktywność antibakteryjną przy masie molowej powyżej 800 g/mol. Optymalne wielkości polimerów wynoszą powyżej 2000 g/mol, $n = 12-16$. Część hydrofobowa polimeru powinna wynosić od 6 do 8 atomów węgla. Badania dotyczące właściwości biobójczych polialkiloguanidyn są kontynuowane np. chlorowoderek PHMB (Reputex 20) produkowany przez Lonza Group Limited UK, posiada średnią masę cząsteczkową 2750 g/mol.

Środki zwiększające odporności mokre wybarwień na włóknach celulozowych

W celu zwiększenia odporności mokrych wybarwień barwnikami reaktywnymi i bezpośrednimi na włóknach celulozowych poddaje się je procesom utrwalania. Istnieje szereg sposobów poprawy odporności wybarwień na działanie czynników mokrych. Główną metodą utrwalania jest zastosowanie wielkocząsteczkowych produktów kationowych będącymi pochodnymi czwartorzędowych soli amoniowych wzory 19 – 21 [26].

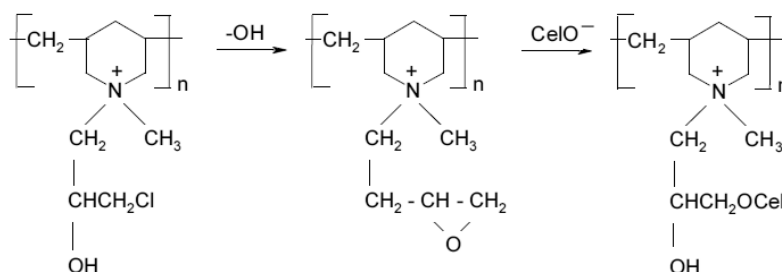


Ponadto stosuje się szereg związków amoniowych charakteryzujących się płaskim kształtem cząsteczki (hybrydyzacja sp^2).

Związki amoniowe są stabilne w środowisku kwaśnym. Aplikuje się je na wybarwione włókna celulozowe metodami wyciągowymi lub przez napawanie. Tworzą one z grupami anionowymi barwnika wiązania jonowe co skutkuje wzrostem cząsteczki związku znajdującego się na włóknie i tym samym wzrost odporności mokrych. Zastosowanie czwartorzędowych soli amoniowych jest przyczyną kilku problemów:

- obniżaniem odporności wybarwień na światło,
- zmianą odcienia wybarwienia,
- reakcją ze związkami anionowymi np. anionowymi surfaktantami,
- konkurowaniem w procesach sorpcji ze związkami kationowymi, np. ze zmiękczacami kationowymi, zmniejszają ich współczynniki wyczerpywania,
- zastosowane w dużej ilości kationizują celulozę i w efekcie powstają wybarwienia z plamami oraz wybarwienia przytłumione.

Jako środki utrwalające stosuje się epoksydowe pochodne kationowych struktur związków np. wzór 22.

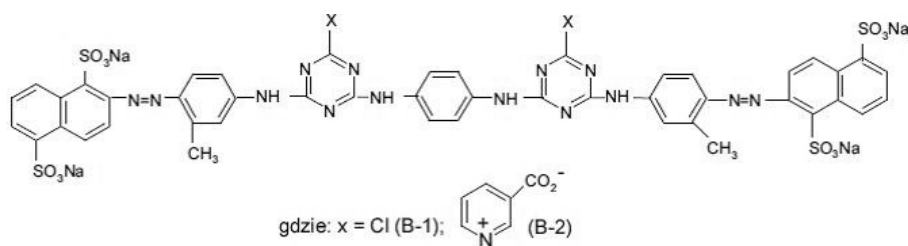


wzór 22

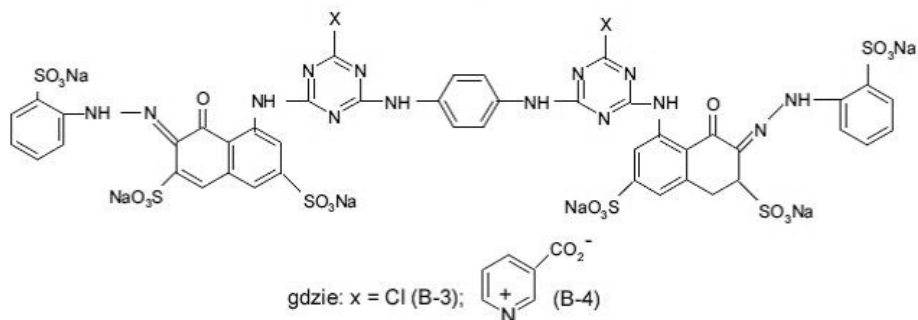
W środowisku alkalicznym epichlorohydryna przekształca się w ugrupowanie epoksydowe reagujące z celulozą oraz barwnikiem. Trwałość na pranie dla barwników bezpośrednich wynosi 4-5 w temperaturze 95°C . Wartości uzyskiwanych odporności mokrych zależą od ilości zastosowanego środka kationowego.

Właściwości retencyjne (pigmentujące) polialkiloguanidyn

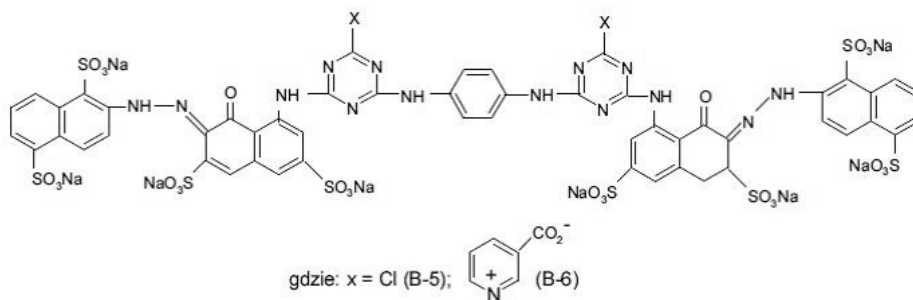
W barwnikach wykorzystano polialkiloguanidyny otrzymane w wyniku polikondensacji guanidyny z heksametyleno-1,6-diaminą oraz oktametyleno-1,8-diaminą w stosunku molarowym 1:1 i 1:2. Reakcję kondensacji przeprowadzono w temperaturze 150-200° C. Surowe produkty oczyszczano przez rozpuszczenie w wodzie zakwaszonej kwasem solnym do pH 5,0 ± 0,1 a następnie wytrącenie za pomocą roztworu ługu sodowego. Analiza za pomocą spektroskopii masowej MALDI TOF wykazała, że średnia masa cząsteczkowa otrzymanego polikondensatu guanidyny z heksametyleno-1,6-diaminą wynosiła 2150 g/mol a z oktametyleno-1,8-diaminą 2350 g/mol. W badaniach został użyty również związek produkowany w Instytucie Inżynierii Materiałów i Barwników w Toruniu Oddział w Zgierzu pod nazwą handlową „Akwaton” będący polimerem dicyjanodiamidu z heksametyleno-1,6-diaminą. Zostały sporządzone 50 %-we roztwory polimeru w wodzie o pH 6,0 ± 0,1 skorygowanym roztworem kwasu solnego. Określono ilość związków poliaminowych potrzebnych do strącenia (pigmentowania) zadanej ilości barwnika. W tym celu naważki barwników przedstawionych wzorami 23 – 25 miareczkowano roztworem PHMG o stężeniu 0,01M.



wzór 23



wzór 24



wzór 25

Tabela 1. Ilość moli kationów amoniowych potrzebna do strącenia 1 mola barwnika.

Barwnik	Masa cząsteczkowa barwnika	Ilość grup sulfonowych	Oznaczona ilość moli kationów potrzebna do strącenia 1 mola barwnika
Wzór 23 A	1498	4	3,64
Wzór 23 B	1671	4	3,90
Wzór 24 A	1459	6	5,64
Wzór 24 B	1632	6	5,80
Wzór 25 A	1773	8	7,42
Wzór 25 B	1946	8	7,98

Jeden mol kationu amoniowego tworzy sól z jednym molem grupy sulfonowej.

Analiza za pomocą spektroskopii molowej MALDI TOF wykazała, że średnia masa cząsteczkowa barwnika (wzór 24B) z poliheksametylenoguanidyną (PHMG) wynosiła około 6000 g/mol. Strącone pigmenty są związkami wielkocząsteczkowymi. Metoda polegająca na strącaniu barwników anionowych przez czwartorzędowe związki poliaminowe nadaje się do barwienia papieru metodą w masie. Do masy celulozowej dodaje się barwnik a następnie polialkiloguanidynę. Następuje całkowita retencja barwnika na włóknach celulozowych z jednoczesną retencją drobnych frakcji papieru.

W celu uzyskania barwnych wyrobów celulozowych (bawełnianych, wiskozowych) o właściwościach biobójczych należało PHMB wprowadzić na wyrób i trwale związać z tym wyrobem. Do trwałego związania posłużyły barwniki reaktywne. Wymienione wzorami barwniki reaktywne aplikowano na włókna celulozowe w obecności NaCl (60 g/dm³). Krotność kąpieli 1:10, pH kąpieli 7,2 ± 0,2. Wybarwienie 1 %-owe. Współczynniki wyczerpywania barwników z kąpieli zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Współczynniki wyczerpywania barwnika

Symbol barwnika	Współczynnik wyczerpywania	Współczynnik retencji barwnika	Xenotest	
			B	B*
B-1	89,2	98,1	4-5	3-4
B-2	87,1	98,2	4-5	3-4
B-3	86,4	98,9	4	3-4
B-4	84,6	99,1	4	3-4
B-5	83,9	98,1	6	6
B-6	81,0	98,6	6	6
D.Y. 86	88,6	73,6	6	6

Objaśnienie:

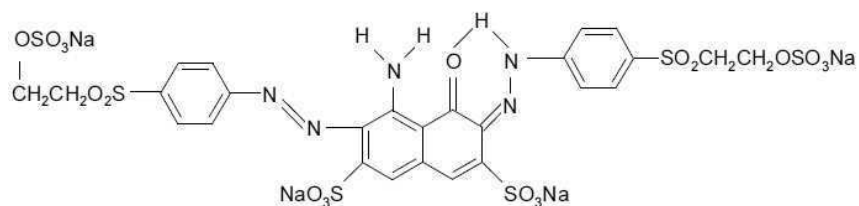
B – barwienie metodą klasyczną

B* – utrwalany na włóknie za pomocą polialkiloguanidyny

Zwiększając ilość soli w kąpieli można zwiększyć nieznacznie współczynniki wyczerpywania. Pewne ilości barwników pozostają w kąpieli. Tkaniny wyjęto, odzęto i wprowadzono do kąpieli zawierającej polialkiloguanidynę. Krotność kąpieli 1:10, pH 6,8 ± 0,2. Następ-

nie całość podgrzano do temperatury 98⁰ C i utrzymano w tej temperaturze w ciągu 30 minut. Ilość polimeru w stosunku do włókna wynosiła 1 % i 3 %. Na włóknie następowała pigmentacja barwników przez wiązania jonowe oraz częściowo kowalencyjne. Nastąpiła całkowita retencja barwników we włóknie celulozowym. Po wielokrotnym obgotowaniu w azeotropie pirydyny barwnik bezpośredni DY 86 częściowo desorbował z wybarwionego włókna. W niektórych przypadkach barwniki reaktywne silnie agregujące na włóknach celulozowych również częściowo desorbowały z niego. Odporności wybarwień na działanie czynników mokrych były bardzo wysokie niezależnie od zastosowanego polimeru. Dotyczy to również barwnika bezpośredniego. Odporności wybarwień na działanie światła zamieszczono w tabeli 2.

Szybkości rozkładu barwy, czerwieni pochodnych kwasu 1-amino-8-hydroksy-3,6-disulfonowego utrwalane polialkiloguanidynami są około 25-30 % większe niż bez utrwalania. Zjawisko to dotyczy głównie barwników azowych występujących w formie hydrazynowej utrwalanych za pomocą kationowych środków głównie czwartorzędowych związków amoniowych. Związki te katalizują procesy fotodestrukcji tych barwników. Znane jest zjawisko pojawiania się czerwonych plam na wyrobach celulozowych barwionych na kolor czarny, barwnikiem Reactive Black 5 (wzór 26) w miejscach narażonych na promieniowanie UV i pot. Przyczyną jest prawdopodobnie rozkład azowego układu chromoforowego znajdującego się w pozycji orto do grupy hydroksylowej.



wzór 26

Drugim ważnym czynnikiem jest zmiana barwy pod wpływem czwartorzędowych związków amoniowych. Zmierzono barwy tkanin przed obróbką polialkiloguanidyną i po obróbce. Uzyskane wyniki dla PHMG zestawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Barwy tkanin przed obróbką polialkiloguanidyną i po obróbce polialkiloguanidyną

Symbol barwnika	Parametry barwy							
	L*	a*	b*	c	ΔC	H [°]	ΔH	ΔE
B-1	74,26	17,46	69,42	71,58		75,88		
B-1u	73,43	16,08	62,03	64,08	- 7,50	75,47	- 0,42	7,55
B-2	73,23	17,00	71,97	73,95		76,71		
B-2u	75,69	14,23	66,16	67,67	- 6,28	75,97	- 0,92	6,53
B-3	43,20	59,55	6,33	59,89		6,07		
B-3u	40,13	57,33	1,84	57,36	- 2,53	1,84	- 4,23	5,80
B-4	43,05	56,71	3,34	56,80		3,37		
B-4u	41,69	49,80	- 0,71	49,81	- 6,99	359,18	- 4,19	8,26
B-5	41,99	49,71	- 6,54	50,14		352,51		
B-5u	41,73	45,10	- 8,49	45,89	- 4,25	349,34	- 3,17	5,31

B-6	37,07	54,25	- 1,71	54,28		358,19		
B-6u	36,65	47,58	- 7,83	48,22	- 6,06	350,65	- 7,54	9,68
D.Y.86	73,25	17,43	73,40	75,44		76,64		
D.Y.86u	71,25	17,38	67,33	69,53	- 5,91	75,88	- 0,76	6,28

Objaśnienie:

L* - jasność

a* - wartość na osi odciętych od barwy zielonej (-a) do magenty (+a)

b* - wartość na osi rzędnych od barwy niebieskiej (-b) do barwy żółtej (+b)

C - nasycenie barwy

H – odcień barwy

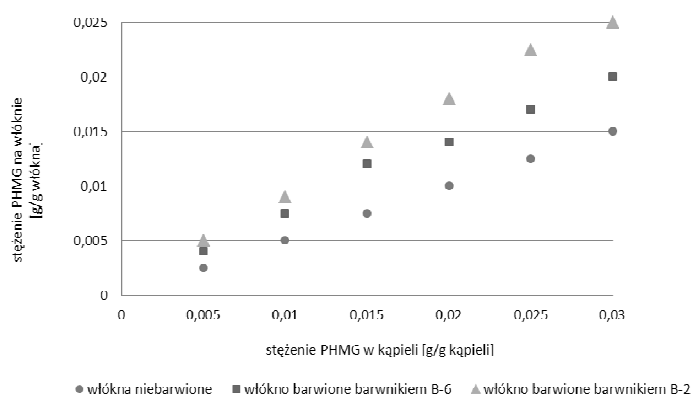
ΔE – różnica barwy

u – barwnik utrwalany.

We wszystkich przypadkach następuje dostrzegalna różnica zmian barwy po zaaplikowaniu polialkiloguanidyny, co spowodowane jest nieznacznym zmniejszeniem jaskrawości wybarwień, nasyceniem barwy oraz efektem batochromowym wybarwień. Podsumowując wybarwienia stają się nieznacznie bardziej tępe a barwa przesunięta jest batochromowo w stosunku do wybarwień niepoddanych utrwalaniu. Większość czwartorzędowych soli amoniowych stosowanych jako środki utrwalające daje podobne rezultaty.

Oznaczanie ilości polialkoguanidyn w kąpielach barwiarskich po procesie barwienia

Metodą „białkowego błędu wskaźników pH” [27] wobec błękitu bromofenyłowego w roztworze buforu kwasu cytrynowego oznaczono ilości polialkiloguanidyn w roztworach po procesach aplikacji. Ilości polialkiloguanidyn znajdujących się na włóknach celulozowych są różnicą ilości dodanej oraz ilości znajdującej się w kąpeli. Uzyskane rezultaty dla barwników B-2, B-4 i B-6 i niebarwionego włókna celulozowego przedstawiono na rysunku 1. Badanie zostały wykonane dla 10 g próbek wybarwień oraz krotności kąpeli 1:10.



Rys.1. Zależność pomiędzy początkowym stężeniem PHMG w kąpeli, a końcowym stężeniem PHMG na włóknie

Wprowadzony do kąpeli farbiarskiej kationowy związek polimerowy jest absorbowany przez włókno bawełniane częściowo pozostaje w kąpeli. Pomiędzy związkiem zaadsorbowanym a związkiem znajdującym się w kąpeli ustala się stan równowagi. Aniony barwnika reaktywnego zawierającego grupy sulfonowe znajdujące się na włóknie celulozowym po-

wodują zwiększoną sorpcję związków poliaminowych na tych włóknach, co spowodowane jest wzrostem potencjału *zeta* układu, co potwierdziły badania.

Zmierzono potencjały *zeta* układów:

Niebarwiona celuloza	– 123 mV
Barwiona celuloza B-2	– 264 mV
Barwiona celuloza B-4	– 392 mV
Barwiona celuloza B-6	– 508 mV

Badanie mikrobiologiczne wybarwionych tkanin

W Instytucie Technologii Fermentacji i Mikrobiologii Politechniki Łódzkiej przeprowadzono badanie mikrobiologiczne wobec bakterii Gram(+): *Staphylococcus aureus*, bakterii Gram(-): *Escherichia coli* oraz grzybów: *Aspergillus niger* i *Candida albicans*.

- *Staphylococcus aureus* – gronkowiec, bakteria występująca w jamie nosowej i gardłowej oraz na skórze ludzi i zwierząt.
- *Escherichia coli* – pałeczka okrężnicy wywołująca w określonych warunkach schorzenie układu pokarmowego i moczowego.
- *Candida albicans* – bezotoczkowy grzyb zaliczany do rzędu drożdżaków.
- *Aspergillus niger* (pleśń) gatunek grzyba z rodzaju kropidlaków.

Wyjaśnienie wyników w ocenie aktywności mikrobiologicznej przedstawiono na podstawie pomiaru strefy zahamowania wzrostu oraz braku wzrostu pod próbką.

Tabela 4. Wyniki przeprowadzonych badań mikrobiologicznych.

Rodzaj próbki	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Candida albicans</i>	<i>Aspergillus niger</i>
	Strefa zahamowania wzrostu			
B-6 próbka kontrolna	Wzrost pod próbką	Wzrost pod próbką	Wzrost pod próbką	Wzrost na próbce
PHMG 0,5% (1%)	1	Brak wzrostu pod próbką	Brak wzrostu pod próbką	Brak wzrostu pod próbką
PHMG 1,5% (3%)	2	Brak wzrostu pod próbką	Brak wzrostu pod próbką	Brak wzrostu pod próbką
POMG 0,5% (1%)	1	Brak wzrostu pod próbką	Brak wzrostu pod próbką	Brak wzrostu pod próbką
POMG 1,5% (3%)	2	Brak wzrostu pod próbką	Brak wzrostu pod próbką	1
B-2 PHMG 1,95% (3%)	2	1	1	1
B-4 PHMG 2,24% (3%)	2	1	1	2
B-6 PHMG 0,93% (1%)	2	Brak wzrostu pod próbką	Brak wzrostu pod próbką	Brak wzrostu pod próbką
B-6 PHMG 2,52% (3%)	3	2	1	3
B-6 POMG 0,95% (1%)	1	Brak wzrostu pod próbką	Brak wzrostu pod próbką	Brak wzrostu pod próbką
B-6 POMG 2,55% (3%)	4	2	2	3

Ze wzrostem stężenia polialkiloguanidyn na włóknie, właściwości bakteriobójcze uwidaczniają się w większym stopniu. Polialkiloguanidyny właściwości biobójcze na włóknach bawełnianych w większym stopniu wykazują w stosunku do bakterii Gram(+): *Staphylococcus aureus*, niż w stosunku do bakterii Gram(-): *Escherichia coli*. Polialkiloguanidyny wykazują właściwości biobójcze przy wyższych stężeniach również w stosunku do grzybów: *Candida albicans*, *Aspergillus niger*. Przy niższych stężeniach polialkiloguanidyn na włóknie występuje brak wzrostu kolonii grzybów pod próbką.

Po procesach prania tkanin i dzianin zawierających PHMG następuje pogorszenie ich właściwości antymikrobiologicznych [12]. Prawdopodobnie z powodu zmniejszenia stężenia PHMG na włóknie lub zmniejszenia ilości grup amoniowych na włóknie (przekształcenie grup amoniowych w aminowe).

Podsumowanie

Polialkiloguanidyny o masach cząsteczkowych powyżej 1000 g/mol są środkami pigmentującymi (retencyjnymi) barwniki anionowe (reaktywne, bezpośrednie) na włóknach celulozowych. Odporności wybarwień na działanie czynników mokrych są bardzo wysokie. Odporności wybarwień na działanie światła zmniejszają się o około 25-30 %. Wyroby celulozowe z zaaplikowanymi polialkiloguanidynami wykazują właściwości mikrobójcze wobec bakterii i grzybów.

Literatura

- [1] W.D. Schindler and R.J. Hauser: Chemical finishing of textiles, Woodhead publishing Limited, Cambridge 2004, p 165.
- [2] B. Figura: Drobnoustroje – odwieczni sublokatorzy organizmów, Świat farmacji, Wydawnictwo Apteka, 2012.
- [3] A. Grabowska: Bakterie żyją w nas: dobre i złe bakterie w organizmie człowieka, Poradnik Zdrowie, 2006,2, 15-17.
- [4] R.M. Donlan: Biofilms: microbial life on surfaces, Emerging Infections Disease Journal, 2002, 8, 881-890.
- [5] C.R. Curnie: A community of ants, fungi and bacteria: A multilateral approach to studying symbiosis, Annual Review of Microbiology, 2001, 55, 357-380.
- [6] M. Swierczyńska: Antydrobnoustrojowe barwniki antrachinowe, praca dyplomowa, Politechnika Łódzka ITPiB, 2014.
- [7] J.W. Surherland: The biofilm matrix-an immobilized but dynamic microbial environment, Trends in Microbiology, 2001,9, 222-227.
- [8] I. Stuzińska, I. Stępień: Biofilm – nowy sposób rozumienia mikrobiologii, Nowa Stomatologia, 2009, 3.
- [9] A. Sałek, Powstawanie biofilmu w warunkach przemysłowych – Mechanizm formowania biofilmu i jej strukturze, International Bio-Consulting, Domalec GmbH, Niemcy.
- [10] J. Costerton: Biofilms the customized microniche, Journal of Bacteriology,

1994, 176, 37-42.

- [11] B. Simonic, B. Tomsic; Structures of novel antimicrobial agents for Textiles – a review, *Text. Res. Journal*, 2010, 80(16), 1721-1737.
- [12] J. Mamnicka, W. Czajkowski, M. Kiwała, G. Janowska; Zastosowanie poliheksametylenoguanidyny w procesie aplikacji absorberów UV w celu uzyskania wyrobów włókienniczych o właściwościach bakteriobójczych, *Przem. Chem.*, 2013, 92, 8, 1494.
- [13] M. Chylińska, K. Kaczmarek: Aktualny stan wiedzy o biocydach polimerowych na bazie N-halamin, *Polimery*, 2012, 57, 3-10.
- [14] E. Malinowska-Pańczyk, K. Sztuka, J. Kołodziejska: Substancje o działaniu przeciwestrojowym jako składniki biodegradowalnych folii z polimerów naturalnych, *Polimery*, 2010, 55, 625-706.
- [15] J. Woźniak, Praca dyplomowa, Politechnika Łódzka, ITPiB 2014.
- [16] L.E. Murr: Nanoparticulate materials in antiquity: the good, the bad and the ugly, *Materials Characterization*, 2009, 60 261-270.
- [17] A. Bacciarelli, M. Kołodziejczyk, E. Rybicki: Wpływ nanocząstek srebra na funkcjonowanie organizmu człowieka, XXIV Seminarium Polskich Kolorystów, Ostrowiec Świętokrzyski, 2008.
- [18] E. Obłak, a. Gamian: Biologiczna aktywność czwartorzędowych soli amoniowych, *Postępy Higieny i Medycyny Doświadczalnej*, 2010, 64, 201-211.
- [19] T. Piskorska, E. Obłak: Surfaktanty gemini, jako nośniki genów, *Postępy Higieny i Medycyny Doświadczalnej*, 2010, 64, 161-166.
- [20] J. Węgrzyńska, J. Chlebicki: Preparation, surface-active and antielektrostatic properties of multiple guanternary ammonium salts, *Journal of Surfactan and Detergents*, 2006, 9, 221.
- [21] J.Lin, G. Sun: The synthesis of novel cationic antraguanine dyes with high patent antimicrobial activity, *Dyes and Pigment*, 2008, 77, 380
- [22] A. Kwiecień, T. Górecki, Nowoczesne polimeryczne środki bakteriobójcze, *Barwniki, Środki Pomocnicze*, 2010, 1, 40-47.
- [23] T. Górecki, A. Kwiecień, L. Szuster, Ł. Wyrębska: Poliheksametylenoguanidyna (PHMG) jako przykład nowoczesnego polimerowego środka antybakteryjnego, *Mat. XXV Seminarium Polskich Kolorystów, Nowoczesne wykańczalnictwo szansą dla Polski i Europy, Ustroń – Jaszowiec*, 2011.
- [24] U.R.B.A. Amrit, R. Hendrix, V. Dutschk, M. Warmoeskerken: Time survivor study of *Escherichia coli* with polyhexamethylene biguanidine, *Textile Research Journal*, 2010, 83(16) 1663-1672.
- [25] A. Kamabata, J.A. Taylor: The effect of reactive dyes upon the uptake and antibacterial efficacy of poly(hexametylenebiguanide) on cotton, *Carbohydrate Polym.*, 2007, 67(3), 375-389.
- [26] W.D. Schindler and R.J. Hauser: Chemical finishing of Textiles, Woodhead publishing Limited, Cambridge 2004, Chapter 13,2 page 145.
- [27] L. Szuster, Ł. Wyrębska, T. Górecki, A. Kwiecień, Nowa metoda oznaczania poliheksametylenoguanidyn w roztworach wodnych, *Technologie i Jakość Wyrobów*, 2012, 56(1-2).

Ozonowanie i zaawansowane utlenianie roztworów barwników reaktywnych

Ozonation and advanced oxidation of reactive dyes aqueous solutions

Lucyna Bilińska¹⁾

Marta Gmurek²⁾

Stanisław Ledakowicz²⁾

¹⁾*Zakład Włókienniczy Biliński Sp. j.*

²⁾*Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka*

Streszczenie

Ozonowanie i zaawansowane utlenianie należą do najbardziej efektywnych metod usuwania zanieczyszczeń w środowisku wodnym. Wysoki potencjał utleniający ozonu (2,07 V) i rodników hydroksylowych (2,8 V) będącymi głównymi czynnikami utleniającymi w wymienionych metodach, pozwala na degradację wielu substancji, które trudno ulegają biorozkładowi, np. farb, żywic, biocydów, chlorowcopochodnych organicznych, olejów mineralnych, barwników, siarczków, fenoli, eterów, amin i wielu innych związków chemicznych (Zarzycki, 2005).

W pracy przedstawiono wyniki utleniania szeroko stosowanych w praktyce przemysłowej barwników reaktywnych: Reactive Yellow 145, Reactive Red 195, Reactive Blue 221. Porównano ozonowanie z metodami AOP (O_3/H_2O_2 oraz $O_3/UV/H_2O_2$). Oceniono rezultaty łącznego stosowania ozonu z H_2O_2 i UV.

Abstract

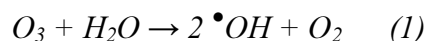
Ozonation and advanced oxidation are among the most effective methods of removing contaminants in the aquatic environment. A high oxidation potential of ozone (2.07 V) as well as hydroxyl radicals (2.8 V), which are the main oxidizing agents in these methods, ensure decomposition of many chemical substances that are hardly biodegradable, ie. paints, resins, biocides, organic halogenated, mineral oils, dyes, sulfides, phenols, ethers, amines, and many other (Zarzycki, 2005).

Results of the oxidation of reactive dyes commonly used in industry: Reactive Yellow 145, Reactive Red 195, Reactive Blue 221 have been presented in this work. Comparison of ozonation and AOP methods (O_3/H_2O_2 and $O_3/UV/H_2O_2$) was conducted. Assessment of results of the combined use of ozone, UV and H_2O_2 was done.

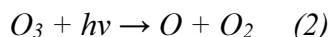
Wstęp

Pozostałości detergentów, barwników, środków pomocniczych sprawiają, że ścieki z barwiarni wyróżnia wysoka wartość pH, intensywne zabarwienie i zasolenie. Ścieki włókiennicze często charakteryzuje przy tym niekorzystny z punktu podatności na biodegradację stosunek BZT₅/ ChZT. Skutecznym sposobem oczyszczania tego rodzaju ścieków może być zastosowanie metod zaawansowanego utleniania – AOP (Advanced Oxidation Processes) i ozonowania. Charakterystyczną cechą procesów utleniania omawianych w niniejszej pracy jest generowanie rodników $\bullet\text{OH}$. Rodniki hydroksylowe posiadają wysoki potencjał redox (2,8 V dla pH 0) i w sposób nieselektywny mogą reagować z wieloma substancjami. Stałe szybkości rodników $\bullet\text{OH}$ z substancjami organicznymi są wysokie i wynoszą $10^8 - 10^{10} \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Ledakowicz i in., 2002).

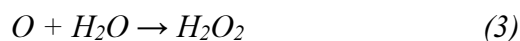
Podczas samego ozonowania w alkalicznym pH także obecne są rodniki $\bullet\text{OH}$. Ozon w środowisku wodnym jest nietrwały i rozkłada się w wydzieleniu między innymi rodnika hydroksylowego. Wówczas obok bezpośredniego utleniania ozonem mają miejsce procesy pośredniego utleniania za sprawą rodników $\bullet\text{OH}$. Zjawisko to przybiera na sile wraz ze wzrostem pH. Reakcję taką można w uproszczeniu zapisać następująco:



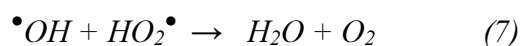
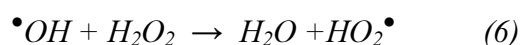
Ozonoliza może być aktywowana zarówno jonami OH^- , (reakcja 1), jak również promieniowaniem UV (reakcja 2). Zjawisko to jest podstawą procesu O_3/UV .

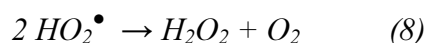


W środowisku wodnym atom tlenu powstały w wyniku reakcji (2) reaguje następnie z cząsteczką wody, dając nadtlenek wodoru – reakcja (3), który ulega fotolizie według reakcji (4) lub może reagować z ozonem – reakcja (5) (Ledakowicz i in., 2002).

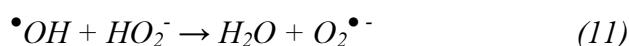
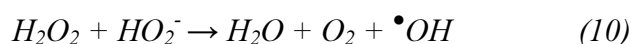
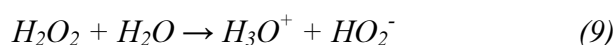


Powstałe w ten sposób rodniki hydroksylowe mogą reagować dalej z nadtlenkiem wodoru rozpoczynając szereg reakcji przebiegających zgodnie z reakcjami (6), (7), (8):





Szczególnie istotna jest reakcja (6). Zbyt duże stężenie nadtlenu wodoru prowadzi do „zmiatania” rodników hydroksylowych. Efekt ten jest tym bardziej prawdopodobny im wyższe jest stężenie nadtlenu wodoru w mieszaninie reakcyjnej. Zjawisko „zmiatania” rodników może się także nasilać w wyniku dysocjacji nadtlenu wodoru ($pK_a = 11.6$) (Ledakowicz i in., 2002). Powstające w wyniku reakcji (9) jony HO_2^- , mogą później reagować z nadtlenkiem wodoru (10) jak i rodnikami hydroksylowymi (11) w sposób łańcuchowy. Wszystkie reakcje konkurencyjne i powodujące zmiatanie rodników $^\bullet OH$ skutkują spowolnieniem rozkładu związków organicznych (zanieczyszczeń).



Jednocześnie przytoczona wcześniej reakcja (5) jest podstawą mechanizmu procesu H_2O_2/O_3 . Mechanizm procesu $H_2O_2/O_3/UV$ z kolei jest zbliżony do mechanizmu procesu O_3/UV . Różnica polega na większym początkowym stężeniu nadtlenu wodoru.

W przypadku procesów: H_2O_2/O_3 , $H_2O_2/O_3/UV$ podobnie jak dla H_2O_2/UV przy zastosowaniu zbyt wysokiego stężenia nadtlenu wodoru może dochodzić do „zmiatania” rodników hydroksylowych, jak w reakcjach: (6), (7), (11), co obniża efektywność utleniania zanieczyszczeń (Ledakowicz i in., 2002).

Zastosowanie metod AOP do utleniania barwników, detergentów i ścieków włókienniczych spotkało się dużym zainteresowaniem badaczy. Al-Kdasi i in., 2004 przytaczają szeroki przegląd literatury z tego zakresu. Wśród najnowszych prac na ten temat można wymienić: Somensi i in., 2010; Colindres i in., 2011, Dulov i in., 2011, Tabrizi i in., 2011, Perez i in., 2013, Shaikh i in., 2014, Bilińska i in., 2015. Niewiele jednak prac jest poświęconych porównaniu wyników kilku metod utleniania wykorzystujących ozon, H_2O_2 i UV prowadzonych w tych samych warunkach. Wśród nielicznych takich prac można wymienić: Arslan i in. 1999, Kurbus i in. 2003, Blus i in., 2011, Chung i Kim, 2011.

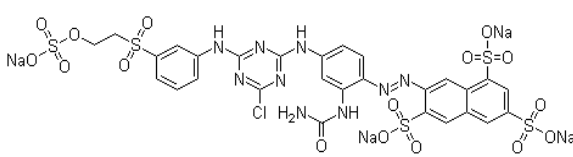
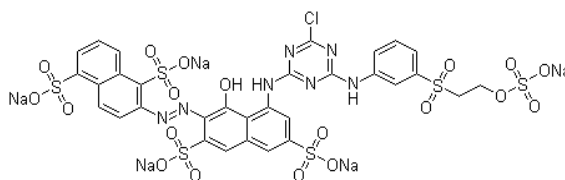
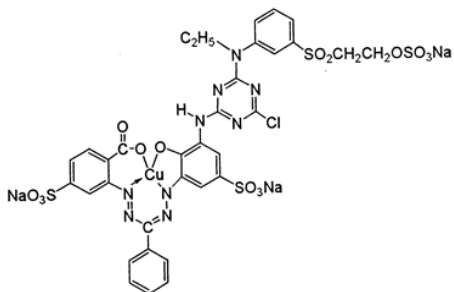
W niniejszej pracy zbadano możliwość zastosowania ozonowania i procesów zaawansowanego utleniania (UV/H_2O_2 , O_3/H_2O_2 , $O_3/UV/H_2O_2$) w celu odbarwienia i mineralizacji roztworów zawierających często stosowane w praktyce przemysłu włókienniczego barwniki reaktywne: Reactive Yellow 145 (YKHL), Reactive Red 195 (RK3BS), Reactive Blue 221 (BKBR). Porównano ozonowanie z badanymi metodami AOP. Oceniono rezultaty łącznego stosowania ozonu z H_2O_2 i UV.

Eksperyment

Materiały

Badaniom poddano barwniki reaktywne w postaci handlowej: Synozol Yellow KHL (YKHL), Synozol Red K-3BS 150% (RK3BS), Synozol Blue KBR (BKBR) zakupione od firmy Kisco Co. (Turcja). Barwniki scharakteryzowano w tabeli 1. Ponadto zastosowano wodorofosforan disodowy (Na_2HPO_4) cz. d. a. z firmy Chempur (Polska) i NaOH cz. d. a. z firmy Stanlab (Polska) jako składniki buforu. Do zatrzymania postępu reakcji utleniania wykorzystano siarczyn sodu cz. d. a. z firmy Chempur (Polska).

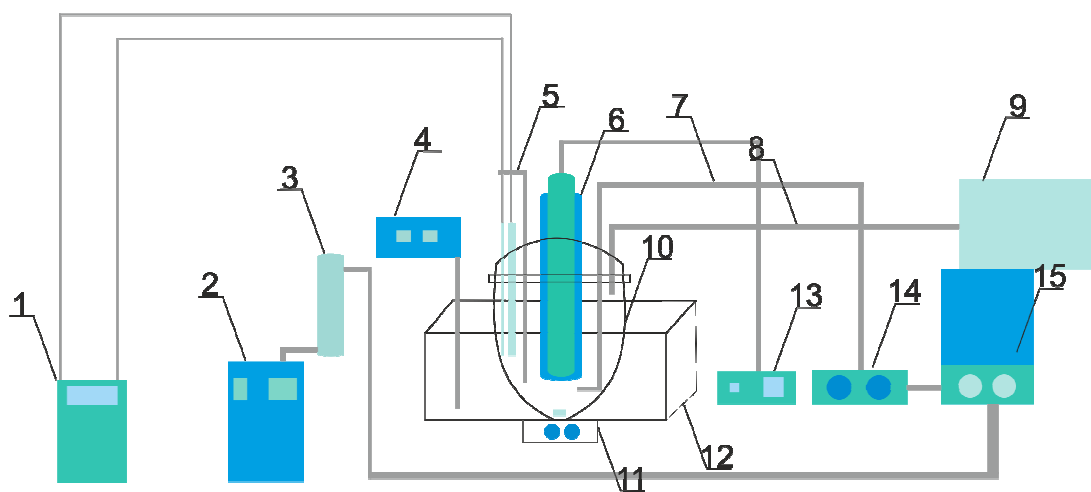
Tabela 1. Charakterystyka badanych barwników

Nazwa	Wzór chemiczny	Charakterystyka
Synozol Yellow KHL (YKHL)		C.I. Reactive Yellow 145 Nr CAS 93050-80-7 Masa cz.: 1026 g/mol $\lambda_{\text{max}} = 420 \text{ nm}$
Synozol Red K-3BS ₁₅₀ (RK3BS)		C.I. Reactive Red 195 Nr CAS 93050-79-4 Masa cz.: 1136 g/mol $\lambda_{\text{max}} = 543 \text{ nm}$
Synozol Blue KBR (BKBR)		C.I. Reactive Blue 221 Nr CAS 93051-41-3 Masa cz.: 1082 g/mol $\lambda_{\text{max}} = 604 \text{ nm}$

Aparatura

Proces ozonowania badanych ścieków prowadzono w szklanym reaktorze fotochemicznym o objętości 1 dm^3 , pracującym w sposób półkresowy. Stanowisko doświadczalne przedstawiono na rys.1. W reaktorze przewidziano możliwość montażu studni kwarcowej z lampą np. UVC (w celu prowadzenia procesów AOP). Aby zapewnić stałą temperaturę

ścieków reaktor znajdował się w klimatyzowanym pomieszczeniu i zanurzony był w zbiorniku z wodą chłodzącą. Temperaturę i pH mierzono miernikiem zewnętrznym Elmetron CP-411 (temperaturę za pomocą termometru, a pH poprzez elektrodę – zanurzone wewnątrz reaktora). Dodatkowo temperaturę roztworu reakcyjnego kontrolowano przy zastosowaniu czujnika temperatury DT 34 marki Termoprodukt umieszczonego wewnątrz akwarium termostatujującego. Homogeniczność mieszaniny reakcyjnej zapewniało mieszadło magnetyczne firmy Wigo typ ES 21. Ozon wytwarzano z tlenu przy użyciu ozonatora firmy Ozonek. Tlen stosowany do wytwarzania ozonu dostarczany był z butli gazowej. Mieszaninę tlenowo-ozonową dostarczano do roztworu reakcyjnego przy pomocy dyfuzora umieszczonego centralnie na dnie reaktora. Na wlocie i wylocie z reaktora mierzono stężenie ozonu w mieszaninie gazowej za pomocą miernika ozonu firmy BMT typ 963 Vent. Podczas prowadzenia procesu pobierano próbki ścieków celem wykonania oznaczeń. Ozonowanie badanych próbek ścieków prowadzono przez 1 godzinę. Stężenie ozonu w gazie podawanym do reaktora wynosiło $C_{O_3}^G = 42,3 \text{ gO}_3/\text{Nm}^3$, objętościowe natężenie przepływu gazu było równe $Q = 40 \text{ L/h}$. Podana do reaktora dawka ozonu wynosiła $1,68 \text{ g/L}$.



Rys. 1. Schemat stanowiska badawczego do prowadzenia ozonowania i degradacji w układzie O_3/UV (1- miernik pH i temperatury, 2- wytwornica tlenu, 3- osuszacz tlenu, 4- termostat, 5- miejsce pobierania prób, 6- lampa UV wraz ze studnią kwarcową, 7- przewód doprowadzający mieszaninę tlenowo-ozonową do reaktora, 8- przewód odprowadzający nadmiar ozonu z reaktora, 9- destruktor ozonu, 10- reaktor, 11- akwarium termostatujujące, 12- mieszadło magnetyczne, 13- zasilacz lampy UVC, 14- miernik ozonu, 15- generator ozonu).

Oznaczenia

Barwę mierzono spektrofotometrycznie w kuwetach kwarcowych ($d = 10 \text{ mm}$) przy długościach fali odpowiadających maksimum absorbancji badanych barwników. Pomiaru

tego dokonywano za pomocą spektrofotometru Helios firmy Thermo. Oznaczenia wskaźnika ChZT (chemiczne zapotrzebowanie na tlen) wykonywano za pomocą testów LCK 514 przy zastosowaniu standardowych metod zgodnie z procedurą podaną przez producenta na aparacie HACH-LANGE DR 3500. Wartości wskaźnika OWO (ogólny węgiel organiczny), sprawdzono przy użyciu aparatu IL 550 TOC-TN firmy HACH zgodnie z procedurami podanymi przez producenta.

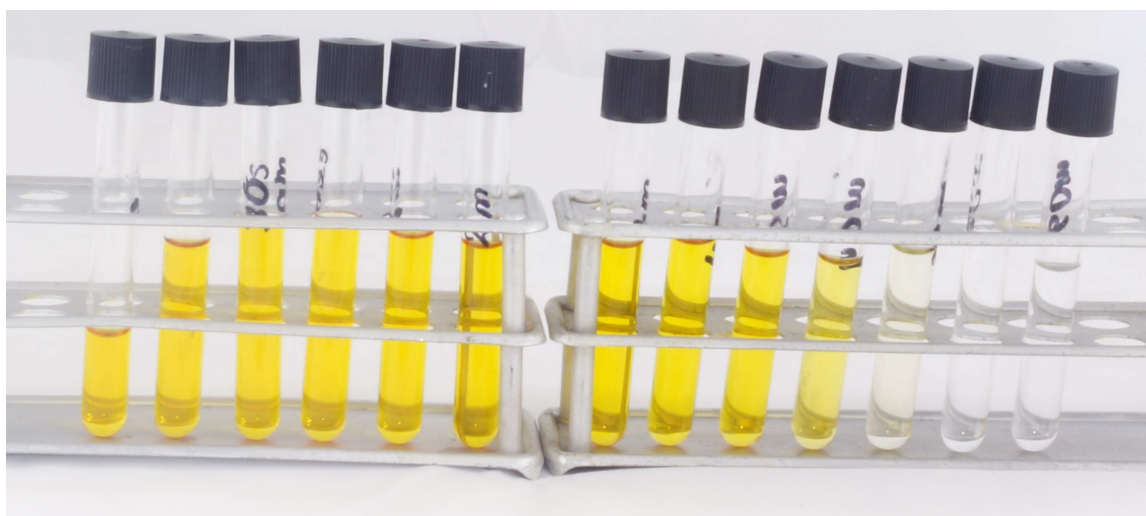
Dyskusja wyników

Procesy degradacji wodnych roztworów YKHL, RK3BS i BKBR prowadzono za pomocą ozonu oraz układów: O_3/H_2O_2 , O_3/UV , $O_3/UV/H_2O_2$. Stężenie początkowe barwników wynosiło 125 mg/L. Stężenie ozonu w gazie podawanym do reaktora wynosiło 42,3 g/Nm³, a wartości strumienia gazu zasilającego reaktor $Q_{in} = 40$ L/h. Zbadano wpływ stężenia nadtlenu wodoru w zakresie 0 – 0,1 M. W celu odwzorowania warunków przemysłowych procesy prowadzono w pH 12 (co odpowiada wartości pH ścieków włókienniczych po procesie barwienia – kąpiel po barwieniu).

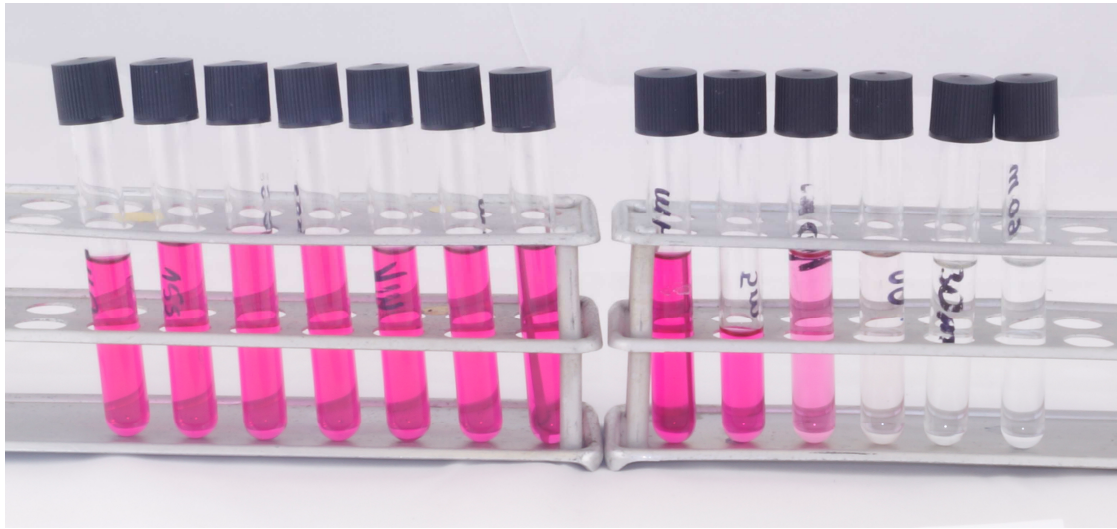
Odbarwienie

Na rysunku 2. zaprezentowano przykładowe zdjęcia próbek pobranych w trakcie trwania procesu $O_3/UV/H_2O_2$. Czasy pobrania próbek wynosiły odpowiednio: 0, 15, 30, 45, 60, 120, 180, 240, 300, 600, 1200, 1800, 3600 sekund. Wyraźnie można zaobserwować ubytek zabarwienia badanych roztworów barwników następujący w trakcie procesu utleniania. Szczególnie widoczny jest ubytek barwy zarejestrowany dla BKBR (Rys. 2.C).

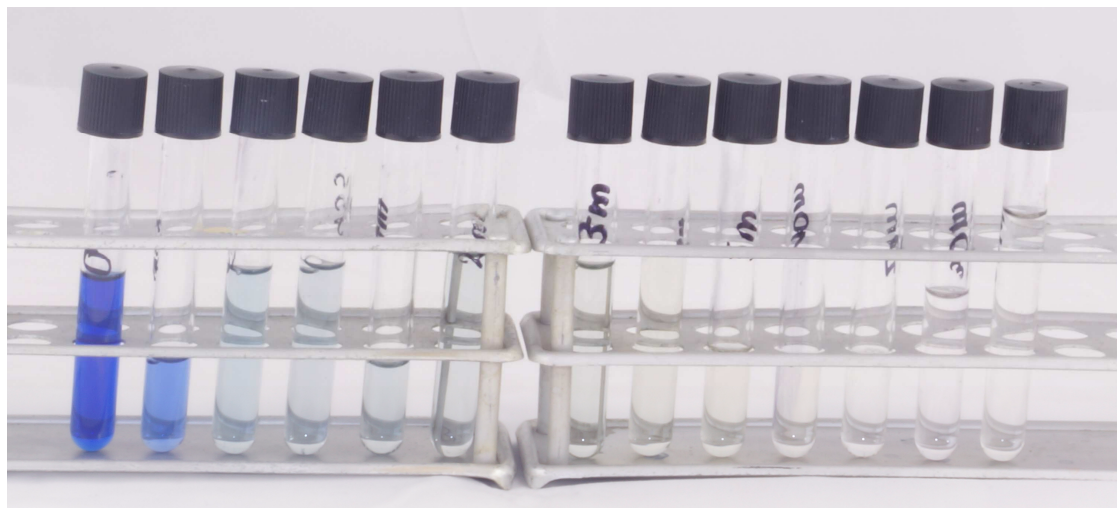
A)



B)



C)



Rys. 2. Zmiany barwy podczas procesu $O_3/UV/H_2O_2$ zachodzące podczas utleniania roztworu barwnika:
A) YKHL, B) RK3BS, C) BKBR, $C_0 = 125 \text{ mg/L}$, $0,005 \text{ M } H_2O_2$, $pH = 12$, $Q = 40 \text{ L/h}$, $C^G_{O_3} = 42,3 \text{ gO}_3/\text{Nm}^3$.

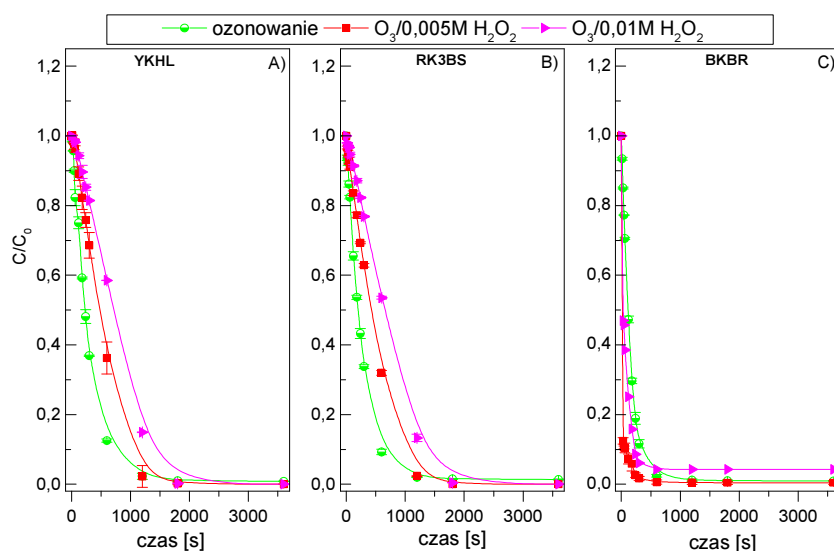
Dla wszystkich metod uzyskano wysoki stopień odbarwienia (bliski 100%) badanych roztworów barwników w relatywnie krótkim czasie (po 20 minutach).

Wpływ H_2O_2

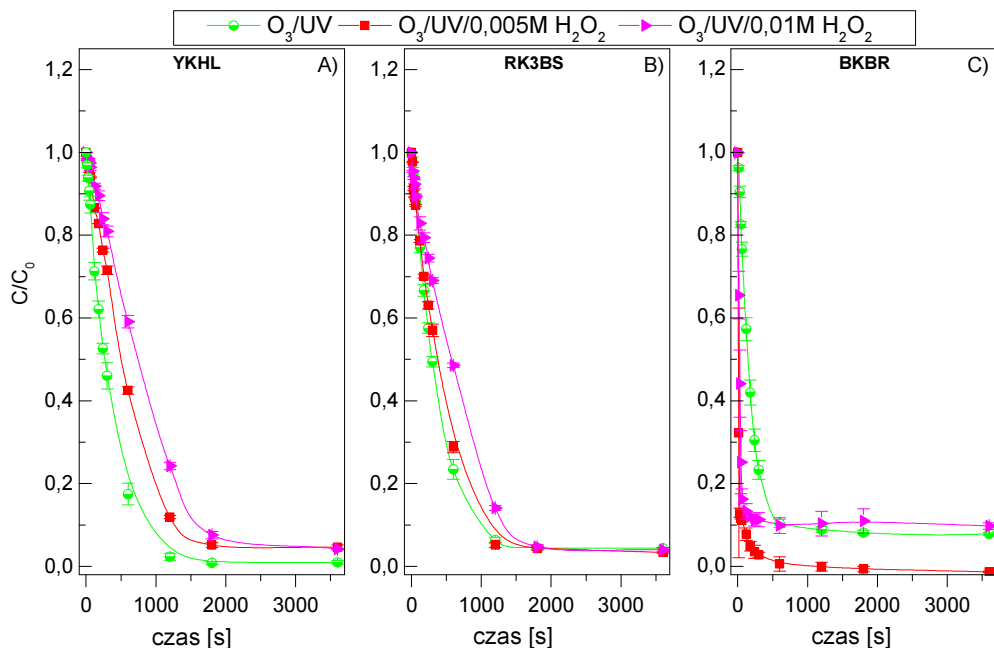
Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono silną zależność szybkości rozkładu wszystkich badanych roztworów wodnych barwników od stężenia nadtlenu wodoru. Zależność tę zaobserwowano zarówno w przypadku procesu O_3/H_2O_2 (Rys. 3.) jak i $O_3/UV/H_2O_2$ (Rys. 4.). W obu procesach wykorzystujących dodatek nadtlenu wodoru wraz ze wzrostem stężenia H_2O_2 następował spadek szybkości rozkładu badanych barwników.

Zjawisko to można tłumaczyć „zmiataniem” rodników hydroksylowych przez nadtlenek wodoru, jak przedstawiono to w reakcjach: (6), (7). Ponadto eksperyment prowadzono w środowisku alkalicznym. W mieszaninie reakcyjnej o wysokim pH ozon w znaczącej części ulegał rozkładowi z wydzieleniem rodników $\bullet\text{OH}$ (mniejszy udział bezpośrednich reakcji ozonu), które mogły zostać następnie „zmiotane”. Dodatkowo w alkalicznym środowisku reakcji nad-tlenek wodoru znajdował się w formie dysocjowanej ($\text{pK}_a= 11.6$) (Ledakowicz i in., 2002), co również sprzyjało „zmiataniu” rodników $\bullet\text{OH}$ jak przedstawiono w reakcji (11). Efekt spowolnienia jest nieco mniejszy w przypadku $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, gdyż może zachodzić reakcja (4) i część nad-tlenku wodoru jest przekształcana bezpośrednio w rodniki $\bullet\text{OH}$. Spadek szybkości rozkładu wraz ze wzrostem stężenia H_2O_2 może być wyraźnie obserwowany dla YKHL i RK3BS (Rys. 3. A) i B); Rys. 4 A) i B)). Natomiast w przypadku BKBR jest on zauważalny (wolniejszy spadek barwy w przypadku stężenia 0,01 niż 0,005M H_2O_2), lecz sam dodatek nad-tlenku wodoru w wysokim pH powodował bardzo szybkie odbarwienie próbki (Rys. 3. C) i Rys. 4. C)) – szybsze niż w przypadku ozonowania. W pH obojętnym i kwaśnym nie zaobserwowano tego zjawiska (wyniki nie pokazane w pracy). Można to tłumaczyć budową chromoforu BKBR, który łatwo może ulegać rozkładowi pod wpływem jonów HO_2^- , które powstają w reakcji (9).

Wyniki przeprowadzonego eksperymentu wskazują pośrednio na kluczową rolę pH, w którym prowadzone były badane procesy utleniania. W przypadku eksperymentów prowadzonych w innym pH efekt synergii O_3 i H_2O_2 był widoczny (Blus i in., 2011, Chung i Kim, 2011).



Rys. 3. Odbarwianie roztworów barwników w układzie $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, wartość stężenia względnego: A) YKHL, B) RK3BS, C) BKBR; stężenie ozonu w gazie podawanym do reaktora $C_{\text{O}_3}^G=42,3\text{gO}_3/\text{Nm}^3$, $Q_{\text{in}}=40\text{ L/h}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=0$; 0,05; 0,1 M, $\text{pH}=12$



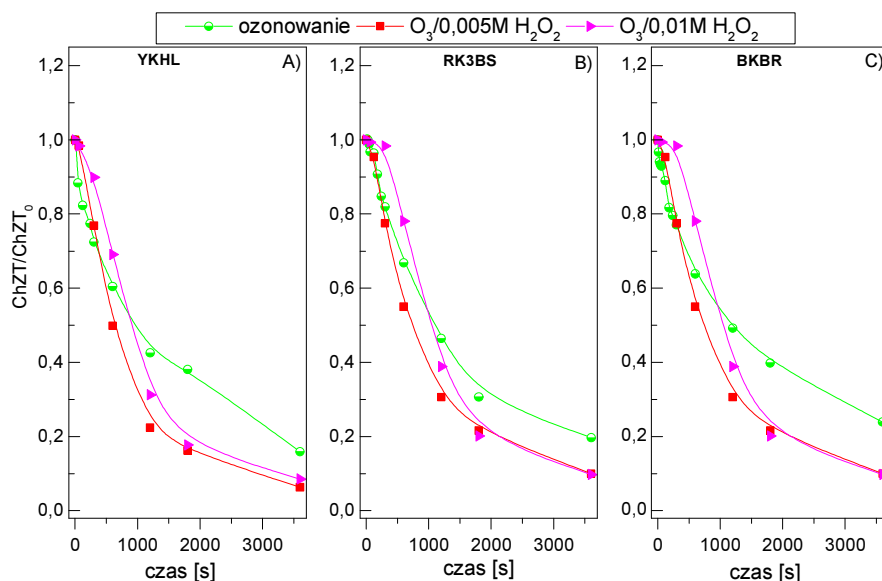
Rys. 4. Odbarwianie roztworów barwników w układzie $O_3/UV/H_2O_2$, wartość stężenia względnego: A) YKHL, B) RK3BS, C) BKBR; stężenie ozonu w gazie podawanym do reaktora $C_{O_3}^G=42,3gO_3/Nm^3$, $Q_{in}=40 L/h$, $C_{H_2O_2}=0; 0,05; 0,1 M$, $pH=12$

Wpływ UV

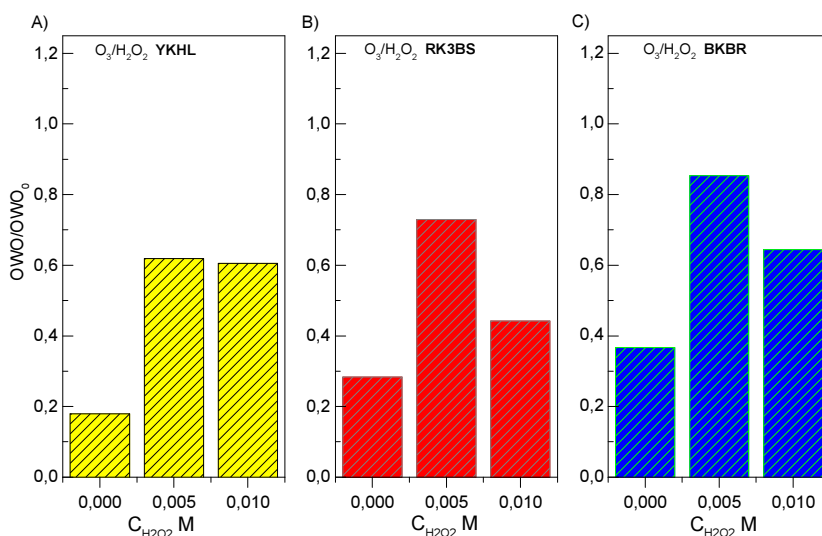
Porównując wyniki odbarwiania uzyskane dla ozonowania (Rys. 3.) i procesu O_3/UV (Rys. 4.) można zauważyć, iż są one bardzo zbliżone. Można zatem wnioskować, że w pH alkalicznym sumaryczna szybkość reakcji prowadząca do tworzenia rodników poprzez promieniowanie UV (reakcje (2), (3), (4)) zachodziła z mniejszą szybkością niż ich tworzenie na drodze samorzutnego rozkładu O_3 (reakcja (1)). Zastosowanie promieniowania UV nie podniosło zatem znacząco efektywności badanych procesów AOP.

Mineralizacja

Oceny mineralizacji dokonano dla prób roztworów badanych barwników poddanych wcześniej utlenianiu za pomocą O_3 , O_3/H_2O_2 , O_3/UV , $O_3/UV/H_2O_2$. W przypadku zastosowania O_3 i układu O_3/H_2O_2 osiągnięto między 70 a 90 % redukcji ChZT po czasie 60 minut (Rys. 5.). Dodatek nadtlenuku wodoru zwiększył redukcję ChZT średnio o 10 %. W wyniku ozonowania OWO spadło o 80 %. Natomiast jednoczesne zastosowanie O_3 i H_2O_2 spowodowało zmniejszenie redukcji OWO (Rys. 6.). Zwiększenie redukcji wskaźnika ChZT uzyskane po dodaniu H_2O_2 przy jednoczesnym zmniejszeniu redukcji OWO może świadczyć o powstawaniu w procesie O_3/H_2O_2 produktów łatwiej ulegających dalszej degradacji niż miało to miejsce w przypadku ozonowania.



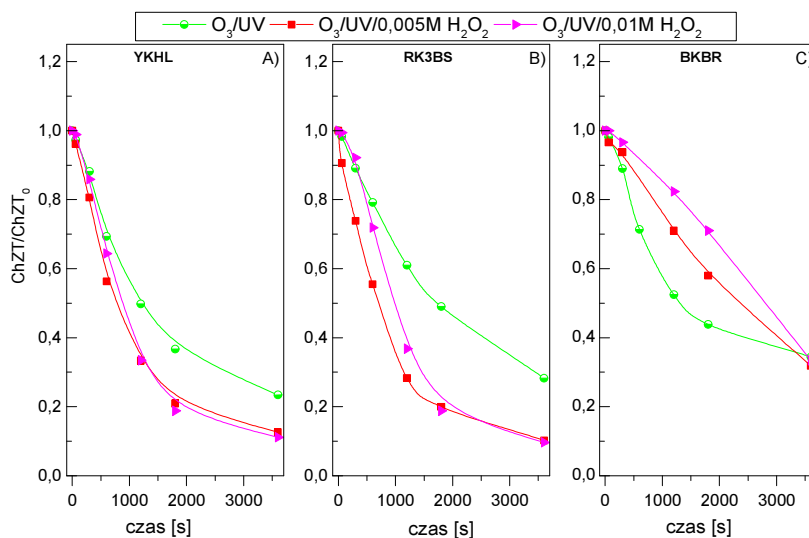
Rys. 5. Wartość $ChZT/ChZT_0$ podczas odbarwianie roztworów barwników w układzie O_3/H_2O_2 ,: A) YKHL, B) RK3BS, C) BKBR; stężenie ozonu w gazie podawanym do reaktora $C_{O_3}^G=42,3gO_3/Nm^3$, $Q_{in}=40$ L/h, $C_{H_2O_2}=0; 0,05; 0,1$ M, $pH=12$.



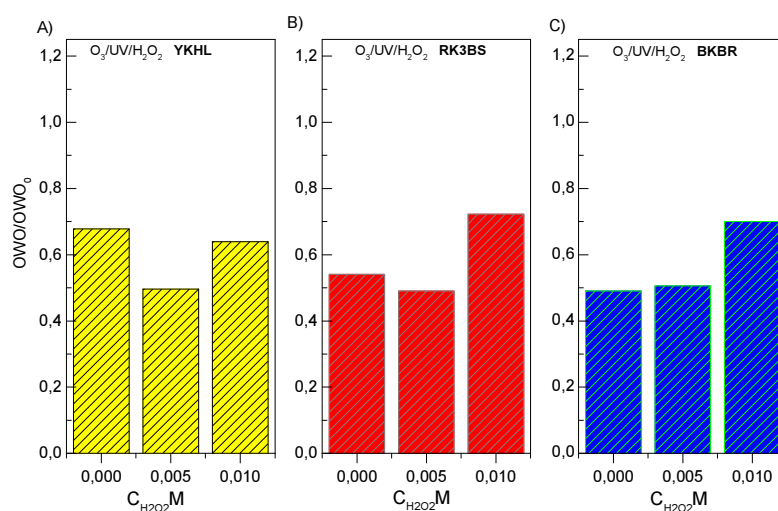
Rys. 6. Wartość OWO/OWO_0 podczas odbarwianie roztworów barwników w układzie O_3/H_2O_2 ,: A) YKHL, B) RK3BS, C) BKBR; stężenie ozonu w gazie podawanym do reaktora $C_{O_3}^G=42,3gO_3/Nm^3$, $Q_{in}=40$ L/h, $C_{H_2O_2}=0; 0,05; 0,1$ M, $pH=12$.

Na rysunku 7. zaprezentowano wyniki redukcji wskaźnika ChZT w wyniku utleniania badanych roztworów barwników w układzie O_3/UV i $O_3/UV/H_2O_2$. W przypadku YKHL i RK3BS otrzymane rezultaty są zbliżone do tych otrzymanych dla O_3 , O_3/H_2O_2 . Dodatek nadtlenu wodoru również wpływa na poprawę redukcji ChZT. Jednak w przypadku BKBR (Rys. 7. C)) tego zjawiska nie odnotowano, a uzyskane stopnie redukcji ChZT są niższe niż w przypad-

ków procesów gdzie UV nie było stosowane. Obserwacje te wymagają dokładniejszego zbadania. Wyniki redukcji OWO po zastosowaniu UV przedstawione zostały na (Rys. 8.). Redukcja OWO po zastosowaniu układu O₃/UV jest mniejsza niż w przypadku ozonowania. Natomiast wartości OWO/OWO₀ po zastosowaniu degradacji w układzie O₃/UV/H₂O₂ są zbliżone lub nieco wyższe do tych otrzymanych dla układu O₃/H₂O₂. Na tej podstawie można wnioskować, że promieniowanie UV nie wpływa na zwiększenie mineralizacji badanych rozтворów barwników.



Rys. 7. Wartość ChZT/ChZT₀ podczas odbarwianie roztworów barwników w układzie O₃/UV/H₂O₂: A) YKHL, B) RK3BS, C) BKBR; stężenie ozonu w gazie podawanym do reaktora C^G_{O₃}=42,3gO₃/Nm³, Q_{in}=40 L/h, C_{H₂O₂}= 0; 0,05; 0,1 M, pH =12.



Rys. 8. Wartość OWO/OWO₀ podczas odbarwianie roztworów barwników w układzie O₃/UV/H₂O₂: A) YKHL, B) RK3BS, C) BKBR; stężenie ozonu w gazie podawanym do reaktora C^G_{O₃}=42,3gO₃/Nm³, Q_{in}=40 L/h, C_{H₂O₂}= 0; 0,05; 0,1 M, pH =12.

Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych eksperymentów można zauważyć, iż ozonowanie i zaawansowane utlenianie są skutecznymi metodami prowadzącymi do rozkładu barwników w roztworach wodnych. Dla wszystkich metod uzyskano wysoki stopień odbarwienia badanych roztworów barwników oraz zadowalający stopień mineralizacji. Nie stwierdzono natomiast jednoznacznego efektu synergii ozonu, UV i H_2O_2 .

Zastosowanie promieniowania UV nie podnosiło znacząco efektywności badanych procesów AOP (szczególnie po uwzględnieniu energochłonności lampy UV). W przypadku metod wykorzystujących nadtlenek wodoru zaobserwowano zjawisko „zmiatania” rodników hydroksylowych, co z kolei skutkowało obniżeniem efektywności odbarwiania. Wnioskowano, iż powyższe obserwacje mają związek pH środowiska reakcyjnego. Wyniki przeprowadzonych eksperymentów wskazują zatem pośrednio na kluczową rolę pH, w którym prowadzone były badane procesy utleniania.

Jednocześnie zauważono iż dodatek nadtlenku wodoru pozytywnie wpływał na redukcję wskaźnika ChZT przy wzroście OWO, co może świadczyć o powstawaniu produktów łatwiej ulegających dalszej degradacji.

Przyjmując jako kryterium stopień odbarwienia najefektywniejszym procesem degradacji badanych roztworów barwników było ozonowanie. Z kolei biorąc pod uwagę stopień mineralizacji należałoby zarekomendować proces O_3/H_2O_2 . Zagadnienia przedstawione w pracy wymagają dalszych badań np. oceny toksyczności produktów powstających podczas ozonowania i procesów zaawansowanego utleniania.

Podziękowanie

Prezentowane wyniki badań zostały uzyskane podczas realizacji projektu ICBTOS Nr PBS2/A9/22/2013. Autorzy dziękują Narodowemu Centrum Badań i Rozwoju za finansowe wsparcie tego projektu.

Autorzy dziękują Zakładowi Włókienniczemu Biliński Sp.j. z Konstanczyna Łódzkiego za okazaną pomoc i współpracę.

Marta Gmurek dziękuje Fundacji Nauki Polskiej za finansowanie stypendium w ramach programu START.

Literatura

Al-Kdasi A., Idris A., Saed K., Guan C. T. (2004). Treatment of textile wastewater by advanced oxidation processes – a review, *International Journal*, 6 (3), 222-230

Arslan I., Akmehmet Balcioglu I., Tuhkanen T. (1999). Advanced Oxidation of Synthetic Dyehouse Effluent by O₃, H₂O₂/O₃ and H₂O₂/UV Processes, *Environmental Technology* (20), 921-931

Bilińska L., Gmurek M., Ledakowicz S. (2015). Application of advanced oxidation technologies for decolorization and mineralization of textile wastewaters, *J. Adv. Oxid. Technol.* 18 (2), ISSN 1203-8407, 185 - 194

Blus K., Brzeska M., Perkowski J. (2011). Oczyszczanie ścieków po procesie aplikacji C.I. Reactive Black 5 na włókno celulozowe, *Materiały konferencyjne XXVII Seminarium Polskich Kolorystów*, 99 – 110, ISBN 978-83-927176-3-8

Chung J., Kim J. (2011). Application of advanced oxidation processes to remove refractory compounds from dye wastewater, *Desalination and Water Treatment* (25), 233–240, doi: 10.5004/dwt.2011.1935

Colindres P., Yee-Madeira H., Reguera E. (2010). Removal of Reactive Black 5 from aqueous solution by ozone for water reuse in textile dyeing processes, *Desalination* 258 154–158, doi:10.1016/j.desal.2010.03.021

Dulov, A., Dulova, N., Trapido, M. (2011). Combined Physicochemical Treatment of Textile and Mixed Industrial Wastewater. *Ozone: Science & Engineering*, 33: 285–293, doi: 10.1080/01919512.2011.583136

Shaikh I. A., Ahmed F., Sahito A. R., Pathan A. A., In-situ Decolorization of Residual Dye Effluent in Textile Jet Dyeing Machine by Ozone, *Pak. J. Anal. Environ. Chem.* Vol. 15, No. 2 (2014), 71 – 76

Kurbus T., Majcen Le Marechal A., Brodnjak Voncinab D. (2003). Comparison of H₂O₂/UV, H₂O₂/O₃ and H₂O₂/Fe²⁺ processes for the decolorisation of vinylsulphone reactive dyes, *Dyes and Pigments* 58, 245–252, doi:10.1016/S0143-7208(03)00085-8

Ledakowicz S., Miller J. S., Perkowski J. (2002). Zarzycki R. (editor). *Procesy zaawansowanego utleniania z udziałem kilku czynników utleniających, Zaawansowane techniki utleniania w ochronie środowiska*, Polska Akademia Nauk Oddział w Łodzi, Komisja Ochrony Środowiska, Łódź, 132 – 173, ISBN 83-86492-13-9

Perez A., Poznyak T., Chairez I., (2013). Effect of Additives on Ozone-Based Decomposition of Reactive Black 5 and Direct Red 28 Dyes, *Water Environ. Res.*, 85, 291 – 300, doi:10.2175/106143013X13596524515988

Somensi C.A., Simionatto E. L., Bertoli S. L., Wisniewski Jr.,A., Radetski C. M. (2010). Use of ozone in a pilot-scale plant for textile wastewater pre-treatment: Physico-chemical efficiency, degradation by-products identification and environmental toxicity of treated wastewater, *Journal of Hazardous Materials* 175, 235–240, doi:10.1016/j.jhazmat.2009.09.154

Tabrizi M.T.F., Glasser D., Hildebrandt D., (2011). Wastewater treatment of reactive dyestuffs by ozonation in a semi-batch reactor, *Chemical Engineering Journal* 166 662–668, doi:10.1016/j.cej.2010.11.043

Zarzycki R., (2002). *Zaawansowane techniki utleniania w ochronie środowiska*, Polska Akademia Nauk Oddział w Łodzi, Komisja Ochrony Środowiska, Łódź, 1 – 4, ISBN 83-86492-13-9

Artykuł recenzowany

System oczyszczania ścieków włókienniczych oparty na idei zamykania obiegów wody w Zakładzie Włókienniczym Biliński Sp. j.

Textile wastewater treatment system based on the idea of closed water circuit in the Textile Company Bilinski

Kamil Biliński¹⁾

Lucyna Bilińska¹⁾

Stanisław Ledakowicz²⁾

¹⁾*Zakład Włókienniczy Biliński Sp. j.*

²⁾*Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka*

Streszczenie

W pracy zaprezentowano kompleksowy system oczyszczania ścieków włókienniczych zaimplementowany w Zakładzie Włókienniczym Biliński Sp. j. w Konstancynie Łódzkim. Ścieki powstające w zakładzie, zgodnie z zaleceniami do stosowania BAT podzielono na strumienie i skierowano do najbardziej odpowiednich procesów oczyszczania. Strumień ścieków wysoko-obciążonych, trudno ulegających biodegradacji, oczyszczany jest w instalacji wykorzystującej koagulację i flokulację. Po uzyskaniu wskaźników spełniających wymogi lokalnych urzędów ochrony środowiska, ścieki kierowane są miejskiej sieci kanalizacyjnej. Natomiast strumień ścieków bardziej podatnych na biodegradację oczyszczany jest metodą biologiczną połączoną z ultrafiltracją i ozonowaniem. Zastosowanie takiego rozwiązania pozwoliło ponownie wykorzystać oczyszczoną w ten sposób wodę w procesach produkcyjnych, a tym samym częściowo zamknąć obieg wody w zakładzie.

Abstract

A comprehensive textile wastewater treatment system implemented at the Textile Company Bilinski in Konstancynow Lodzki have been presented in this work. In accordance to the BAT application guidelines, wastewater generated in the factory, was divided into two streams and sent to the most appropriate treatment processes. High-loaded wastewater stream, which is hardly biodegradable, is treated by coagulation-flocculation system. Limiting emission factors are achieved as a result of this treatment so dumping into the municipal sewer is done. While the more likely biodegradable, low-loaded, wastewater stream is cleaned by using a biological treatment combined with ultrafiltration and ozonation. Thanks to this solution reusing of purified wastewater in the production processes is done, so a partially closed water circuit in the factory was created.

Wstęp

W krajach Unii Europejskiej od ponad 20 lat istnieje wysoka świadomość konieczności ochrony środowiska. Dbalność o zasoby naturalne na równi z rozwojem gospodarczym przy jednoczesnym zachowaniu odpowiedzialności społecznej stanowi podstawy „zrównoważonego rozwoju”. W przemyśle idea ta realizowana jest głównie poprzez minimalizowanie emisji zanieczyszczeń i ograniczanie ich powstawania. Możliwe jest to dzięki zastosowaniu nowoczesnych technologii, maszyn i urządzeń, czyli tzw. najlepszych dostępnych technik – BAT (Best Available Techniques). Obszary do stosowania BAT zostały wskazane w Dokumentie Referencyjnym Dyrektywy IPPC (Integrated Pollution Prevention and Control) [TXT, 2003].

Jednym z bardziej uciążliwych przemysłów dla środowiska jest przemysł włókienniczy. Charakteryzuje się on szczególnie wysoką wodochłonnością. Jednostkowe zużycie wody w przedsiębiorstwach zajmujących się barwieniem i wykańczaniem tekstyliów może sięgać 150 – 350 L/kg wyrobu. Natomiast ilość generowanych ścieków wynosi 50 – 200 L/kg wyrobu [Sójka-Ledakowicz i in. 2009]. Jednocześnie ścieki te odznaczają się wysoką wartością pH, intensywną barwą i zasoleniem. Powoduje to ich wysoką toksyczność w stosunku do organizmów żywych, a co za tym idzie niską podatność na biodegradację.

Świadomi takiej specyfiki ścieków włókienniczych eksperci UE jako obszary do zastosowania rozwiązań BAT wskazali:

- zarządzanie strumieniami ścieków,
- scharakteryzowanie różnych strumieni ścieków powstających w procesach produkcyjnych,
- instalowanie systemów selektywnego zbierania wysoko zanieczyszczonych ścieków w celu bardziej efektywnej ich obróbki,
- oddzielne zbieranie stałych zanieczyszczeń,
- kierowanie zanieczyszczonych ścieków do najbardziej odpowiedniej oczyszczalni,
- unikanie wprowadzania tych składników ścieków do oczyszczalni biologicznych, które mogłyby spowodować wadliwe działanie systemu oczyszczania,
- poddanie obróbce, odpowiednią techniką strumieni ścieków zawierających niebiodegradowalne frakcje przed oczyszczaniem biologicznym [TXT, 2003; Mikułka i in. 2003].

Te wytyczne były podstawą do stworzenia systemu oczyszczania i zamykania obiegów wody w Zakładzie Włókienniczym „Biliński” w Konstantynowie Łódzkim. System oczyszczania ścieków oparty został na założeniu kierowania wydzielonych strumieni ście-

ków do najbardziej odpowiednich oczyszczalni. Na podstawie badań ścieków powstających w procesach produkcyjnych wyodrębniono ich dwa główne strumienie:

- niskoobciążone, ulegające procesom biodegradacji, kierowane do oczyszczalni chemiczno-biologicznej, a następnie zawracane do procesów produkcji;
- wysokoobciążone, barwne, zasolone, o wysokim pH, poddawane koagulacji i kierowane do miejskiej sieci kanalizacyjnej.

W tab. 1 przedstawiono dopuszczalne wartości wskaźników wybranych zanieczyszczeń w ściekach przemysłowych wprowadzanych do urządzeń kanalizacyjnych w Gminie Konstancinów Łódzki [Uchwała Rady Miejskiej, 2005].

Tab. 1. Dopuszczalne wartości wskaźników wybranych zanieczyszczeń w ściekach przemysłowych wprowadzanych do urządzeń kanalizacyjnych w Gminie Konstancinów Łódzki

Temp.	pH	ChZT	BZT ₅	N _{ogól.}	P _{ogól.}	Cl ⁻
°C		mgO ₂ /L	mgO ₂ /L	mg/L	mg/L	mg/L
do 35,0	6,5 – 9,5	do 669	do 310	do 56	do 8,2	do 2000*

*) Przy stężeniu siarczanów do 100 mg SO₄/dm³

Stosowane techniki analityczne

Oznaczenia azotu ogólnego (LCK 238), fosforu ogólnego (LCK 348), chlorków (LCK 311), ChZT – chemicznego zapotrzebowania na tlen (LCK 514) i BZT₅ – pięciodobowego biochemicznego zapotrzebowanie na tlen (LCK 555) wykonywano przy zastosowaniu standardowych metod zgodnie z procedurą podaną przez producenta aparatem HACH-LANGE DR 3500. Odczyn pH i temperaturę oznaczano za pomocą wielofunkcyjnego aparatu pomiarowego firmy ELMETRON CX-461.

System koagulacji-flokulacji

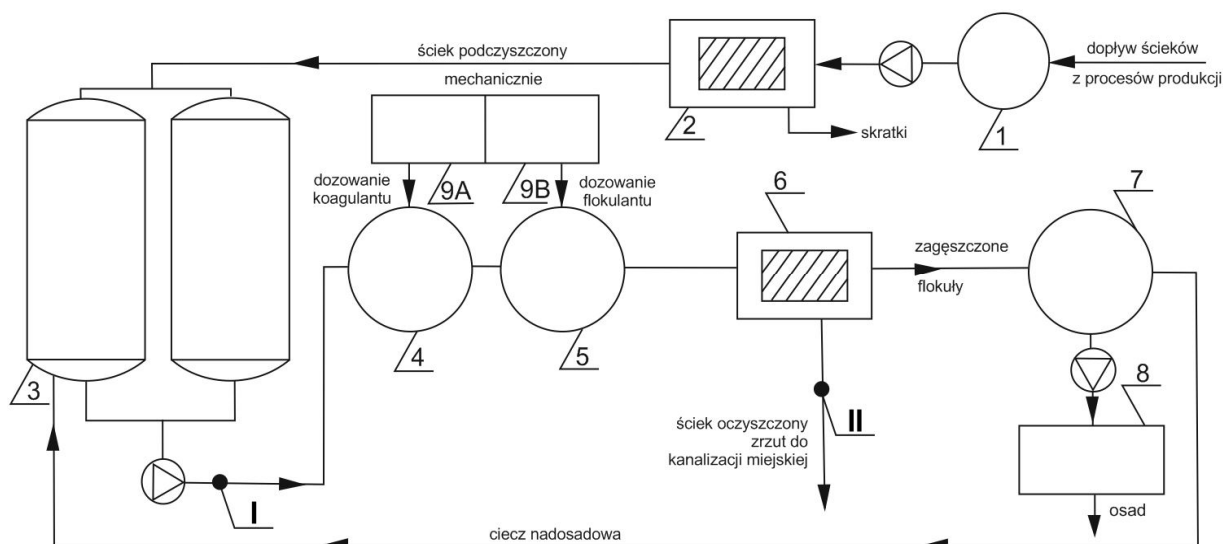
Ideowy schemat oczyszczania przedstawiono na rysunku 1. Na proces ten składa się szereg następujących po sobie operacji: filtracja, uśrednienie, koagulacja, flokulacja, oddzielenie i zagospodarowanie osadu. Po oczyszczeniu ścieki kierowane są do miejskiego systemu kanalizacyjnego.



Rys. 1. Ideowy schemat oczyszczania strumienia ścieków wysokoobciążonych za pomocą systemu koagulacji-flokulacji.

Schemat instalacji przedstawiono natomiast na rysunku 2. Proces oczyszczania za pomocą tej instalacji przebiega następująco:

- ścieki przemysłowe (strumień wysoko-obciążony) spływają grawitacyjnie do studni kanalizacyjnej o pojemności 10 m³ (1.), skąd za pomocą pomp zatapialnych tłoczone są na obrotowy filtr cząstek stałych (2.) – sito 0,3 mm (skratki z procesu filtracji kolekcjonowane są w osobnym pojemniku);
- przefiltrowany ściek, spływa grawitacyjnie do dwóch zbiorników uśredniających o objętości 60 m³ każdy, połączonych równolegle kolektorami (3.);
- uśrednione ścieki tłoczone są za pomocą pompy zatapialnej do zbiorników szybkiego (4.) i wolnego (5.) mieszania, połączonych szeregowo w kierunku przepływu;
- do pierwszego zbiornika (4.), za pomocą pompy membranowej dozowany jest ze zbiornika podziemnego (9A.) koagulant;
- w zbiorniku (4.) następuje mieszanie ścieków z koagulantem, mieszadłem wysokoobrotowym (800 obr/min);
- następnie ścieki trafiają do zbiornika (5.), gdzie ze stacji przygotowania polielektrolitu (9B.), za pomocą pomp membranowych, dozowany jest przygotowany z emulsji polielektrolit;
- w zbiorniku (5.) ścieki mieszane są mieszadłem śrubowym z prędkością 92 obr/min; po procesie koagulacji i flokulacji ścieki spływają grawitacyjnie do mikrofiltra obrotowego SCRUFILTER® (6);
- mikrofiltr, wyposażony w sito obrotowe (0,4 mm) i płaskownik w kształcie śruby Archimedesesa ułożony po wewnętrznej stronie sita pozwala na oddzielenie osadu;
- przefiltrowane ścieki spływają grawitacyjnie do kolektora kanalizacji miejskiej, a częściowo zagęszczone flokuły odprowadzane są grawitacyjnie do osadnika (7.);
- ciecz nadosadowa z osadnika (7.) zawracana jest grawitacyjnie do zbiorników uśredniających (3.), natomiast zagęszczony osad przepompowywany zostaje do prasy osadu (8.);
- ciecz po odwodnieniu osadu zawracana jest do zbiorników uśredniających (3.), natomiast odwodniony osad kolekcjonowany jest w kontenerze po czym przekazywany zostaje do utylizacji.



Rys. 2. Schemat instalacji chemicznego systemu oczyszczania ścieków w Zakładzie Włókienniczym „Biliński” Sp. j. 1) studzienka zbiorcza, 2) filtr pospieszny działający w ruchu wirowym, 3) zbiorniki uśredniające 60 m³, 4) komora szybkiego mieszania, 5) komora wolnego mieszania, 6) mikrofiltr bębnowy SCRUFILTER®, 7) osadnik, 8) prasa, 9A) zbiornik koagulantu, 9B) stacja przygotowania flokulantu I) miejsce poboru próbek ścieku surowego, II) miejsce poboru próbek ścieku oczyszczonego.

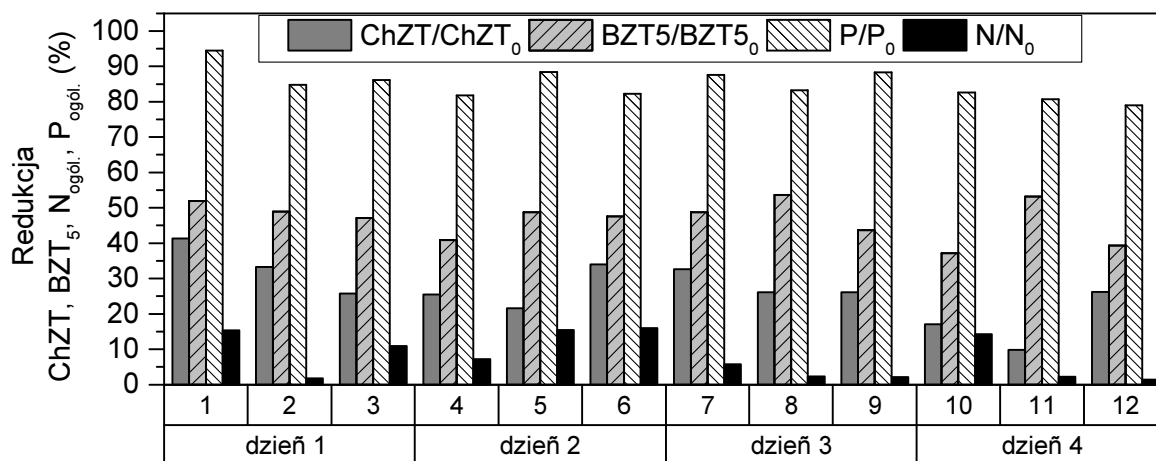
W procesie oczyszczania stosowane są koagulant PAX 18 i polielektrolit Flopam EM 532. Środki te do zastosowania przemysłowego wybrano na podstawie przeprowadzonych badań laboratoryjnych. Przy wyborze pod uwagę wzięto efektywność działania tych środków, jak i ich cenę. Dobór koagulantu i flokulantu jest wykonywany indywidualnie. Efektywność działania tych środków zależy od charakterystyki ścieków [Łotomski i Szpindor, 1999; Kowal i Świdorska-Bróz, 2007].

Ścieki przemysłu włókienniczego charakteryzuje duża zmienność, dlatego przedstawiono badania pracy podczyszczalni prowadzone w ciągu czterech dni. Próbki ścieków przed i po procesie koagulacji-flokulacji pobierano w stałych odstępach czasu. W tabeli 2. ujęto wskaźniki ścieków surowych.

Tab. 2. Wskaźniki charakteryzujące ścieki przed procesem koagulacji i flokulacji

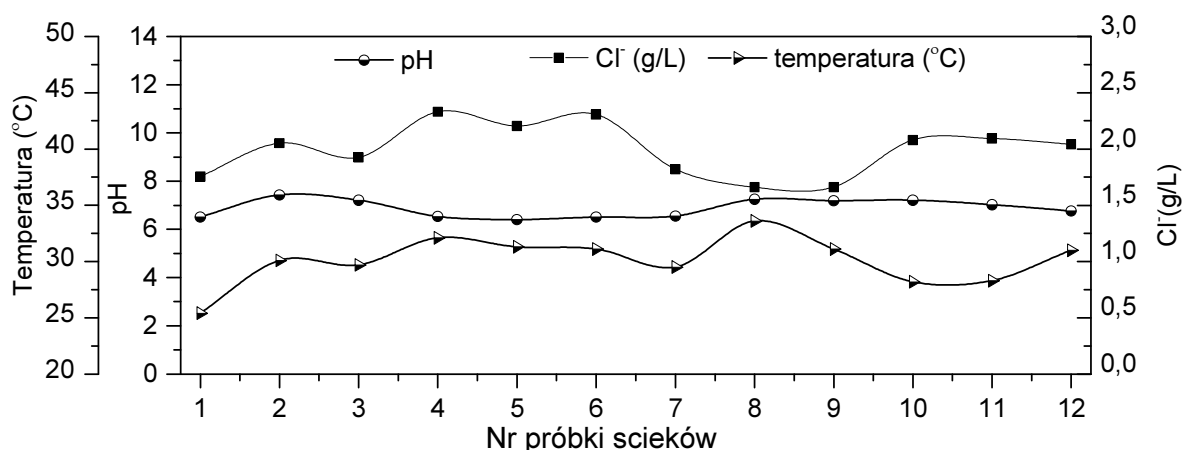
Nr próby	pH	ChZT mgO ₂ /L	BZT ₅ mgO ₂ /L	N _{ogól.} mg/L	P _{ogól.} mg/L	Cl ⁻ mg/L
1	8,66	1185	420	67,6	6,83	1717
2	8,81	1055	411	48,4	5,99	2015
3	8,75	1045	416	47,7	5,72	1992
4	8,41	742	440	65,2	1,03	2298

5	8,6	750	410	53,9	1,15	2280
6	8,46	891	420	62,0	1,15	2377
7	9,13	983	320	93,8	3,36	1703
8	9,64	1235	320	72,9	5,08	1550
9	9,6	1260	340	71,6	4,69	1472
10	8,79	692	360	86,9	1,81	2077
11	8,76	638	340	88,8	1,65	2066
12	8,64	882	340	96,5	1,98	2042



Rys. 3. Wyniki redukcji wskaźników ChZT, BZT, azotu i fosforu ogólnego (%) po oczyszczaniu za pomocą systemu koagulacji-flokulacji.

Na rysunku 3. pokazano wyniki redukcji podstawowych wskaźników charakteryzujących ścieki: ChZT, BZT, azot i fosfor ogólny po procesie oczyszczania. W trakcie czterech dni pracy podczyszczalni ścieków włókienniczych (strumień ścieków wysokoobciążonych) zauważono niezmiennie wysoki stopień redukcji fosforu ogólnego – ponad 90 %, sięgający nawet 15 % stopień redukcji azotu ogólnego, 30 % - 40 % redukcji wskaźnika ChZT i ok. 50 % redukcji BZT₅.

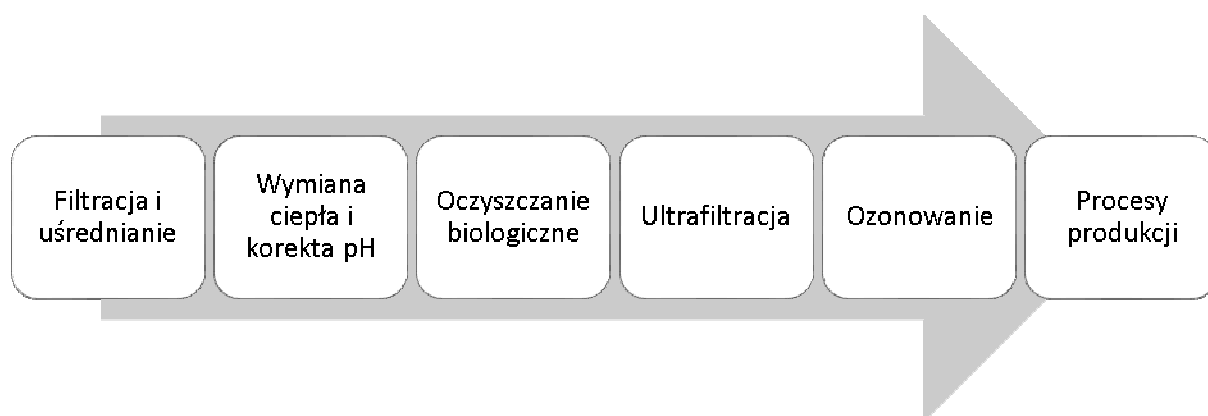


Rys. 4. Wyniki pomiarów wskaźników oczyszczonych ścieków przemysłowych: pH, temperatura, stężenie chlorków

Na podstawie przedstawionych na rys. 4 wyników pomiarów można stwierdzić, że wartość pH wahała się od 6,5 do 7,5; temperatura oczyszczonych ścieków nie przekroczyła 35⁰ C a zawartość chlorków natomiast wynosiła od 1750 do 2400 mg/L.

Oczyszczalnia chemiczno-biologiczna

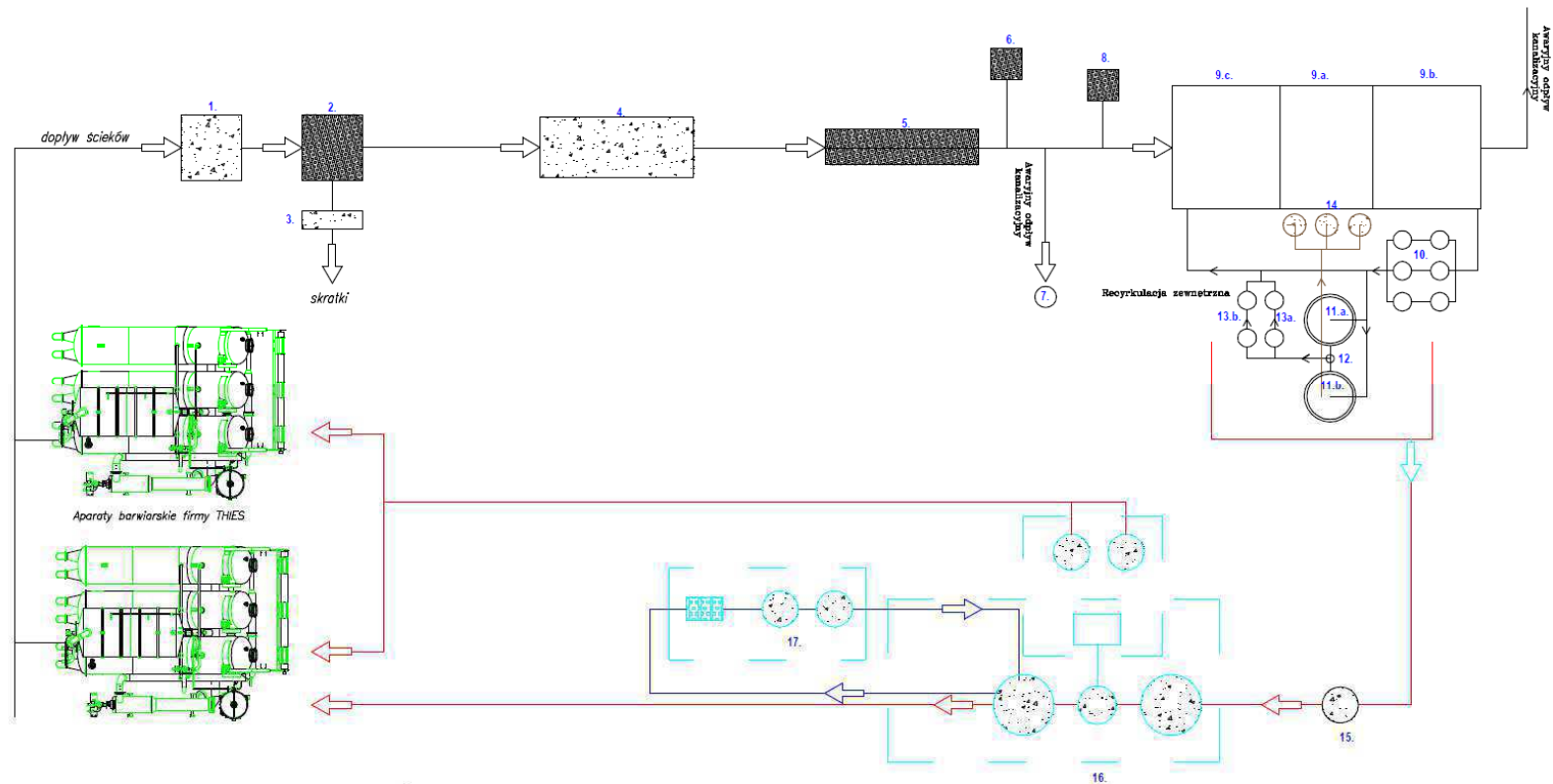
Wydzielony ze ścieków ogólnych strumień ścieków niskoobciążonych (wartość pH 7 – 8, przewodnictwo 3,5 mS/cm, średnia zawartość chlorków 1,5 g/L, średnie ChZT 750, średnie BZT₅ 330) poddawany jest oczyszczaniu w oczyszczalni chemiczno-biologicznej tzw. „linia odnowy wody”. Ideę działania systemu chemiczno-biologicznego przedstawiono schematycznie na rys. 5. Prezentowany system oczyszczania został oparty na połączeniu metod biologicznych i fizykochemicznych. Obejmuje on następujące etapy: filtracja, uśrednianie, wymiana ciepła, korekta pH, oczyszczanie biologiczne, ultrafiltracja, ozonowanie, wymiana jonowa z adsorpcją. Ścieki po oczyszczeniu używane są ponownie w procesach produkcyjnych.



Rys. 5. Ideowy schemat oczyszczania strumienia ścieków niskoobciążonych za pomocą systemu chemiczno-biologicznego.

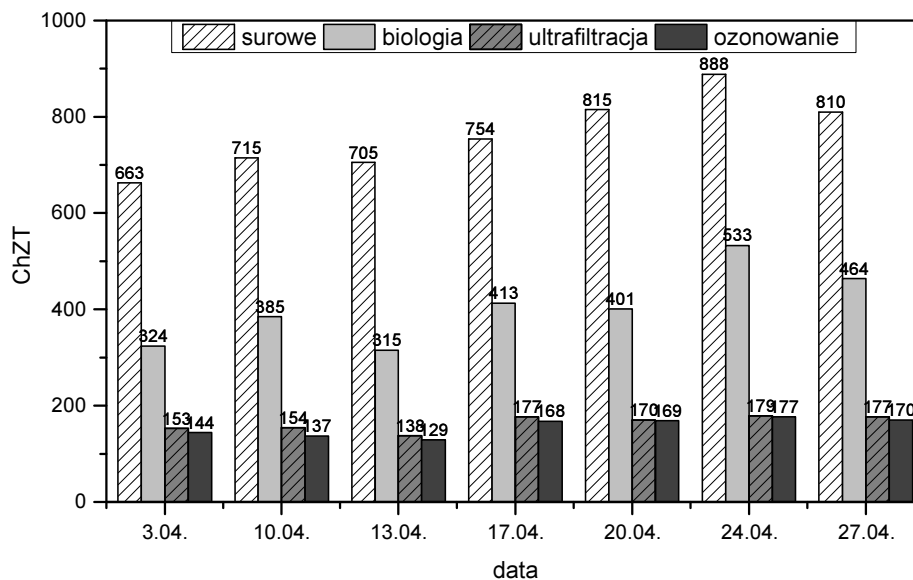
Szczegółowy schemat oczyszczalni chemiczno-biologicznej „linia odnowy wody” przedstawiono na rysunku 6. Ścieki powstające w zakładzie są kierowane w pierwszej kolejności do zbiornika przejściowego o pojemności 10 m³ (1). Filtracja wstępna realizowana jest za pomocą samoczyszczącego filtra siatkowego, tzw. „łapacza bębnowego” firmy PFTechnology Sp. z o.o. (2). Oddzielone w procesie filtracji skratki składowane są w zbiorniku (3). Następnie ścieki trafiają do zbiornika uśredniającego o pojemności 50m³(4). Po czym ścieki zostają schłodzone przy użyciu rurowego wymiennika ciepła firmy Dofama Thies (5). W następnej kolejności, po uprzednim dozowaniu kwasu (6.) i korekcie pH, ścieki zostają przepompowane do modułów biologicznych (9.a., 9.b., 9.c.). Działanie reaktorów biologicznych zostało oparte na klasycznym rozwiązaniu oczyszczania za pomocą osadu czynnego w układzie nityfikacja – denityfikacja. Po oczyszczaniu biologicznym osad czynny jest usuwany przez system membran ultrafiltracyjnych BIO-CEL® BC100F i BC400 niemieckiej firmy MicroDyn Nadir (10. – 13.a.). W instalacji nie zastosowano osadnika wtórnego. Następnie ścieki kierowane zostają do zbiornika buforowego (15.), po czym do instalacji ozonowej firmy Thies (16.), gdzie następuje końcowe ich podczyszczenie i dezynfekcja. Oczyszczalnia została wyposażona także w instalację tlenowej stabilizacji osadu nadmiernego (14.), lecz z uwagi na małą ilość osadu nie jest ona wykorzystywana. Dodatkowo planowane jest zasypanie złóż jonitowych (17.)

Dokładniejszy opis działania oczyszczalni chemiczno-biologicznej „linii odnowy wody” przybliżony został w Materiałach konferencyjnych XXVIII Seminarium Polskich Kolorystów [Bilińska i Biliński, 2012]



Rys. 6. Schemat instalacji chemiczno-biologicznego systemu oczyszczania ścieków – linia odnowy wody w Zakładzie Włókienniczym „Biliński” Sp. j.: 1. zbiornik przejściowy z pompą ssącą $V=10\text{m}^3$, 2. łącznik bębnowy z napływem wewnętrznym LBW 600 x 1570; 3. zbiornik na skratki 4. zbiornik wyrównawczy 50m^3 5. wymiennik ciepła Thies, 6. System dozowania kwasu ze zbiornikiem buforowym 2m^3 , 7. studzienka zbiorcza kanalizacji technologicznych, 8. system dozowania koagulantu ze zbiornikiem buforowym 1m^3 , 9.a. i 9.b. komora nityfikacyjna, 9.c. komora denityfikacyjna, 10. system membran ultra filtracyjnych połączonych w trzy bloki o wydajności $15\text{m}^3/\text{h}$ każdy umieszczone w zbiornikach o pojemności 28m^3 , 11.a. Osadnik o przepływie nominalnym $8\text{m}^3/\text{h}$, 11.b. planowana inwestycja osadnika przepływie nominalnym $8\text{m}^3/\text{h}$, 12. studzienka zbiorcza z pompą zasilającą kolejne moduły membran, 13.a. Dwie membrany ultra filtracyjne połączone w jeden blok o wydajności $15\text{m}^3/\text{h}$ umieszczone w zbiornikach o pojemności 28m^3 , 13.b. planowana inwestycja: dwie membrany ultrafiltracyjne, 14. trzy reaktory termofilowej stabilizacji osadu z płaszczem termicznym o pojemności każdy 18m^3 do przeprowadzenia, 15. moduł zbiornika permeatu z przelewem do zbiornika buforowego 8m^3 z systemem pomp i filtrem zabezpieczającym, 16. moduł generatora ozonu wyposażony w kolumnę reakcyjną i 2 zbiorniki buforowe po 30m^3 , 17. moduł filtrów pospiesznych o pojemności 7m^3 (do zasypu jonitem) wyposażony w system sterylizacji UV.

Na rysunku 7. przedstawiono wartości wskaźnika ChZT po kolejnych etapach oczyszczania za pomocą systemu chemiczno-biologicznego w „linii odnowy wody” odnotowane w kwietniu 2015 r. Zaobserwować można spadek wskaźnika ChZT po każdym etapie oczyszczania. Redukcja wskaźnika ChZT po ozonowaniu nie jest znacząca, ale jego zastosowanie powoduje redukcję zabarwienia i dezynfekcję oczyszczanych ścieków. Oczyszczona za pomocą prezentowanego systemu woda zostaje powtórnie wykorzystana w procesach produkcyjnych.



Rys. 7. Wyniki wskaźników ChZT, po poszczególnych etapach oczyszczania za pomocą systemu chemiczno-biologicznego.

Podsumowanie

Wdrożenie wytycznych do stosowania BAT w Zakładzie Włókienniczym Biliński Sp.j. zaowocowało stworzeniem innowacyjnego systemu oczyszczania ścieków opartego na idei podziału ścieków na strumienie i kierowania ich do najbardziej odpowiednich oczyszczalni. W wyniku badań scharakteryzowane i wyodrębnione zostały: strumień ścieków niskoobciążonych i strumień ścieków wysokoobciążonych. Zastosowanie instalacji koagulacji-flokulacji pozwoliło uzyskać zadowalającą redukcję wskaźników strumienia wysokoobciążonego. Oczyszczone ścieki spełniły warunki określone do zrzutu do miejskiej sieci kanalizacyjnej. Jednakże odnotowano niewielkie chwilowe przekroczenia zawartości chlorków, co wynikało ze zmienności zasolenia ścieków surowych. Proces koagulacji polega na wprowadzaniu dodatkowego ładunku soli do oczyszczanych ścieków. W przypadku ścieków włókienniczych, w których występuje wysoki początkowy poziom chlorków i siarczanów może być spowodowany tym przekroczeniem. Natomiast redukcja zanieczyszczeń, monitorowana za pomocą wskaźnika ChZT, uzyskana w wyniku oczyszczania strumienia niskoobciążonego za pomocą systemu chemiczno-biologicznego pozwoliła na powtórne wykorzystanie oczyszczonej w ten sposób wody. Dzięki zastosowaniu prezentowanego rozwiązania możliwe było częściowe zamknięcie obiegu technologicznej.

Podziękowanie

Część wyników badań służących modernizacji systemu oczyszczania ścieków z ZW Biliński zostało uzyskanych podczas realizacji projektu ICBTOS Nr PBS2/A9/22/2013. Autorzy dziękują Narodowemu Centrum Badań i Rozwoju za finansowe wsparcie tego projektu.

Literatura

Bilińska L., Biliński K., 2012. *System oczyszczania ścieków i zamykania obiegu wody – linia odnowy wody w Zakładzie Włókienniczym Biliński Sp. j.*, Materiały Konferencyjne XXVIII Seminarium Polskich Kolorystów, 7 – 14.

European Commission, 2003. *Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) Reference Document on Best Available Techniques for the Textiles Industry – BREF code: TXT.*

Kowal A. L., Świdowska-Bróz M., 2007. *Oczyszczanie wody. Podstawy teoretyczne i technologiczne, procesy i urządzenia* Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa

Łotomski J., Szpindor A., 1999. *Nowoczesne systemy oczyszczania ścieków* Arkady, Warszawa

Michułka M. (red.), Ledakowicz-Sójka J., Gajdzicki B., Machnowski W., Żyła R., Lewartowska J., Grzywacz K., Strzelecka-Jastrząb E., *Charakterystyka technologiczna przemysłu włókienniczego w Unii Europejskiej*, 2003. Ministerstwo Środowiska, Warszawa

Rada Miejska w Konstantynowie Łódzkim, 2005. *Uchwała XVII/345/05 z dnia 8 grudnia 2005 roku. Regulaminu dostarczania wody i odprowadzania ścieków przez przedsiębiorstwa wodociągowo-kanalizacyjne działające na terenie miasta Konstantynowa Łódzkiego.*

Sójka-Ledadowicz J., Kos L., Żyła R., i wsp. *Utlenianie chemiczne jako etap wysokoefektywnych technologii oczyszczania ścieków włókienniczych umożliwiającym powtórne wykorzystanie wody*, Przegląd włókienniczy Włókno Odzież Skóra, 2009, 6-7, 61 – 64.

Artykuł recenzowany

Magia rozjaśniaczy optycznych – czy biel może być bielsza?

„White is not just white“

*Richard Schuette*¹⁾

*Elżbieta Duńska*²⁾

¹⁾Archroma

²⁾Clarchem Polska Sp. z o.o.

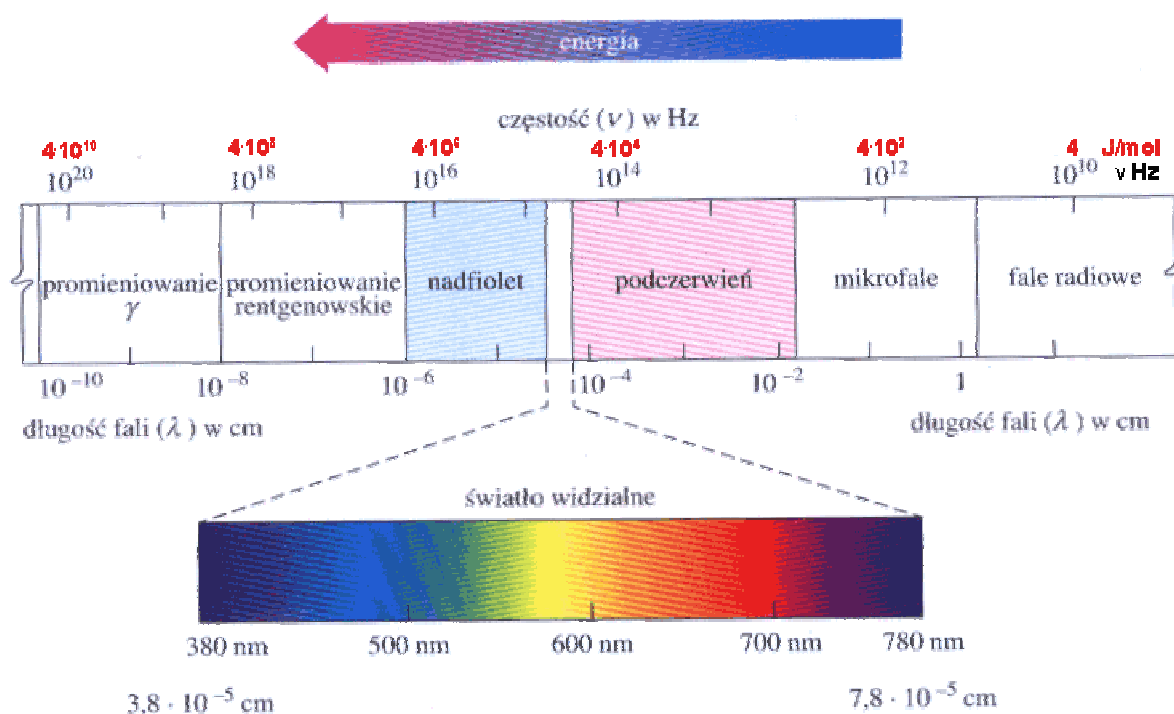
“Never has been this statement so appropriate as at the present time. White is still something special. Shades of whiteness differ according to the type of the textile, its use and the customers demand. We will present basics of white, the function of optical brighteners and how to use them”.

Substancje optycznie rozjaśniające (fluoryzujące wybielacze optyczne) są „bezbarnymi barwnikami” absorbującymi niewidoczne promieniowanie ultrafioletowe oraz odbijające widoczne światło niebieskie. Są stosowane w celu zwiększenia efektu bieli materiałów niebarwnych (włókienniczych, papieru, tworzyw sztucznych) i są szczególnym przypadkiem barwników fluoryzujących (luminescencyjnych). Barwniki fluoryzujące i wybielacze przekształcają część pochłoniętej energii świetlnej w energię cieplną oddając ją otoczeniu, a resztę pochłoniętej energii wypromieniowują w postaci promieni świetlnych o innej, większej długości fali.

Badanie procesów pochłaniania promieniowania elektromagnetycznego w zakresie widma widzialnego i bliskiego ultrafioletu oraz podczerwieni przez związki organiczne jest przedmiotem teorii barwności. Każda substancja barwna posiada zdolność do selektywnego pochłaniania promieniowania elektromagnetycznego o odpowiedniej długości fali świetlnej. Promieniowanie, które nie zostaje pochłonięte ulega odbiciu od powierzchni wyrobu włókienniczego. Takie zjawisko powoduje zróżnicowanie składu wiązki promieniowania odbitego od powierzchni w stosunku do wiązki promieniowania padającego na tę powierzchnię i wywołuje wrażenie barwności. Udział promieniowania odbitego w stosunku do całkowitej energii promieniowania docierającej do powierzchni w funkcji długości fali światła nazywany jest charakterystyką widmową tej powierzchni. Wyrażona ona może być w postaci zbioru wartości liczbowych określających remisję promieniowania podawanych w procentach, lub w postaci tak zwanej krzywej widmowej. W przypadku wyrobów włókienniczych charakter krzywej widmowej jest dokładnym odzwierciedleniem charakterystyki widmowej użytego barwnika lub mieszaniny barwników.

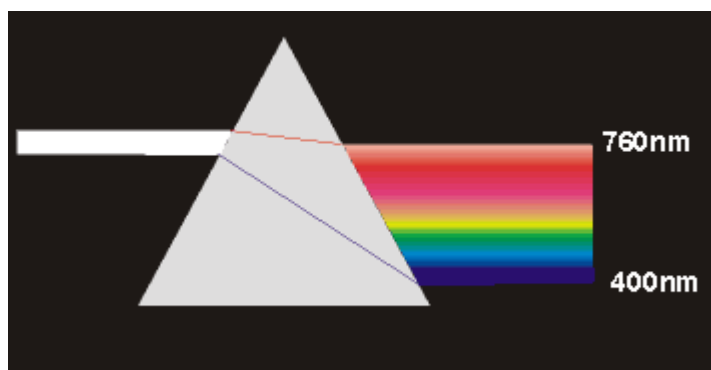
Fizyczne podstawy teorii barw

Promieniowanie elektromagnetyczne jest to drganie pola elektrycznego i prostopadłego do niego pola magnetycznego. Drgania tych pól są prostopadłe do kierunku w którym rozchodzi się promieniowanie elektromagnetyczne.



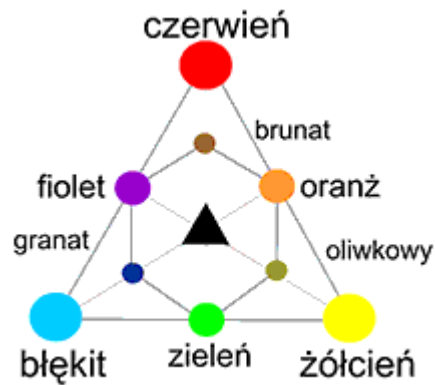
Widmo światła białego

Nas najbardziej interesuje mały wycinek z tego zakresu, od około 400 do 760 nm. Oko ludzkie wrażliwe jest tylko na to promieniowanie i odbiera je jako światło. Światło białe jest rozszczepiane przez pryzmat na promieniowanie o różnej długości fali:



Z tego doświadczenia wynika, że równoczesny odbiór fal świetlnych z zakresu 400÷760 nm przez oko ludzkie wywołuje wrażenie światła białego (bezbarwnego). Natomiast oddzielne oddziaływanie promieni świetlnych z wąskiego zakresu długości fal wywołuje wrażenie barwy (światło monochromatyczne).

W praktyce kolorystycznej (w barwnikarstwie) za barwy podstawowe, zwane prostymi lub pierwszorzędowymi, przyjmuje się barwy: żółtą, czerwoną i błękitną. Zmieszanie dwóch barwników o barwach pierwszorzędowych prowadzi do uzyskania barwy drugorzędowej: czerwień + błękit = fiolet. Natomiast mieszanie barwników o barwach drugorzędowych prowadzi do uzyskania barwy trzeciorzędowej: fiolet + oranż = brunat.



Empiryczne mieszanie barwników

Ciało doskonale czarne definiowane jest jako ciało, które absorbuje (pochłania) całą ilość padającego na nie promieniowania. Dobrym przykładem takiego ciała jest sadza.

Przeciwnościem ciała doskonale czarnego jest ciało doskonale białe, które można zdefiniować jako ciało, które odbija całkowicie padające na nie promieniowanie. Oczywiście gdy powierzchnia takiego ciała jest bardzo gładka, ciało takie nazywamy zwierciadłem, w innym przypadku, gdy padające promieniowanie jest rozproszone, sprawia ono wrażenie ciała białego.

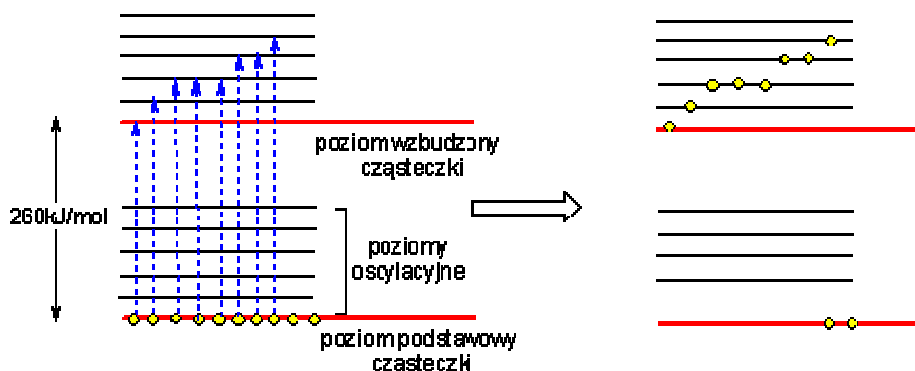
Wiele białych substancji takich jak papier czy tkaniny z biegiem czasu, w wyniku działania słońca czy prania, nabiera zdolności słabej absorpcji w krótkofalowej widzialnej części widma. Nieznaczna nawet absorpcja promieniowania z zakresu 400÷480 nm powoduje efekt zażółcenia, z tego względu papier czy „białe” tkaniny nabierają żółtego odcienia. Promieniowanie widzialne odbite od takiej tkaniny (papieru) posiada zwiększoną ilość promieniowania o barwie żółtej w stosunku do promieniowania o barwie niebieskiej. Przywrócenie bieli można uzyskać zmniejszając ilość promieniowania o barwie żółtej. Barwą dopełniającą do barwy żółtej jest barwa błękitna. Poprzez mechaniczne naniesienie na tkaninę (papier) nieznacznych ilości barwnika błękitnego (takim barwnikiem jest powszechnie stosowana ultramaryna), dopełnia się widmo promieniowania odbitego do światła białego. Ten sposób poprawy bieli nosi nazwę podniebieszczania bieli.



Ze względu na to, że tkanina absorbuje nieznacznie promieniowanie niebieskie, a barwnik promieniowanie żółte, natężenie promieniowania odbitego w zakresie widzialnym jest zmniejszone o wartość zaabsorbowaną. Tkanina odzyska barwę białą, ale nie będzie nigdy tak samo biała jak wcześniej.

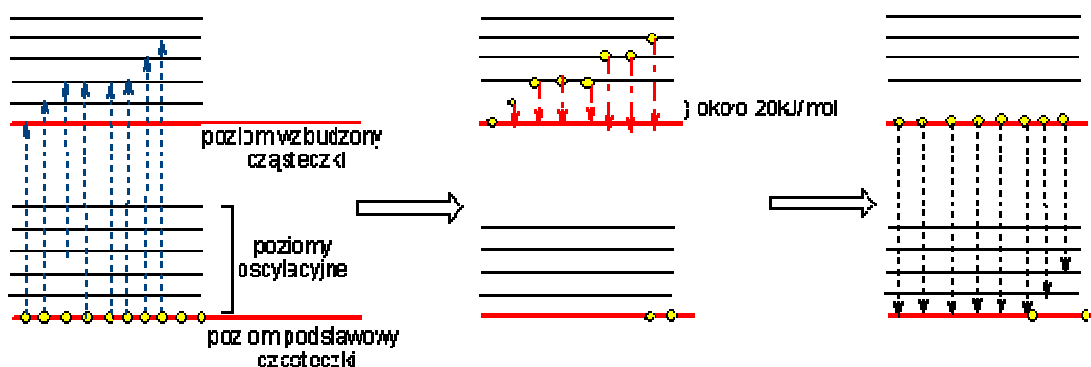
Zjawisko luminescencji

Luminescencją określa się wydzielanie energii w postaci promieniowania elektromagnetycznego (światła) przy przejściu cząsteczki ze stanu wzbudzonego do podstawowego. Dla światła pochłoniętego o długości fali 430 nm energia wynosi około 260 kJ/mol. Jest to tak duża porcja energii, że elektron z orbitalu wiążącego (lub elektron wolnej pary elektronowej) zostaje przeniesiony na orbital antywiązący. W przypadku światła widzialnego interesują nas jedynie przejścia $n^* \rightarrow \pi^*$ oraz $p^* \rightarrow \pi^*$. Pozostałe przejścia wymagają zbyt dużej energii, która może być dostarczona jedynie przez promieniowanie UV. Cząsteczka, po absorpcji promieniowania elektromagnetycznego, zostaje wzbudzona elektronowo oraz oscylacyjnie:



Stan wzbudzony cząsteczki jest nietrwały i dlatego musi wrócić do stanu podstawowego. Najczęściej mamy do czynienia z oddaniem nadmiaru energii w postaci ciepła. Taki powrót do stanu podstawowego jest obserwowany w większości barwników. W podanym przykładzie barwnik pochłania promieniowanie o barwie niebieskiej, sam zaś ma barwę żółtą.

Niekiedy barwnik po zaabsorbowaniu promieniowania elektromagnetycznego powraca do stanu podstawowego wydzielając nadmiar energii w postaci promieniowania elektromagnetycznego. Jeżeli powrót cząsteczek do stanu podstawowego następuje bardzo szybko (gdy elektron przy przejściu na orbital antywiązący nie zmienił swojego spinu, o cząsteczce mówimy, że jest w stanie wzbudzonym singletowym), to zjawisko takie nazywane jest fluorescencją. W przypadku gdy cząsteczki powracając do stanu podstawowego, wydzielają nadmiar energii w postaci promieniowania elektromagnetycznego, ale powrót ten następuje w dłuższym czasie (elektron przy przejściu na orbital antywiązący zmienił swój spin i cząsteczka jest wzbudzona w stanie tripletowym), to zjawisko takie nosi nazwę fosforescencji. Ogólnie obydwa procesy nazywane są luminescencją:



Wydzielone promieniowanie w procesie fluorescencji ma mniejszą energię niż promieniowanie zaabsorbowane, czyli w procesie fluorescencji emitowane jest promieniowanie o większej długości fali niż promieniowanie absorbowane.

Szczególnie interesującym rodzajem fluorescencji jest przekształcenie pochłoniętego promieniowania UV w promieniowanie widzialne. Barwniki posiadające takie właściwości nazywane są fluoryzującymi (luminescencyjnymi). Wykorzystuje się je do malowania znaków rozpoznawczych na statkach i samolotach, znaków drogowych oraz tablic reklamowych. Jeżeli barwniki o takich właściwościach nie absorbują w widzialnej części widma, są one bezbarwne i mogą być stosowane jako środki optycznie rozjaśniające. Uzyskanie białego koloru przez zażółcone tkaniny można też uzyskać nanosząc na nie niewielkie ilości bezbarwnych barwników fluoryzujących. Barwniki takie absorbują promieniowanie poniżej zakresu widzialnego (z bliskiego nadfioletu), a następnie w procesie fluorescencji wypromieniowują promieniowanie w zakresie 400÷480 nm. W ten sposób odzyskiwane jest promieniowanie pochłonięte wcześniej przez substancje zażółcone.

W wyniku tego zjawiska substancje często wydają się bielsze niż przed rozjaśnieniem, ponieważ natężenie światła odbitego w zakresie widzialnym jest większe od natężenia światła odbitego od substancji nierozjaśnionej. Przykładem jest proszek do prania z wybielaczem optycznym oraz kartka papieru bielona wybielaczem optycznym. Dla lepszego efektu przedmioty te oświetlone zostały promieniowaniem UV:



proszek do prania bez dodatku wybielacza
i z wybielaczem optycznym (na prawo)



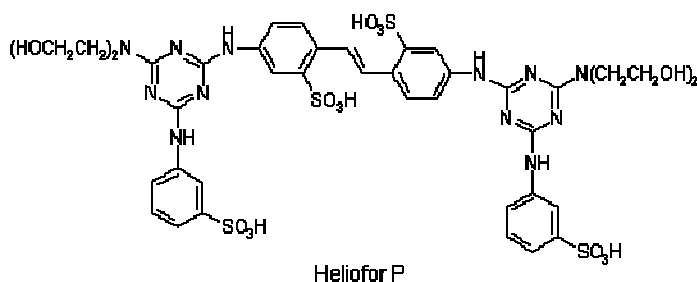
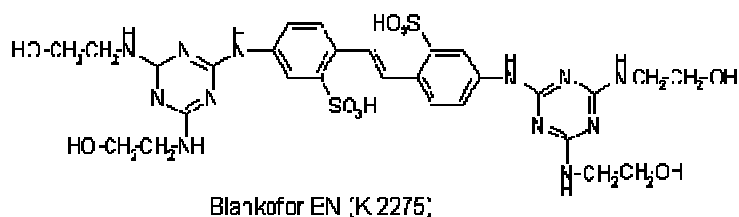
kartka papieru bez wybielacza optycznego
i bielona wybielaczem optycznym (na prawo)

Za absorpcję promieniowania w nadfiolecie i w obszarze widzialnym odpowiedzialny jest układ elektronów p (wiązania podwójne): $-C=C-C=C-C=C-$ lub $-N=C-C=C-C=N-$. Układ taki wbudowany musi być w cząsteczkę związku alifatycznego, aromatycznego lub heterocyklicznego. Rozjaśniacz optyczny powinien wykazywać główną absorpcję w obszarze 300-400 nm z $\lambda_{\max}=350\div375$ nm.

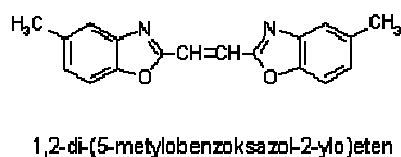
W przyrodzie układy spełniające podane warunki znajdują się w wielu organizmach żywych i minerałach. Historycznie do bielenia optycznego stosowano wyciągi z kory *kasztanowca* lub *wawrzynka wilczeliko*, które zawierają pewne ilości eskuliny – substancji która wykazuje niebieską fluoroscencję pod wpływem światła ultrafioletowego o długości ok. 360 nm.

Obecnie stosowane są syntetyczne rozjaśniacze optyczne. Są najczęściej pochodnymi stilbenu, pirazoliny, kumaryny, naftalimidu, pyrenu lub azolu:

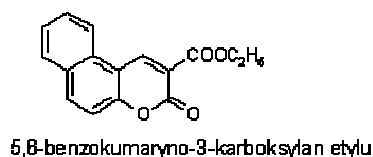
- *wybielacze na bazie stilbenu:*



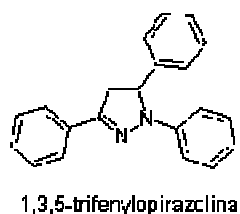
- *wybielacze na bazie azolu:*



- *wybielacze na bazie kumaryny:*



- *wybielacze na bazie pirazoliny:*



Pomiar stopnia bieli

Biel (białość) - postrzegana wzrokowo lub mierzona instrumentalnie cecha jakościowa optyczna powierzchni, która odbija lub rozprasza praktycznie całe padające na nią promieniowanie w zakresie widma widzialnego [PN-92/C-04701]. Biel jest złożonym atrybutem wizualnej

obserwacji powierzchni i zależy jednocześnie od chromatyczności (zwykle niewielkiej) i jej jasności.

Biel zależy od rodzaju światła, bieli wyjściowej substratu, udziału promieniowania UV w zastosowanym oświetleniu. Urządzenia do pomiaru bieli powinny być wyposażone w lampę ksenonową z filtrem UV. Filtry o zmiennej transmisji promieniowania UV pozwalają na dostosowanie promieniowania lampy ksenonowej do pożądanego widmowego rozkładu iluminantu D₆₅. Spektrofotometry wyposażone w tego typu filtry UV pozwalają na poprawną ich kalibrację i zgodny z normą pomiar względnego stopnia bieli wyrobów zawierających rozjaśniacze optyczne.

Stopień bieli oznaczany symbolem *W* jest umowną wielkością umożliwiającą liczbowe określenie bieli danej powierzchni. Obliczenie stopnia bieli realizowane jest poprzez stosowanie różnych wzorów matematycznych. Zgodnie z założeniem CIE idealnie biała powierzchnia powinna odbijać 100% promieniowania do niej docierającego w widzialnym zakresie fali elektromagnetycznej. Stąd założeniem większości dawniejszych wzorów było przyjęcie, że stopień bieli powierzchni o doskonałym rozpraszaniu światła wynosi *W* = 100. Ponieważ realne, fizyczne powierzchnie białe nie są perfekcyjnymi rozpraszaczami światła, ich stopień bieli jest zawsze mniejszy. Przykłady wzorów stosowanych do obliczania stopnia bieli:

CIE

$$W_{10} = Y + 800 \cdot (0.3138 - x) + 1700 \cdot (0.3310 - y)$$

$$T_{W10} = 900 \cdot (0.3138 - x) - 650 \cdot (0.3310 - y)$$

Berger

$$W = Y + 3.452 \cdot Z - 3.900 \cdot X$$

Taube

$$W = 3.725 \cdot Z - 3 \cdot Y$$

Hunter

$$W = L - 3 \cdot b$$

Szczególnym wzorem, stosowanym do wyznaczania stopnia bieli wyrobów zawierających rozjaśniacze optyczne, jest wzór Ganz – Griesser.

$$\text{Ganz } W = D Y + P x + Q y + C$$

$$\text{odcień } TV = m x + n y + k$$

gdzie: *Y* składowa trójchromatyczna barwy,

x, *y* współrzędne trójchromatyczne mierzonej powierzchni.

D, *P*, *Q*, *C*, *m*, *n*, *k* parametry charakterystyczne dla układu źródło światła/ kula optyczna wyznaczone podczas procedury kalibracji urządzenia pomiarowego za pomocą czterech białych wzorców włókienniczych zawierających określoną ilość rozjaśniacza optycznego.

Ze względu na zmieniający się w czasie udział promieniowania UV w świetle lampy ksenonowej spektrofotometru (zwykle jego udział w czasie maleje) poprawne stosowanie wzoru Ganz'a wymaga systematycznej kalibracji urządzenia pomiarowego.

Różnice pomiędzy pomiarami wg różnych skali kształtują się następująco:



Zastosowanie rozjaśniaczy optycznych

Efekt stopnia bieli zależy od bielienia/prania wstępnego i uzyskanej bieli surowej, rodzaju rozjaśniacza optycznego oraz jego ilości. Jeżeli surowiec jest niedostatecznie wybielony to wyroby z rozjaśniaczem optycznym będą wydawały się „brudne”. Należy również pamiętać, że zastosowanie nadmiernej ilości rozjaśniacza prowadzi do efektu „zazielenienia”. Ważny jest również dobór odpowiednich środków pomocniczych – niektóre mogą pogarszać stopień bieli i zmieniać odcień bieli, jeśli same są barwne. Na stopień bieli może mieć również wpływ właściwe suszenie i termoutrwalanie.

Rozjaśniacze optyczne mają pewne ograniczenia dotyczące odporności na światło – maksymalne odporności możliwe do uzyskania na poszczególnych rodzajach włókien są następujące:

Odporności na światło (ISO 105 B 02) Skala 1-8

- Bawelna → max. 4,
- Poliester → max. 7-8,
- Poliamid → max. 5,
- Poliacryl → max. 5.

Rozjaśniacze optyczne w zależności od właściwości i rodzaju bielonego surowca mogą być stosowane w metodach okresowych i ciągłych.

W przypadku włókien celulozowych rozróżnia się rozjaśniacze optyczne o zróżnicowanej substancywności – produkty wysokosubstancywne mogą być stosowane tylko w metodach okresowych, a niskosubstancywne w metodach ciągłych. Jest jeszcze grupa produktów pośrednich, które mają uniwersalne zastosowanie w dowolnych metodach bielienia. Rozjaśnianie optyczne w metodzie okresowej dla włókien celulozowych odbywa się najczęściej jednocześnie z procesem podbielania nadtlenkowego.

Przykłady recept:

Bielenie nadtlenkowe razem z rozjaśniaczem optycznym

- X % Leucophor ®
- 8,0 ml/l woda utleniona 35 %
- 0,3 ml/l Stabilizer SIFA
- 0,5 ml/l Imerol PCJ
- 6,0 ml/l NaOH 36° Be´
- Krotność 1:10 , 60 min. w 98 °C

W przypadku aplikacji rozjaśniaczy optycznych metodami ciągłymi stosuje się je najczęściej w kombinacji ze środkami do uszlachetniającej obróbki końcowej:

Bielenie ciągle Pad Steam

X % Leucophor®

3 – 8 ml/l Hostapal MRN® konc.

6 – 10 ml/l Stabilizer SIFA

30-50 ml/l woda utleniona 35 %

10-20 g/l soda kaustyczna

0,3 g/l chlorek magnezu

Napawanie z odżęciem ok.80 %, parowanie, płukanie w gorącej wodzie.

Wykończenie zmiękczone

X % Leucophor®

10 – 40 g/l Ceralube® PHD

5 – 20 g/l Solusoft® MW

Napawanie z odżęciem 80 %, suszenie w 140 °C.

Wykończenie uszlachetniające niemne

X % Leucophor®

50 – 70 g/l Arkofix®NDF konc.

12-17 g/l Catalyst NKS

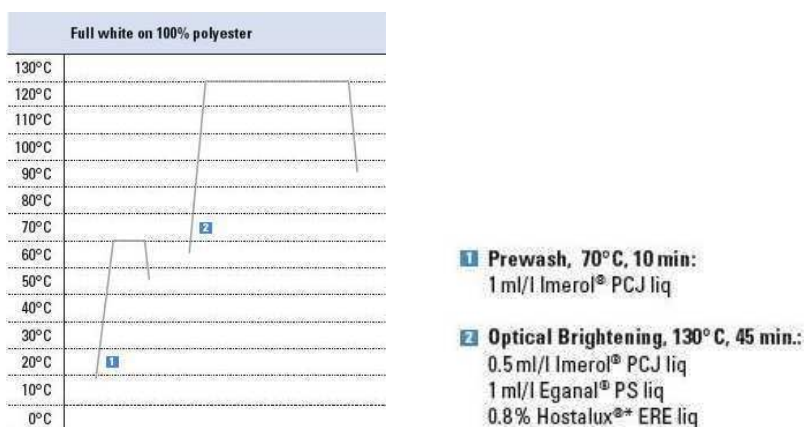
10 – 40 g/l Ceralube® PHD

5 – 20 g/l Solusoft® MW

0,1 – 0,3 Hostapal®MRN konc

Napawanie z odżęciem 70-80 % , suszenie 140° C, dogrzewanie 2,5 - 3 min. w 150 – 155 °C lub kondensacja szokowa 30-20 sek. w 170-175 °C.

Bielenie optyczne włókien PES może być prowadzone metodami okresowymi lub ciągłymi –termosol.



Bielenie metodą Thermosol

x g/l Hostalux®*

0.5 – 1.0 ml/l Hostapal®** MRN liq c

Pick up approx. 80%

Dry at 100 – 140° C

Fixation at 160 – 210° C,

1 min – 40 sec*

Bielenie PA może być prowadzone w sposób zróżnicowany w zależności od rodzaju surowca – mogą to być metody okresowe kilkuetapowe, szczególnie w przypadku mikrowłókien z włóknami elastycznymi lub metodą napawania, ale po wstępnym przygotowaniu/praniu surowca. Oprócz bielenia w temperaturze wrzenia jest możliwe również bielenie w niższych temperaturach 50-60° C dla szczególnie wrażliwych delikatnych wyrobów:

Without reductive bleach

1 ml/l Imerol® PCJ liq
 x% Hostalux®*/Leucophor®
 pH 4.5 with acetic acid
 45 min. at 98° C

With reductive bleach

1 ml/l Imerol® PCJ liq
 3g/l Arostit® BLN gr
 x% Hostalux®*/Leucophor®
 pH 5.5 with acetic acid
 45 min. at 98° C

Metoda Thermosol

Thermosol process

xg/l Hostalux®*/Leucophor®
 1 – 2 ml/l Hostapal®** MRN liq c
 pH 3.5 (acetic acid or citric acid)
 PA 6: 20 seconds 180° C – 190° C
 PA 6.6: 20 seconds 185° C – 195° C

Paleta rozjaśniaczy optycznych firmy Archroma jest następująca:

BW	PA	PES	PAN
Hostalux CPA	Hostalux PN	Hostalux ETB	Hostalux ACK
Leucophor BSB	Hostalux PNB	Hostalux XTB	Hostalux ACKN
Leucophor BSBB	Hostalux CPA	Hostalux ETB-N	Hostalux ACKB
Leucophor BP5B	Hostalux PR	Hostalux ERE	Hostalux ACKV
Leucophor BMB	Leucophor PAT	Hostalux ERE-N	Hostalux N2R
Leucophor BMBB	Leucophor PC	Hostalux ESR	Hostalux NSM
Leucophor BMF		Hostalux XSR	
Leucophor BMF V		Hostalux ES2R	
Leucophor BCR		Hostalux ETR	
Leucophor BFB		Hostalux ETR-N	
Leucophor BFR		Hostalux EBU	
		Hostalux EF	
		Hostalux ERC	
		Ultraphor new	

Literatura

1. B.I.Stiepanow – Podstawy Chemii Technologii Barwników Organicznych
2. M.Peter,H.K.Rouette – Grundlagen der Textil Veredlung
4. Dr inż B.Gajdzicki – Materiały szkoleniowe - Seminarium Data Color- 2015
5. Materiały informacyjne firmy Archroma

Biodegradowalne złożo filtracyjne oparte na naturalnym polisacharydzie – chitozanie zastosowane do oczyszczania ścieków włókienniczych

Biodegradable filter bed based on natural polysaccharide - chitosan used for textile wastewater treatment

Weronika Fręsko¹⁾

Lucyna Bilińska²⁾

Zbigniew Draczyński¹⁾

¹⁾Wydział Technologii Materiałowych i Wzornictwa Tekstyliów, Politechnika Łódzka

²⁾Zakład Włókienniczy Biliński Sp.j

Streszczenie

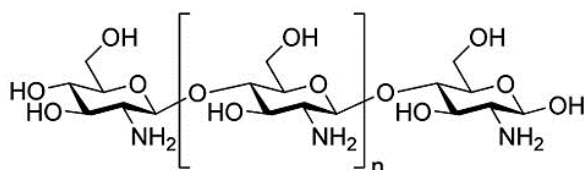
Przedstawiono wstępne wyniki eksperymentu usuwania barwnika Reactive Blue 21 w postaci handlowej (Bezaktiv Turquoise V-G_{150%}) z roztworów wodnych za pomocą biodegradowalnego, wysokoporowatego złoża filtracyjnego opartego na naturalnym polimerze – chitozanie. Badania przeprowadzono w szerokim zakresie stężeń początkowych badanego barwnika (0,5 – 40 g/L) metodą statyczną. Określony został wpływ stężenia początkowego barwnika oraz czasu kontaktu faz na proces sorpcji. Zmierzono: pH, przewodność właściwą, ChZT (chemiczne zapotrzebowanie na tlen) dla różnych wariantów procesu sorpcji. Na podstawie wyników eksperymentu wykonano modelowanie badanego procesu. Otrzymano bardzo dobre dopasowanie punktów eksperymentalnych za pomocą izotermy Freundlicha w całym zakresie badanych stężeń. Natomiast dopasowanie zależnością Langumira było poprawne tylko dla wąskiego zakresu niskich stężeń RB 21.

Abstract

The experiment preliminary results of the Reactive Blue 21 (industrial form – Bezaktiv Turquoise V-G_{150%}) removal from aqueous solutions using a biodegradable, highly porous filter bed, based on the natural polymer – chitosan were presented in this work. The study was conducted in a wide range of initial dye concentrations (0.5 - 40 g/L), using the static method. The influence of the initial dye concentration and the time of the phases contact on the sorption process was determined. The pH, electrolytic conductivity and COD (Chemical Oxygen Demand) values for the various variants of the sorption process were measured. Based on the experimental results, the mathematical modeling of the tested process was established. The match of experimental points were very good using Freundlich isotherm in the entire range of tested dye concentrations. While matching due using Langumir equation was proper only in a narrow range of low concentrations of RB 21.

Wstęp

W technologii oczyszczania wód i ścieków powszechnie jest stosowany proces adsorpcji. Pozwala on skutecznie usuwać zanieczyszczenia rozpuszczone w wodzie. Adsorpcja niejednokrotnie z powodzeniem była stosowana do oczyszczania ścieków przemysłu włókienniczego [1]. Obecnie literatura podaje przykłady zastosowania adsorpcji z wykorzystaniem nowoczesnych materiałów polimerowych jako sorbetów. Polimerem, który ze względu na swoje wyjątkowe właściwości zasługuje na szczególną uwagę jest bezsprzecznie chitozan. Chitozan jest pochodną chityny otrzymywaną przez deacetylację, hydrolizę grup N-acetyloaminowych. Niepełna hydroliza powoduje, że otrzymany materiał jest kopolimerem. Jednostkami łańcucha chitozanu jest 2-acetamido-2-deoksy- β -D-glukopiranoza oraz 2-amino-2-deoksy- β -glukopiranoza (rys.1.).



Rys. 1. Struktura chitozanu

Chitozan jest polisacharydem stanowiącym składnik powłoki skorupiaków, insektów, planktonu oraz błony komórkowej komórek grzybowych, które stanowią surowiec do jego pozyskiwania. Szacowana produkcja światowa chitozanu to około 2000 ton/rok .

Chitozan posiada wyjątkowe zdolności sorpcyjne, co jest spowodowane obecnością w makrocząsteczce reaktywnych grup aminowych oraz wodorotlenowych. Jest on zdolny do zachowań polikationowych wynikających z obecności wolnych protonowych grup aminowych, co umożliwia tworzenie kompleksów z pochodnymi posiadającymi ładunki ujemne. Mogą to być, między innymi polimery, białka i barwniki. Ponadto posiada on zdolność selektywnego wiązania cholesterolu, tłuszczów, komórek nowotworowych lub DNA i RNA. Również jony metali są doskonale absorbowane przez chitozan [2-6]. Ze względu na opisane powyżej właściwości, kopolimer ten jest już od dawna znany w medycynie, włókiennictwie, inżynierii środowiska i innych dziedzinach życia. Ma on szerokie zastosowanie: od apretur przeciwbakteryjnych i grzybiczych na wyrobach włókienniczych po leki wspomagające leczenie poważnych chorób. Najnowsze doniesienia literaturowe dowodzą rosnącego zainteresowania naukowców związanego z wykorzystaniem chitozanu jako sorbentu. Omawiany polimer jest badany pod wieloma kątami. Sprawdzane są jego właściwości sorpcyjne zarówno w odniesieniu do modyfikacji strukturalnych samego tworzywa polimeru, jak i jego zastosowania do oczyszczania różnego rodzaju ścieków [7-12]. Aczkolwiek są prowadzone badania, sorpcja z wykorzystaniem chitozanu jest to dziedzina nowa i nie są dobrze udokumentowane próby aplikacji tego typu rozwiązań w przemyśle.

Obecnie wiele farbiarni i pralni zajmujących się mokrą obróbką wyrobów włókienniczych boryka się z problemem ścieków poprodukcyjnych. Ze względu na rozwój technologii oraz dziedzin nauki związanych z ochroną środowiska Unia Europejska narzuca wymogi co do parametrów ścieków odprowadzanych do miejskiej kanalizacji. Jednym z dokumentów regulujących jest Dyrektywa 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 października 2000 roku usta-

nawiająca ramy wspólnotowego działania w dziedzinie polityki wodnej. W konsekwencji wiele zakładów na terenie Unii Europejskiej jest zobowiązana do wprowadzania zmian technologii na korzystniejsze dla środowiska lub odprowadzania ścieków do własnych stacji uzdatniania wody lub oczyszczalni. Dyrektywa wskazuje iż konieczna jest ochrona i zrównoważone gospodarowanie wodą [13].

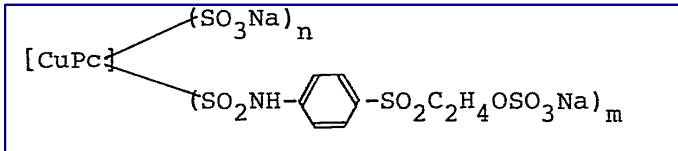
Jedną z firm, dla której ekologia stanowi ważną część działalności jest Zakład Włókienniczy Biliński Sp.j. w Konstantynowie Łódzkim. Kierownictwo Zakładu wdrożyło szereg inwestycji obejmujących rozwiązania proekologiczne. Jedną z nich jest własna oczyszczalnia ścieków, której działanie zostało oparte na połączeniu metod biologicznych i chemicznych. Do tego systemu jest kierowany wydzielony strumień ścieków tzw. „niskoobciążony” składający się głównie z prań i kąpieli płuczących. Oczyszczona w ten sposób woda jest zwracana do procesów produkcji. Pozostałe ścieki (strumień „wysokoobciążony”) są natomiast kierowane do systemu koagulacji-flokulacji i po oczyszczeniu trafiają do miejskiego systemu kanalizacji. Przedstawione rozwiązanie jest przykładem zarządzania strumieniami ścieków wdrożonym w skali przemysłowej [14]. Właściciele planują rozwijać funkcjonujący na terenie Zakładu system oczyszczania ścieków skupiając się nad możliwością zastosowania nowoczesnych technologii, tj. proces adsorpcji z wykorzystaniem innowacyjnych złożeń np. chitozanu.

W niniejszej pracy przedstawiono wstępne wyniki badania procesu adsorpcji barwnika Reactive Blue 21 - (Bezaktiv Turquoise V-G_{150%}) w postaci handlowej - z wykorzystaniem wysokoporowatego, biodegradowalnego złoża chitozanowego. Eksperyment prowadzono w roztworze wodnym. Określono wartości współczynnika wydzielania i pojemności sorpcyjnej badanego polimeru dla szerokiego zakresu stężeń RB 21. Na podstawie wyników eksperymentu przeprowadzono modelowanie badanego procesu adsorpcji. W dalszym etapie badań jest planowane przeprowadzenie eksperymentów mających na celu sprawdzenie możliwości zastosowania złoża chitozanowego do sorpcji zanieczyszczeń z rzeczywistych ścieków włókienniczych w Zakładzie Włókienniczym Biliński Sp. j.

Materialy

Do badań wykorzystany został barwnik Reactive Blue 21 w postaci handlowej (prod. Bezema). Barwnik wybrano ze względu na obecność w strukturze cząsteczki miedzi oraz powszechność jego zastosowania w procesach barwienia włókien celulozowych. Barwnik scharakteryzowano w tabeli 1.

Tabela 1. Charakterystyka badanego barwnika

Nazwa	Wzór chemiczny	Charakterystyka
Bezaktiv Turquoise V-G _{150%} RB 21		C.I. Reactive Blue 21 Nr CAS 12236-86-1 Masa cz.: 1247,406 g/mol λ_{\max} = 668 nm m= 1, n= 3

Używany w pracy chitozan był produktem handlowym firmy Aldrich o średniej wizkozometrycznej masie cząsteczkowej na poziomie 60000 g/mol. Wyznaczony na podstawie widma transmisyjnego FTIR stopień deacetylacji wynosił 0,95 (DA 95).

Do wytworzenia wysokoporowatego złoża chitozanu została zastosowana standardowa procedura rozpuszczania. Polimer rozpuszczano w 10 % roztworze kwasu octowego uzyskując stężenie 5 % (g/g). Tak sporządzony roztwór przelewano w ilości 60 g do polipropylenowych pojemników o pojemności 100 cm³ i średnicy 5 cm. Przygotowane próbki umieszczano w temperaturze -32⁰ C na okres 24 godzin. Po wymrożeniu próbki umieszczano w liofilizatorze z podgrzewaną półką. Parametry liofilizacji były następujące: czas liofilizacji 72 godziny, temperatura półki 40⁰ C. Po zakończeniu liofilizacji próbki przenoszono do roztworu NaOH o stężeniu 0,05 mol/dm³ w temperaturze 25⁰ C na okres 2 godzin. Próbki kolejno przepłukiwano w wodzie destylowanej do uzyskania obojętnego pH. Tak przygotowane próbki suszono w suszarce w temperaturze 40⁰ C do stałej masy. Próbki do dalszych prac przechowywano w polipropylenowych torbach z zamknięciem strunowym.

Stosowane techniki analityczne

Barwę mierzono spektrofotometrycznie w kuwetach kwarcowych (d = 10 mm) przy długości fali odpowiadającej maksimum absorpcji badanego barwnika rozpuszczonego w wodzie destylowanej. Pomiaru te wykonywano za pomocą spektrofotometru Helios firmy Thermo. Do oszacowania stężenia wykorzystano krzywą kalibracyjną opartą na prawie Lamberta-Beera. Oznaczenia wskaźnika ChZT wykonywano za pomocą testów LCK 514 przy zastosowaniu standardowych metod zgodnie z procedurą podaną przez producenta na aparacie HACH-LANGE DR 3500. Odczyn pH i temperaturę oznaczano za pomocą wielofunkcyjnego aparatu pomiarowego firmy ELMETRON CX-461.

Eksperyment

Badanie procesu absorpcji z wykorzystaniem chitozanu jako sorbentu przeprowadzono metodą statyczną. Do badania zastosowane zostało 0,5 g złoża filtracyjnego. Przed rozpoczęciem procesu sorpcji chitozan został przepłukany dwukrotnie 100 cm³ wody destylowanej i odsączony. Badanie przeprowadzono w kolbach stożkowych o pojemności 250 cm³. Do kolbek wprowadzano 100cm³ roztworu barwnika o stężeniach od 0,5 do 40 g/l oraz sorbent. Kolbki umieszczano na mieszadle magnetycznym i mieszano ze stałą prędkością – 200 obr/min w stałej temperaturze (22⁰ C). Próbki były pobierane w ustalonych odstępach czasu i poddawane analizie spektrofotometrycznej. Na tej podstawie wyznaczono: pojemność sorpcyjną (Q) użytego chitozanu oraz współczynnik wydzielania (%R) RB 21 obliczone wg równań (1) i (2). Ponadto oznaczano: pH, ChZT i przewodność właściwą (jonową).

$$Q = \frac{C_0 - C}{M_s} * V \quad (1)$$

$$\%R = \frac{C_0}{C} * 100 \quad (2)$$

gdzie:

M_S – masa suchego chitozanu [mg],

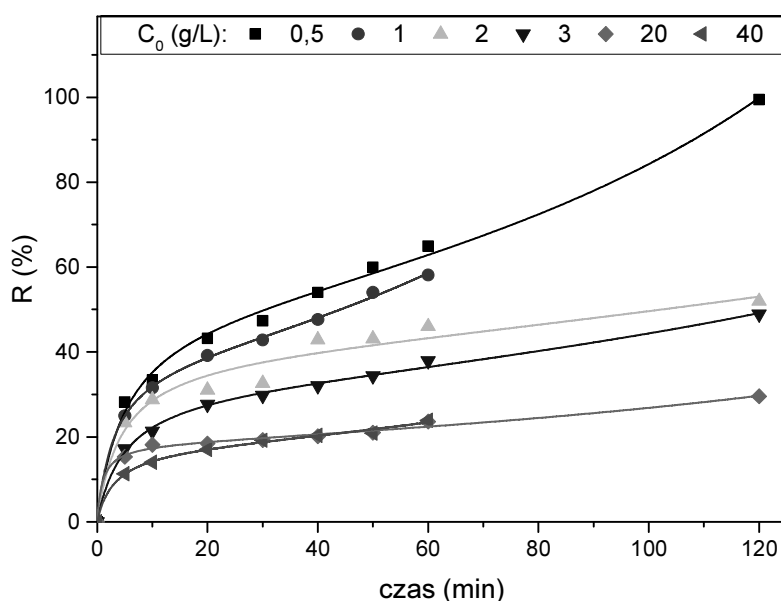
C_0 – stężenie początkowe barwnika [mg/L],

C – stężenie równowagowe barwnika [mg/L],

V – objętość [L].

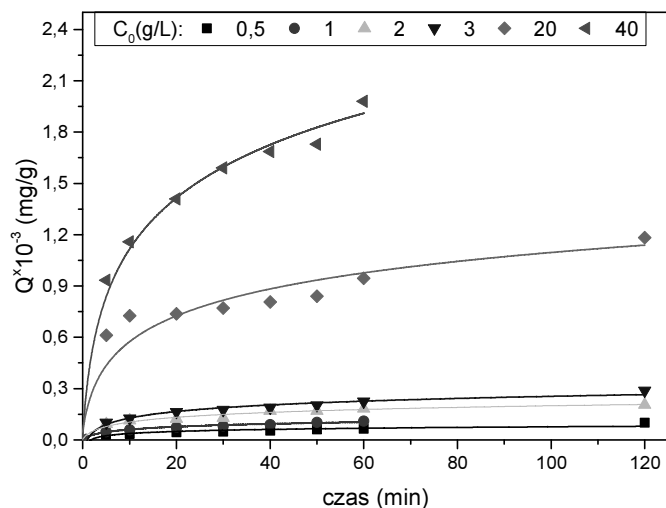
Dyskusja wyników

Badania procesu sorpcji RB 21 z roztworów wodnych za pomocą chitozanu były przeprowadzone w szerokim zakresie stężeń od 0,5 do 40 g/L. Na rysunku 2. przedstawiono wartości wyznaczonych współczynników wydzielania dla roztworów RB 21 o badanych stężeniach. Zaobserwowano, że wartość współczynnika wydzielania wzrasta z czasem kontaktu faz, osiągając blisko 100 % dla stężenia 500 mg/L po czasie 120 min. W przypadku zastosowania wyższych stężeń początkowych badanego barwnika odnotowane współczynniki wydzielania nie były już tak wysokie. Dodatkowo przeprowadzony został pomiar po 24 godzinach, gdzie $R = 100\%$ zostało osiągnięte dla roztworów o stężeniach od 500 do 3000 mg/L. Na tej podstawie można wnioskować, badany polimer ma bardzo wysoką, acz ograniczoną zdolność do absorbowania cząstek barwnika z roztworu wodnego.



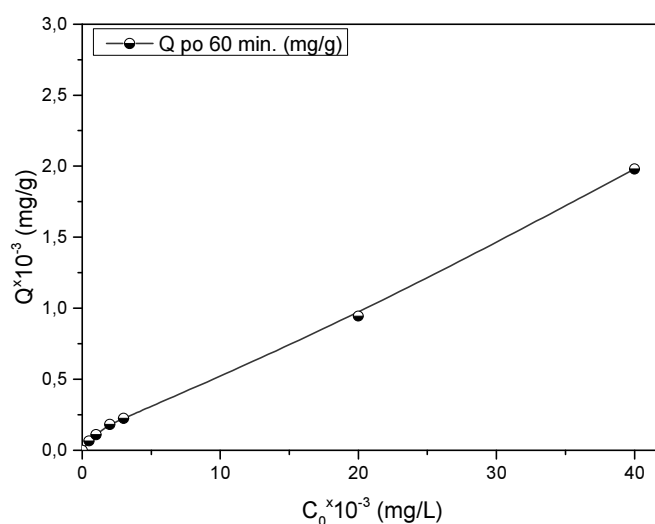
Rys. 2. Wpływ czasu kontaktu faz na współczynnik wydzielania RB 21

Na rysunku 3. zostały naniesione wartości stężenia zaadsorbowanego barwnika RB 21 odniesione do masy użytego sorbentu w funkcji czasu. Określają one pojemność sorpcyjną badanego złoża chitozanowego. Zaobserwowano, iż wartość pojemności sorpcyjnej Q nie zmieniała się znacząco po czasie równym 60 minut. Na tej podstawie przyjęto, że po czasie 60 min został osiągnięty przybliżony stan równowagowy.



Rys. 3. Wartość pojemności sorpcyjnej Q dla stężeń początkowych RB 21 $C_0 = 0,5 - 40$ g/L

Na podstawie wartości pojemności sorpcyjnej Q wykreślono izotermę adsorpcji barwnika RB 21 na złożu chitozanowym w badanym zakresie stężeń (rys. 4.). Zauważono, że badany polimer posiada wysoką pojemność adsorpcji, która wyniosła niemal 2 g/g w przypadku najwyższego badanego początkowego stężenia RB 21. Nie udało się natomiast na podstawie przeprowadzonego eksperymentu wyznaczyć rzeczywistej pojemności adsorpcji charakterystycznej dla badanego materiału. W tym celu należy zastosować wyższe niż 40 g/L stężenia początkowe RB 21, tak aby możliwe było zaobserwowanie „wyplaszczenia” izotermy adsorpcji, a co za tym idzie granicznej wartości pojemności sorpcyjnej badanego złoża.

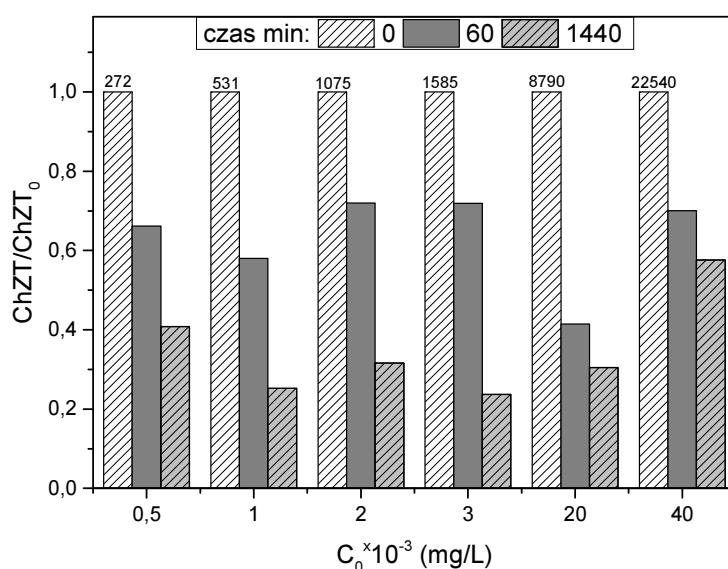


Rys. 4. Izoterma adsorpcji RB 21 na biodegradowalnym złożu chitozanowym

Na rysunku 5. zaprezentowano poziomy redukcji wskaźnika ChZT uzyskane w wyniku zastosowania adsorpcji z wykorzystaniem złoża chitozanowego dla poszczególnych stężeń początkowych RB 21. Osiągnięto zadowalające efekty oczyszczania badanych roztworów. Odnotowano ponad 70 % re-

dukcji ChZT w przypadku roztworu RB 21 o stężeniu 3 g/L po czasie 1440 minut. Porównywalne rezultaty osiągnięto dla pozostałych roztworów. Niższą wartość redukcji wskaźnika ChZT zauważono w przypadku roztworu o stężeniu początkowym RB 21 równym 40 g/L. Może to świadczyć o zbliżaniu się do granicznej pojemności sorpcyjnej badanego złoża.

W tabeli 2. przedstawiono wartości pH i przewodności właściwej zmierzonych podczas trwania omawianego procesu adsorpcji. Obserwowano spadek początkowej wartości pH wraz ze wzrostem stężenia barwnika. Jednak chitozan posiadający właściwości zasadowe w początkowym etapie procesu podwyższał pH roztworu do odczynu lekkozasadowego po czym parametr stabilizował się i nie ulegał dalszemu podwyższeniu. Z kolei zaobserwowany został również wzrost wartości przewodnictwa właściwego, co można powiązać ze wzrostem stężenia barwnika w kolejnych roztworach. Ponadto adsorpcja barwnika na powierzchni złoża może być częściowo wynikiem reakcji chemicznych, przez co roztwór wzbogacony jest o jony wypierane przez cząsteczki barwnika z polielektrolitowego złoża. To zjawisko również połączyć można ze wzrostem wartości mierzonego podczas procesu przewodnictwa właściwego roztworu.



Rys. 5. Redukcja wskaźnika ChZT podczas procesu adsorpcji RB 21 z wykorzystaniem złoża chitozanowego, (nad słupkami wartości początkowe ChZT).

Tabela 2. Wpływ stężenia RB 21 i czasu prowadzenia procesu na zmianę wartości pH i przewodności właściwej

		Stężenie [g/L]					
wskaźnik	Czas [min]	0,5	1,0	2,0	3,0	20,0	40,0
pH	0	6,76	6,89	6,37	6,60	5,31	5,11
	60	7,86	7,76	7,92	7,89	7,67	7,24
Przewodność [mS/cm]	0	0,531	0,919	1,38	1,69	4,96	24,53
	60	0,621	1,063	1,54	1,82	5,82	29,15

Matematyczny opis adsorpcji

Wśród wielu zależności matematycznych opisujących proces adsorpcji najczęściej wykorzystywane do opisu danych eksperymentalnych są izotermy Freundlicha i Langmuira. Obie teorie zakładają, że liczba zaabsorbowanych cząstek przy całkowitym pokryciu powierzchni nigdy nie jest większa od liczby centrów aktywnych, co powoduje uniemożliwienie powstawania kolejnych warstw. Są to więc teorie oparte na założeniu sorpcji monomolekularnej. Przy czym teoria Freundlicha opisuje adsorpcje na powierzchniach energetycznie niejednorodnych oraz powierzchniach adsorbentów mikroporowatych. Teoria ta dopuszcza zachodzenie procesu adsorpcji w mikroporach i nie zawiera ograniczenia wielkości adsorpcji monowarstwą. Dobrze opisuje procesy adsorpcji na adsorbentach porowatych, np. na węglu aktywnym.

Równanie Freundlicha wyraża się wzorem:

$$\frac{x}{m} = KC^{1/n} \quad (3)$$

gdzie: $x = (C_0 - C)$ – ilość substancji zaabsorbowanej, [mg]; m – masa adsorbentu [g];
 C – stężenie równowagowe [mg/L]; K, n – stałe izotermy Freundlicha

Z kolei opis adsorpcji zaproponowany przez Langumira zakłada, że proces ten zachodzi na powierzchni jednorodnej. Model ten nie uwzględnia możliwości oddziaływań między zaabsorbowanymi cząsteczkami, a wielkość adsorpcji jest ograniczona wypełnieniem monowarstwy.

Równanie Langmuira wyraża się wzorem :

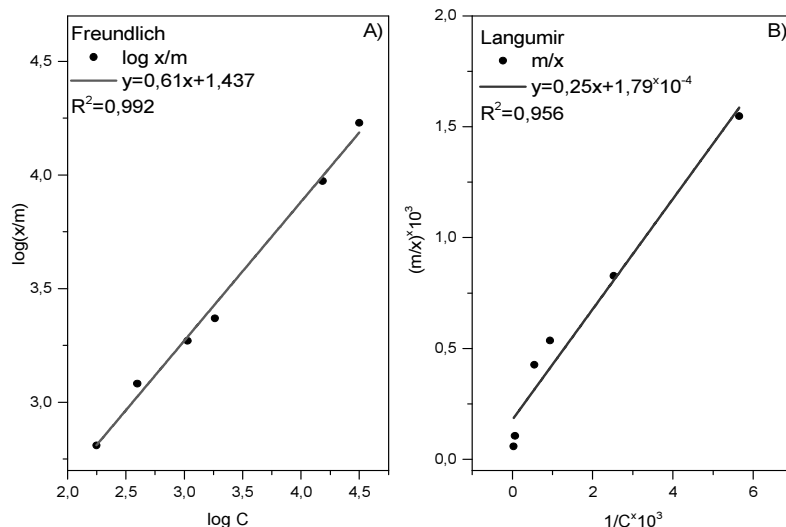
$$\frac{x}{m} = \frac{x_m b C}{1 + b C} \quad (4)$$

gdzie: $x = (C_0 - C)$ – ilość substancji zaabsorbowanej, [mg]; m – masa adsorbentu [g];
 C – stężenie równowagowe [mg/L]; x_m, b – stałe izotermy Langumira [15].

W pracy do opisu punktów eksperymentalnych zostały wykorzystane opisane powyżej izotermy adsorpcji. Współczynniki charakterystyczne dla izoterm zostały wyznaczone na podstawie przeprowadzonej linearyzacji równań Freundlicha (rys. 6. A) i Langumira (rys. 6. B). Wyznaczone wartości współczynników i postaci liniowe izoterm zamieszczono w tabeli 3.

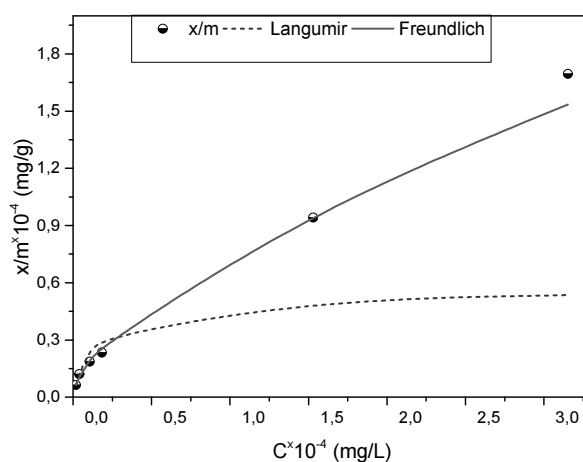
Tabela 3. Izotermy Freundlicha i Langumira w postaciach liniowych oraz wyznaczone współczynniki równań

Rodzaj izotermy	Postać liniowa	Współczynniki równania	Dokładność dopasowania modelu
Freundlicha	$\lg \frac{x}{m} = \log K + \frac{1}{n} \log C$	$K = 27,37$ $\frac{1}{n} = 0,611$	$R^2 = 0,983$
Langumira	$\frac{x}{m} = \frac{1}{x_m} + \frac{1}{b x_m C R}$	$x_m = 5586,6$ $b = 7,16 \cdot 10^{-3}$	$R^2 = 0,090$



Rys. 6. Proces adsorpcji RB 21 na chitozanie opisany za pomocą izoterm: A) Freundlicha i B) Langumira w postaci równań liniowych

Wykorzystując wyznaczone współczynniki dane doświadczalne zostały opisane równaniami Freundlicha i Langumira (rys. 7.). Przeprowadzone modelowanie badanego procesu sorpcji wskazało na bardzo dobre dopasowanie punktów eksperymentalnych za pomocą izoterm Freundlicha w całym zakresie badanych stężeń. Natomiast dopasowanie zależnościami Langumira było poprawne tylko dla wąskiego zakresu niskich stężeń RB 21. Na tej podstawie można wnioskować, iż teoria Freundlicha znacznie lepiej opisuje proces adsorpcji barwnika RB 21 z roztworu wodnego za pomocą badanego złoża chitozanowego. Cząstki barwnika z dużym prawdopodobieństwem są adsorbowane w porach badanego materiału polimerowego. Przeprowadzony eksperyment nie wyklucza zachodzenia adsorpcji wielowarstwowej. Możliwe jest także równoczesne zachodzenie adsorpcji fizycznej i chemisorpcji, co może zostać potwierdzone w toku dalszych badań.



Rys. 7. Dopasowanie izoterm Freundlicha oraz Langumira do otrzymanych wyników adsorpcji RB 21 na złożu chitozanowe

Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonego eksperymentu można stwierdzić, że biodegradowalne złożo chitozanowe spełnia wymagania sorpcyjne stawiane absorbentom stosowanym dotychczas w przemyśle włókienniczym. Zróżnicowany asortyment produkcyjny w zakładach tekstylnych powoduje niejednostajne stężenie barwników w ściekach, które może zmieniać się w zakresie od 3 do 1500 mg/L [16]. Zaobserwowana w pracy pojemność sorpcyjna badanego złoża (2000 mg/L) znacznie przekracza przybliżony przedział wartości zanieczyszczeń. Niemniej jednak konieczne są dalsze badania celem wyznaczenia granicznej pojemności sorpcyjnej badanego złoża chitozanowego. Zarówno wyniki współczynnika wydzielenia R jak i pojemności sorpcyjnej Q wskazują na bardzo dobre, acz ograniczone właściwości sorpcyjne omawianego polimeru. Modelowanie procesu adsorpcji wykazało dobre dopasowanie izotermy Freundlicha. Można zatem wnioskować, że znaczącą rolę w procesie adsorpcji odgrywa wysoko rozwinięta powierzchnia wewnętrzna uzyskana w procesie liofilizacji chitozanu. Zastosowanie badanego procesu adsorpcji pozwoliło na znaczącą redukcję wskaźnika ChZT (sięgającą ponad 70 %), co świadczy o dobrym oczyszczeniu badanych próbek i daje podstawy do prowadzenia dalszych badań z wykorzystaniem ścieków rzeczywistych. Badane złożo może mieć zastosowanie przemysłowe. Należy przy tym podkreślić, że jest ono materiałem naturalnym a co za tym idzie ekologicznym, a jest to ważnym czynnikiem w dzisiejszej polityce proekologicznej Unii Europejskiej. Planowane jest dalsze rozwijanie niniejszych badań mających na celu osiągnięcie coraz lepszych wyników oczyszczania wody i ścieków z substancji barwnych w warunkach przemysłowych w Zakładzie Włókienniczym Biliński Sp. j. w Konstancynie Łódzkim. W trakcie realizacji prezentowanego eksperymentu zaobserwowano pęcznienie złoża, co warunkowało wykonanie badań jedynie metodą statyczną. Dalsze eksperymenty będą obejmowały zastosowanie złoża chitozanowego usieciowanego. Możliwe wówczas będzie wykonanie badań metodą dynamiczną, pozwalającą wyznaczyć parametry procesu adsorpcji mające znaczenie w warunkach przemysłowych.

Podziękowanie

Autorzy dziękują Zakładowi Włókienniczemu Biliński Sp.j. z Konstancynowa Łódzkiego za okazaną pomoc i współpracę.

Literatura

- [1] A.M. Anielak, *Chemiczne i fizykochemiczne oczyszczanie ścieków*, PWN 2002.
- [2] M. Vakili, M. Rafatullah, B. Salamatina, A.Z. Abdullah, M.H. Ibrahim, K.B. Tan, Z. Gholami, P. Amouzgar, *Carbohydrate Polymers* 113, 2014, 115-130.
- [3] P. Radomski, M. Piątkowski, D. Bogdał, A. Jarosiński, *Chemik* 2010, 10, 107, 257-266.
- [4] P. Radomski, M. Piątkowski, D. Bogdał, A. Jarosiński, *Chemik* 2014, 68, 1, 39-46.
- [5] M.H. Struszczyk, *Polimery*, 2002, 47, 5, 316-323.
- [6] E. Tomczak, *Proceedings of ECOpole*, vol 1, no 1/2
- [7] F-C. Wu, R-L. Tsang, R-S. Juang, *Journal of Hazardous Materials* B73, 2000, 63-73.

- [8] S.Rosa, M.C.M. Laranjeira, H.G.Riela, V.T.Favere, *Journal of Hazardous Materials* 155, 2008, 253-260.
- [9] V. Singh, A.K. Sharma, R.Sanghi, *Journal of Hazardous Materials* 166, 2009, 327-335.
- [10] A-H.Chen, S-M. Chen, *Journal of Hazardous Materials* 172, 2009, 1111-1121.
- [11] V. Singh, A.K. Sharma, R.Sanghi, *Journal of Hazardous Materials* 161, 2009, 955-966.
- [12] A.Eymontt, K.Wierzbicki, *Problemy Inżynierii Rolniczej*, 2012 (I–III): z. 1 (75) 105–113
- [13] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2000/60/WE z dnia 23 października 2000 roku
- [14] L.Bilińska, K.Biliński, S. Ledakowicz, *Inżynieria i Aparatura Chemiczna*, Nr1/2012, 1-5
- [15] Kowal A. L., Świdarska-Bróz M., 2007. *Oczyszczanie wody. Podstawy teoretyczne i technologiczne, procesy i urządzenia* Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa
- [16] M. Wawrzekiewicz, Z.Hubicki, *Przemysł Chemiczny*, 87/6, 2008, 2-5.

Artykuł recenzowany

Ocena właściwości kolorystycznych

Acid Blue 193 i Acid Black 194

Krzysztof Wojciechowski

Lucjan Szuster^{a)}

Joanna Rutowicz^{a)}

Institut Inżynierii Środowiska, Politechnika Łódzka

^{a)}Institut Przemysłu Skórzanego

Streszczenie

Zbadano właściwości kolorystyczne handlowych barwników metalokompleksowych Acid Blue 193 (AB193) oraz Acid Black 194 (AB194). Za pomocą analizy chromatograficznej TLC zidentyfikowano trzy kompleksy chromowe, które wydzielono z produktu handlowego metodą chromatografii preparatywnej. Zbadano ich właściwości spektralne UV-VIS i kolorystyczne CIELab. Stwierdzono, że różnice barwy, odcienia i intensywności zależą od stosunku ilościowego oznaczonych składników A, B, C i są one typowe dla danego barwnika handlowego, przy czym nie jest możliwe otrzymanie identycznych wybawień jedynie przez zmianę koncentracji barwnika na włóknie.

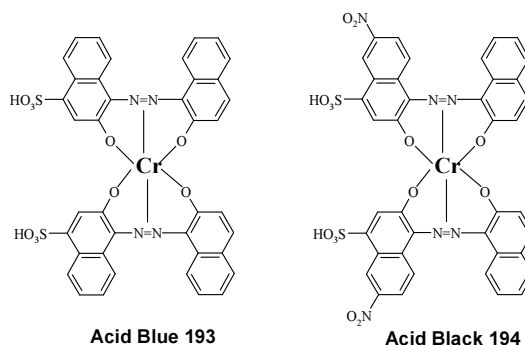
Stwierdzono także, że po procesie barwienia czerniami w koncentracji 3 % w kąpielii barwiarskiej pozostają ilości chromu nie przekraczające dopuszczalnej ilości 50 mg Cr /kg włókna. Stwierdzono również, że żaden z badanych barwników nie spełnia kryteriów zakładających obecność chromu „jonowego” w barwniku poniżej 100 ppm.

1. Wprowadzenie

Całkowite światowe zużycie barwników w przemyśle tekstylnym, skórzanym, papierniczym, tworzyw sztucznych jest szacowane na około 2,3 miliona ton i obejmuje około 10000 różnych barwników i pigmentów[1] Wśród barwników azowych które stanowią tonażowo ponad 50 % wszystkich marek barwników znaczącą rolę odgrywają barwniki metalokompleksowe [2,3,4].

Ponad 60-80 % tonażu każdej palety barwnikarskiej stanowią czernie. Ilość czerni kwasowych zawartych w Color Index to około 250 marek, w tym produkowane do specjalnych zastosowań (lakiery, barwienie skóry...itp). Kompleksy metali stanowią do tej pory ważną grupę układów chromoforowych i znajdują szerokie zastosowanie w różnych dziedzinach przemysłu . Ostatnio zastosowano je do produkcji nośników pamięci o wysokiej gęstości zapisu [5], nieliniowych elementów optycznych [6] i do druku [7].

Pośród barwników handlowych Acid Black 194 jest jedną z najpopularniejszych czerni stosowanych do barwienia skóry, wełny, poliamidu i jedwabiu.[1,8]. Mimo powszechnego i wieloletniego stosowania tego barwnika na całym świecie, jego budowa nie jest do tej pory dokładnie znana.



Acid Blue 193 i Acid Black 194 są kompleksami chromowymi barwników azowych, w których centralny metal chromu (III) jest związany z dwoma organicznymi, trójfunkcyjnymi ligandami, którymi są barwniki o,o'-dihydroksyazowe, pochodne naftalenu [9,10]. Występują one w postaci mieszaniny izomerów, różniących się barwą, są one bardzo dobrze rozpuszczalne w wodzie, co zawdzięczają swojemu anionowemu charakterowi będącemu wynikiem jonowego charakteru ligandów oraz dwóch grup sulfonowych (łączny ładunek wynosi -3). Tworzenie kompleksów z metalami powoduje przesunięcie batochromowe pasm absorpcji UV-VIS i polepsza odporności użytkowe barwników [11,12]. Pomimo ich szerokiego praktycznego zastosowania, ich właściwości fizykochemiczne, w tym analiza przejść elektronowych pozostaje w dalszym ciągu nierozwiązanym problemem. Teoretyczna analiza budowy barwników metalokompleksowych jest ograniczona, ze względu na duże rozmiary cząsteczek, rozległą budowę elektronową i budowę przestrzenną [13].

2. Badania

Do badań stosowano produkty handlowe Acid Blue 193 oraz Acid Black 194 barwnik modelowy **1** Czerń gryfalanowa RL - Zakłady Chemiczne "Organika-Zachem" w Bydgoszczy.

Analizę cienkowarstwową wykonano na płytkach TLC Silica Gel 60 F₂₅₄ (Merck), zastosowano eluent: BuOAc : PrOH : Woda : AcOH = 6:6:2:2. Wydzielenie trzech izomerycznych barwników prowadzono chromatografią preparatywną na płytkach DC-Fertigplatten Kieselgel 60 (art. nr. 5729).

Wybarwienia włókna PA wykonano zgodnie z normą BN-90/6041-58 w aparacie Lau-deometr wobec AcOH (krotność kąpieli 1:20). Wzorcem odniesienia był barwnik **1** o koncentracji 120 %. Pomiar barwometryczny CIELab wykonano aparatem Color Eye (Makbeth). Badania spektrofotometryczne wykonano dla stężeń barwników 10⁻⁴ – 10⁻⁵ m/dm³ w apa-

racie UV/VIS Lambda 40 (Perkin-Elmer). Spektrofotometryczną ocenę koncentracji barwników Acid Blue 193 i Acid Black 194 wykonano dla długości fali odpowiednio 585 i 582 nm.

Zawartość „jonowego” Cr^{3+} w ściekach pobarwiarskich oznaczono metodą AAS po zmineralizowaniu kąpieli barwiarskich po procesie barwienia (koncentracja 1 %) barwnikami **1 ÷ 11** (Acid Black 194).

3. Rezultaty i dyskusja

3.a. Acid Blue 193 i Acid Black 194

Acid Blue 193 jest kwasowym barwnikiem metalokompleksowym, kompleksem chromowym 1:2, otrzymanym przez sprzężanie kwasu 1,2-diazoksynaftaleno-4 sulfonowego z 2-naftolem zaś Acid Black 194 jego 6-nitrową pochodną.

W naszych badaniach skoncentrowaliśmy się głównie na analizie składu Acid Black 194, który jest jedną z najszerzej stosowanych marek handlowych metalokompleksowych barwników azowych i stanowi około 60-80 % palety barwników stosowanych do barwienia włókien naturalnych (białkowych). W początkowym etapie badań wykonano analizę TLC Acid Blue 193 oraz 11 różnych marek handlowych Acid Black 194, pochodzących od różnych producentów.

Badane barwniki Acid Blue 193 i Acid Black 194 wykazują obecność trzech składników A, B, C różniących się między sobą odcieniem. Utrudnia to ocenę dokładnej koncentracji barwnika względem wzorca. Bez oceny koncentracji nie jest natomiast możliwe ocenienie stopnia wyczerpywania barwników i określenie porównawcze zawartości chromu po procesie barwienia. Poważne trudności sprawia ocena kolorystyczna czerni, pochodzących od różnych producentów. Związane jest to z efektem pozornego przyrostu koncentracji czerni, wynikającego ze zmiennego stosunku składowych A i C w mieszaninie. Efektem tego są znaczne różnice odcieni wybarwień 1 % tkaniny PA.

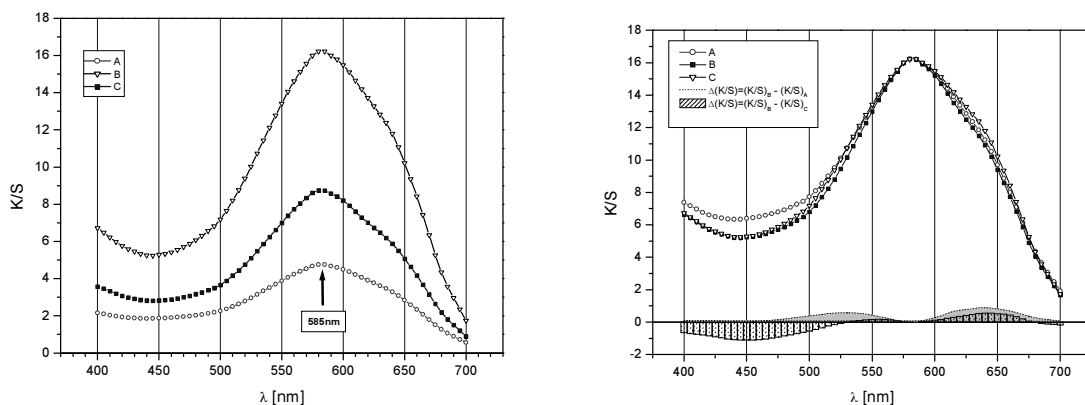
Do oceny barwometrycznej wybrano metodę oceny różnicy barw w układzie CIELab (1976):

$$\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2}$$

gdzie: L,a,b są funkcjami $R=f(\lambda)$ w zakresie 400-700 nm.

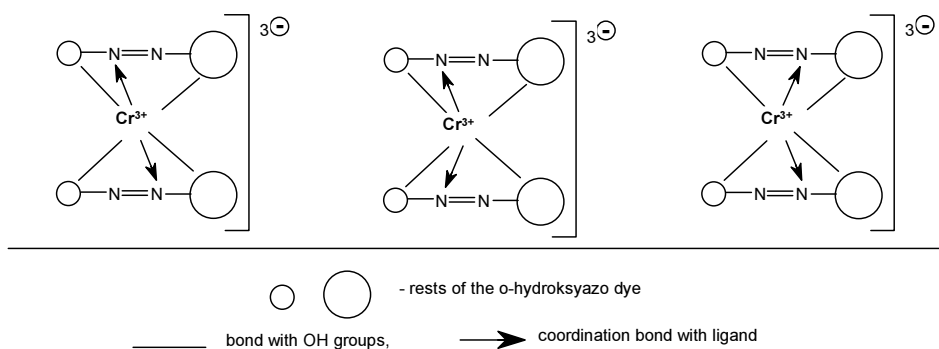
W początkowym etapie wykonano analizę spektrofotometryczną i kolorymetryczną Acid Blue 193. Wydzielonymi metodą chromatografii preparatywnej składnikami A, B, C o wartościach R_f równych odpowiednio: 0.36, 0.33 i 0.28 wybarwiono tkaninę PA i wykonano ich widma CIELab w funkcji $K/S = f(\lambda)$. Otrzymane zależności zostały przedstawione na rysunku 1.

Składniki A, B i C na wybarwionej tkaninie PA różnią się intensywnością, odcieniem i barwą. Najbardziej intensywne wybarwienia 1 % PA daje składowa barwnika B, dla którego $(K/S)_{\max}$ wynosi 16.2, najłabsze zaś składnik A o $(K/S)_{\max} \approx 4.8$ (składnik C $(K/S)_{\max} \approx 8.8$). Różnice te nie tylko wpływają na intensywność wybarwień, ale i na ich odcień. Wskazują na to różnice znormalizowanych widm poszczególnych składników dla $\lambda_{\max} = 585$ nm. Pojawiają się one w zakresach ok. 400-520 nm i 600-660 nm (rys. 1b) i ilustrują je widma różnicowe (rys. 1b)



Rys. 1. Widma $(K/S) = f(\lambda)$ barwnika Acid Blue 193 - 1% wybarwień PA składników A, B i C przed (a) normalizacją dla długości fali $\lambda_{\max} = 585$ nm. Na rys. 1b widma składników A, B i C po normalizacji oraz różnice odcieni dla widm znormalizowanych składników A i C.

Są one prawdopodobnie wynikiem tworzenia różnych kompleksów chromowych 1:2 barwnika monoazowego, jak zasugerował to Zollinger [6]. Jest to konsekwencja tworzenia izomerów typu $\alpha,\alpha;\alpha,\beta$, oraz β,β w stereochemicznych strukturach Drew-Pfitznera [13,17-19].



Procedurę analizy barwy składników A, B, C Acid Blue 193 wykorzystano do analizy barwnika Acid Black 194 który jest jednym z najczęściej używanych barwników kwasowych. Barwnik ten z punktu widzenia chemicznego jest nitrową pochodną Acid Blue 193. Analizie poddano 11 barwników handlowych uzyskane od rozmaitych wytwórców. Analiza 1 % wybarwień na PA barwnikami I-XI wykazuje różną moc otrzymanych wybarwień (colour strength) i ich rozmaite odcienie. Analiza chromatograficzna TLC wykazuje dla każdego barwnika obecność trzech

barwnych składników odpowiadających izomerom A₂, B₂, C₂ o rozmaitych odcieniach przy czym kompozycje tych izomerów są rozmaite.

Deklarowane przez producentów koncentracje barwników nie znajdują odzwierciedlenia w koncentracjach oznaczanych metodami spektrofotometrycznymi i barwometrycznymi. obrazuje to Tabela 2 przy czym niekiedy różnice te są znaczne.

Tabela 2.

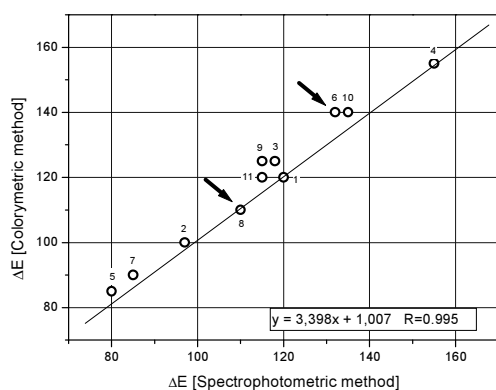
Deklarowana koncentracja CI Acid Black 194 od rozmaitych producentów D koncentracja oznaczona spektrofotometrycznie (C_s) koncentracja oznaczona barwometrycznie (C_c)

Dye	D ^{*)}	C _s	C _c
I ^{*1)}	120	120	120
II	100	97	100
III	125	118	125
IV	160	155	155
V	100	80	85
VI	225	132	140
VII	100	85	90
VIII	140	110	110
IX	140	115	125
X	140	135	140
XI	165	115	120

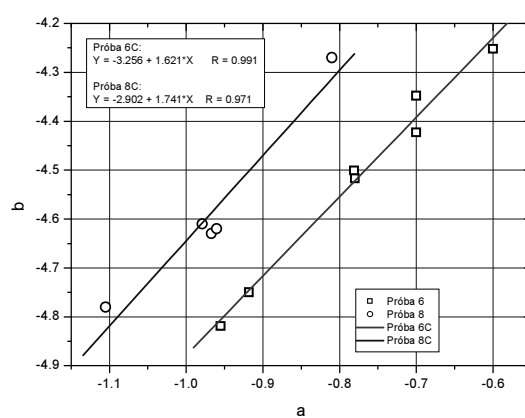
^{*)} D – koncentracja deklarowana w stosunku do Acidol Black M-SRL (BASF)

^{*1)} Gryfalan Black RL (“Organika-Zachem” Bydgoszcz)

Do dalszych badań wybrano próbki dla których występują najmniejsze (**8**) i największe (**6**) różnice koncentracji oznaczone metodą spektrofotometryczną UV-VIS i barwometryczną w układzie CIELab (1976).



a)



b)

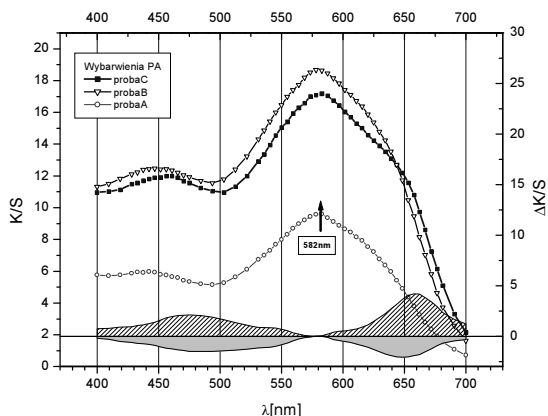
Rys. 2.a.). wyniki oznaczeń koncentracji barwnika metodą CIELab oraz metodą spektrofotometryczną (w wodzie, $\lambda_{\max}=572$ nm, skala umowna); b). analiza zmian chromatyczności [a-b] barwniki **6**, **8** barwnika metalokomplexowego Acid Black 194 w układzie CIELab (1976). **1** barwnik wzorcowy (p. 2. część eksperymentalna).

Wybranymi barwnikami nr **6** i **8** wykonano serię wybarwień o stężeniach od 0.75 % do 1.1 % ($\Delta = 0.05$ %). Rys. 1.b. ilustruje zmiany odcieni na płaszczyźnie a-b układu CIELab. Przesunięcie wykresów potwierdza zróżnicowanie odcieni badanych próbek, nie jest zatem możliwe otrzymanie takich samych odcieni wybarwionej tkaniny jedynie przez zmianę koncentracji barwnika. Wprost przeciwnie, w miarę wzrostu stężenia barwnika na włóknie różnice te będą ulegały pogłębieniu. Świadczą o tym współczynniki kierunkowe prostych funkcji $b = f(a)$ barwników **6** i **8** w układzie CIELab (rys. 1.b.), wynoszą one odpowiednio: barwnik **6** - 1.621 i barwnik **8** - 1.741.

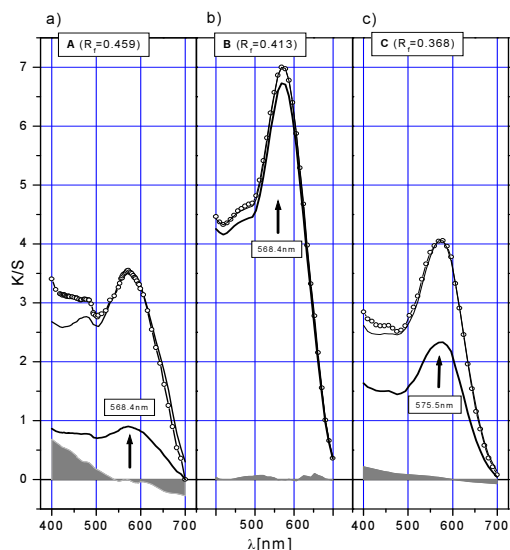
Analiza chromatograficzna wskazuje na obecność w barwnikach **1** – **11** trzech składników A, B i C o wartościach R_f równych odpowiednio 0.459; 0.413 i 0.368. Ich ilość w mieszaninie oraz barwa zależy od sposobu syntezy barwnika i jego sposobu wydzielania. Składniki te poddano szczegółowej analizie wykonując ich widma w układzie $K/S = f(\lambda)$ (Rys. 2.) po rozdziale metodą chromatografii preparatywnej.

Wydzielone składniki A, B i C różnią się wyraźnie intensywnością i odcieniem. Jedynie składnik B jest praktycznie taki sam w obydwu barwnikach **6** i **8** oraz daje najbardziej intensywne 1% wybarwienia PA, natomiast A i C mają odcienie bardziej czerwone i zielone oraz znacznie niższą intensywność wybarwień, odpowiednio K/S składnika A = 0.8; C = 2.4 (barwnik **8**) i A = 3.5; C = 4.05 (barwnik **6**). K/S składnika B równe $6.8 \div 7$ dla barwników **6** i **8** (rys. 2.–5.). Potwierdzają to pomiary barwometryczne funkcji $K/S = f(\lambda)$ (rys. 4.a.) oraz na płaszczyźnie CIELab (rys. 4.b.). Na rys. 3. wykonano analogiczne jak dla Acid Black 194 normalizacje widm składników A i C barwnika Acid Blue 193 dla wartości $\lambda_{\max} = 585$ nm.

W obydwu badanych barwnikach składnik B ma największą intensywność, natomiast A i C dają mniej intensywne wybarwienia oraz mają inne charakterystyki spektralne, szczególnie w zakresie ok. 450 i 640 nm (różnice widm po normalizacji $\Delta K/S$, rys. 3).

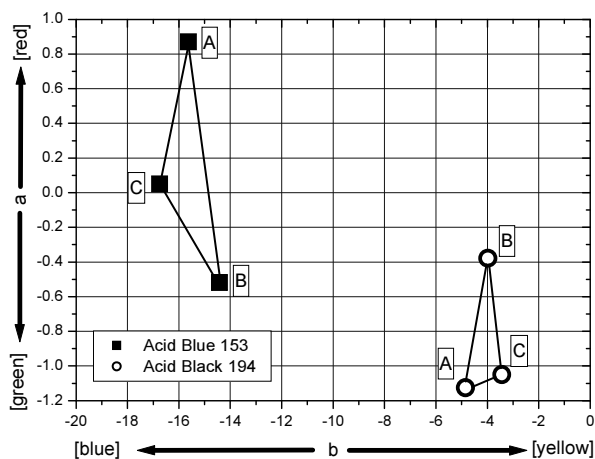


Rys. 3. Wykres zależności $K/S = f(\lambda)$ wybarwień 1% PA składników A, B, C barwnika **1** oraz różnic odcieni dla widm znormalizowanych składników A i C dla długości fali $\lambda_{\max} = 582$ nm (■);



Rys. 4. Porównawcze widma reemisyjne wybranych barwników Acid Black 194 wybarwień PA składników A (**8**, — ; **6**, —), B (**8**, — ; **6**, —) i C (**8**, — ; **6**, —) barwników **8** i **6** oraz widma znormalizowane dla λ_{\max} (—○—○—): [A] 568 nm; [B] 568 nm; [C] 575 nm. Na wykresach zaznaczono również $\Delta(K/S)$ barwnika **8** i znormalizowanego widma barwnika **6** (■). $R_f(A) = 0.459$, $R_f(B) = 0.413$, $R_f(C) = 0.368$

Jak wynika z przedstawionych zależności, składowe A, B i C, zarówno w Acid Blue 193 jak i Acid Black 194 mają istotny wpływ na barwę otrzymanych wybarwień (rys. 2 - 5). Można więc stwierdzić, że synteza prowadzi zawsze do otrzymania mieszaniny trzech produktów różniących się odcieniem i nasyceniem barwy. Ich charakterystykę barwometryczną w układzie CIELab ilustruje rys. 5:



Rys. 5. Położenie składników A, B i C barwników Acid Blue 193 i Acid Black 194 (barwnik **1**) w układzie CIELab (1976).

Ich rozmaita ilość w poszczególnych markach handlowych jest zapewne spowodowana warunkami reakcji diazowania i sprzęgania, które są prowadzone w szerokim zakresie pH od 7 aż do 14 oraz metalizowania, które prowadzi się w środowisku wodnym w metodach bezciśnie-

niowych i w podwyższonym ciśnieniu w temperaturach wrzenia lub w rozpuszczalnikach organicznych [6].

3.b. Analiza zawartości chromu w Acid Black 194

Zgodnie z wymaganiami ochrony środowiska dotyczących dopuszczalnej zawartości metali ciężkich, zawartość chromu w ściekach nie powinna przekraczać 50 mg Cr/kg włókna po standardowym procesie barwienia i oczyszczania a barwnik powinien zawierać mniej niż 100 ppm „jonowego” Cr [14].

Tabela 2. Zawartość „jonowego” chromu w barwniku metalokompleksowym Acid Black 194 i w kąpeli barwiarskiej po procesie barwienia oraz COD.

Barwnik	mg Cr ^{a)}	ppm Cr ^{b)}	COD ^{c)}
	a)	b)	c)
1	16.7	216	988
2	37.4	200	816
3	37.0	891	792
4	11.4	200	753
5	15.0	800	1115
6	30.0	520	960
7	30.2	600	862
8	40.6	706	851
9	20.0	580	600
10	10.6	186	762
11	34.0	474	840

a) na 1 kg wybarwionego włókna PA, b) zawartość „jonowego” Cr³⁺ w roztworze po procesie barwienia, c) mg O₂/dm³

Analiza otrzymanych wyników pozwala stwierdzić, że zawartość Cr³⁺, zarówno w wybarwionym materiale jak i w ściekach po barwieniu, zmienia się w szerokich granicach, przy czym nie istnieje żadna korelacja pomiędzy deklarowaną koncentracją a oznaczoną ilością chromu. W kolumnie c) przytoczono dodatkowo wyniki oznaczeń COD/1 g barwnika. Wynika z nich, że każdy z badanych barwników ma inną wartość COD przy czym różnice sięgają nawet 46 % (barwnik 9 i 5). Wskazują one, że różnice pomiędzy poszczególnymi barwnikami Acid Black 194 nie tylko wynikają z różnic budowy, sposobu syntezy ale także ze sposobu standaryzacji [17].

4. Wnioski

Wykonano badania barwników Acid Blue 193 i Acid Black 194. Pozwoliły one stwierdzić, że nie jest praktycznie możliwe otrzymanie powtarzalnych wybarwień, przy stosowaniu marek handlowych od różnych producentów.

Zbadano właściwości spektrofotometryczne i kolorystyczne na wybarwieniach PA barwników chromowych 1:2 Acid Blue 193 i Acid Black 194. Różnią się one odcieniami, intensywnością i składem ilościowym, zależnym od stosunku składników A, B i C. W wyniku tego wybarwienia tkaniny PA są czerniami i błękitami o różnych odcieniach oraz o różnej intensywności i nasyceniu. Zjawisko takie jest niekorzystne ze względów praktycznych, szczególnie wobec wymogu powtarzalności wybarwień w produkcji przemysłowej.

Literatura

- [1] Sebastiano R, Contiello N, Senatore S, Righetti PR, Citterio A., *Dyes and Pigments* **94**(2012)258-265
- [2] Brown DH, Hitz HR, Schafer L., *Chemosphere* 1981;**10**:245-61
- [3] Chung K-T, Stevens E., *Crit Rev Microbiol* 1992;**18**:175-90
- [4] Lewis DM., *Wool dyeing*, Soc Dyers Colour; **1992**:219. Bradford
- [5] Szuster L, Niepsuj B, Grajkowski P., *Barwniki. Środki Pomocnicze* 2002;**46**(1/2):3-14
- [6] Zollinger L., „*Colour Chemistry*”, VCH Weinheim 1991
- [7] Sekar N., *Colourage* 1999;**46**:63-5
- [8] Wang S, Shen S, Xu H., *Dyes and Pigments* 2000;**44**:195-8
- [9] Wu S, Qian W, Xia Z, Zou Y, Wang S, Shen S, at al., *Chem Phys Lett* 2000;**330**:535-40
- [10] Abe T, Mano S, Yamaya Y, Tomotake A., *J Imag Sci Tech.*, 1999;**43**:339-44
- [11] Geaves HM, Johnston LG, Reiser A., *J Photochem Photobiol A* 1988;**43**:183-92
- [12] Saha A, Majumdar P, Peng S-M, Goswami S., *Eur J Inorg Chem.*, **2000**;2631-9
- [13] Adachi M, Bredow T, Jug T., *Dyes and Pigments* 2004;**63**:225-230
- [14] Decyzja Komisji Europejskiej 1999/178 EC
- [15] CGY, German P 2 363 635 (1972)
- [16] F.Befta, G.Back, *Rev.Prog.Color.*, **14**(1984)40
- [17] L.Szuster, K.Krach, J.Gawrysiak, *Barwniki. Środki Pomocnicze* **3-4**(2000)3-10



**Modyfikacje materiałów dziewiarskich
o strukturze warstwowej w celu
nadania im właściwości antybakteryjnych**

Anetta Walawska
Barbara Filipowska
Joanna Lewartowska
Izabela Oleksiewicz
Anna Pinar

Institut Włókiennictwa, Łódź



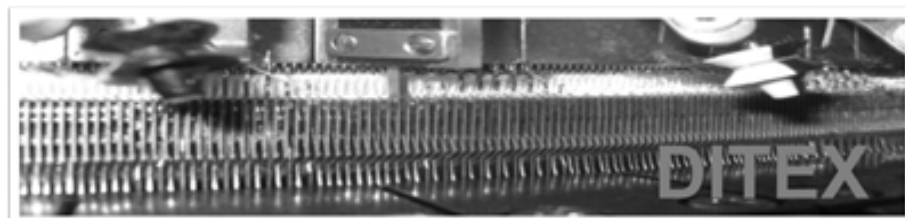
Prace badawcze zostały zrealizowane w ramach międzynarodowego projektu Inicjatywy Eureka E! 8735 DiTex pn. :



*„Tekstylne materiały przestrzenne zabezpieczające
komfort termo – fizjologiczny”*



SINTEX a.s. Česká Třebová (Republika Czeska)





Jednym z zadań realizowanego projektu było opracowanie parametrów procesu wykończenia antybakteryjnego dla wykonanych asortymentów dzianin o konstrukcji warstwowej.



Do badań wytypowano dwa rodzaje dzianin:

- dzianiny o przeznaczeniu odzieżowym,
- dzianiny o przeznaczeniu technicznym (zastosowanie np. na materace, podkłady).

Dzianiny zostały wykonane w Instytucie Włókiennictwa na szydełkarce cylindrycznej 2-łożyskowej typu OVJA.



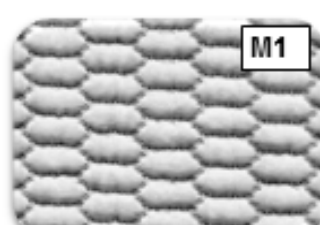
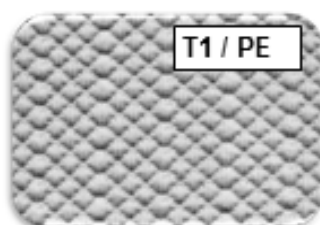
Dzianiny techniczne

Skład surowcowy wytypowanych dzianin dla prób odpowiednio oznaczonych:

- „T1/PE” : PES 100%
- „T3/PE -M/M” : PES 59% / bawełna 16% / Modal 12,5% / Merynos 12,5%
- „T4/PE - M/B” : PES 59% / bawełna 41%
- „M1” : PP 64% / PES 36%



Do wypełnienia struktury dzianin zastosowano przędzę poliestrową o masie liniowej 300 dtex f72, którą wprowadzono w formie wątku pomiędzy warstwy zewnętrzne struktury materiału





Dzianiny odzieżowe



Skład surowcowy wytypowanych dzianin dla prób odpowiednio oznaczonych:

- „E/1”: PA 42% / PES L2 Thermo 18% / bawełna 40%
- „E/2”: PA 43% / bawełna 57%
- „E/3”: PA 42% / wełna 23% / bawełna 35%



Metody wykończeń higienicznych



Dla wybranych dzianin zastosowano trzy rodzaje wykończeń antybakteryjnych:

1. modyfikacja preparatami antybakteryjnymi dostępnymi na rynku,
2. modyfikacja metodą wytrącania srebra,
3. modyfikacja tlenkiem cynku:
 - metodą napawania,
 - metodą powlekania





EUREKA



Ocena właściwości antybakteryjnych

Właściwości antybakteryjne dzianin po procesach wykończenia oceniane były na podstawie wyników badań wykonanych metodą jakościową lub ilościową wobec bakterii Gram (+) *Staphylococcus aureus* oraz Gram (-) *Escherichia coli* według następujących norm:

- ✓ PN-EN ISO 20645:2006. Wyznaczanie aktywności antybakteryjnej. Metoda dyfuzji na płycie z agarem. **Metoda jakościowa.**

Strefa zahamowania wzrostu [mm]	Opis wzrostu drobnoustrojów w porównaniu do próby kontrolnej bez czynnika aktywnego	Wynik
>1	Strefa zahamowania wzrostu większa niż 1mm, brak wzrostu pod próbką	Dobre działanie (+)
0-1	Strefa zahamowania wzrostu do 1mm, brak wzrostu pod próbką	
0	Brak strefy zahamowania wzrostu, brak wzrostu pod próbką	
0	Brak strefy zahamowania wzrostu, prawie brak wzrostu pod próbką	Ograniczona efektywność (+/-)
0	Brak strefy zahamowania wzrostu, wzrost pod próbką zredukowany do połowy	Niewystarczające działanie (-)



EUREKA



Ocena właściwości antybakteryjnych

- ✓ AATCC Test Method 100 – 2004. *Assessment of Antibacterial Finishes on Textile Materials,*
- ✓ PN – EN ISO 20743:2004. Wyznaczanie aktywności antybakteryjnej wyrobów gotowych z wykończeniem antybakteryjnym. **Metoda ilościowa.**

W celu dodatkowego rozróżnienia bakteriostatyczności od bakteriobójczości skorzystano z kryteriów opisanych w normie JIS L 1902: *Testing for antibacterial activity and efficacy on textile products* i wg nich wyznaczono wartość aktywności bakteriostatycznej i bakteriobójczej. Norma ta zakłada, że wyrób posiada cechy:

- bakteriostatyczności, jeżeli wartość współczynnika **S** wynosi **powyżej 2**,
- bakteriobójczości, jeżeli współczynnik **L** jest **nie niższy niż 0**.



1. Modyfikacja preparatami antybakteryjnymi dostępnymi na rynku



Do wykończeń antybakteryjnych dzianin zastosowano cztery preparaty:

1. Preparat A – na bazie związków tetraakiloamonowych i krzemowych,
2. Preparat B – na bazie piritionianu cynku,
3. Preparat C – na bazie ditlenku tytanu i nieorganicznych soli srebra,
4. Preparat D – na bazie triclosanu.

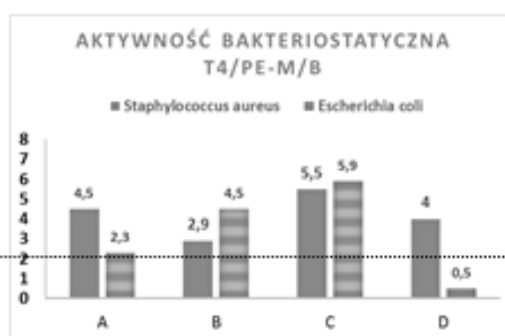
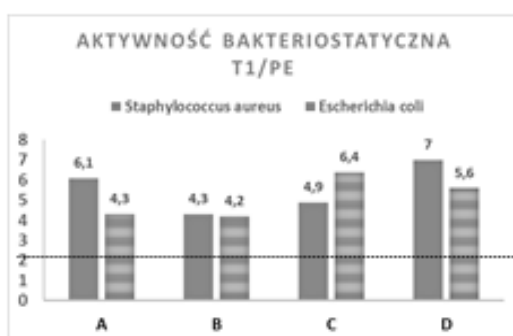
Proces wykończenia dzianin był wykonywany z użyciem napawarki laboratoryjnej firmy Benz typu KLFH 322 K.



1. Modyfikacja preparatami antybakteryjnymi dostępnymi na rynku – wyniki badań



Dzianiny techniczne





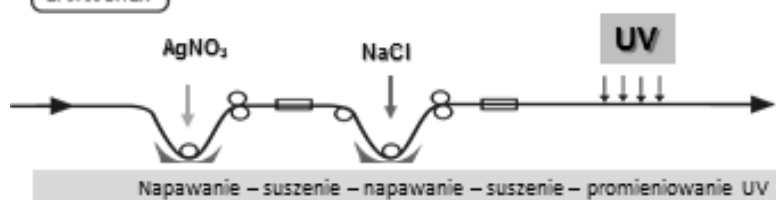
1. Modyfikacja preparatami antybakteryjnymi dostępnymi na rynku – wyniki badań



Dzianiny odzieżowe



2. Modyfikacja metodą wytrącania srebra – patent PL 214689



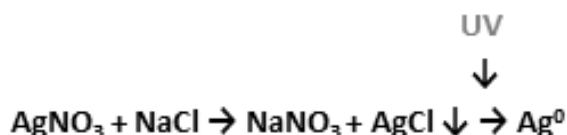
Napawanie



Suszenie



Promieniowanie UV





2. Modyfikacja metodą wytrącania srebra - - wyniki badań



Działiny zawierające 1,8% srebra		Ocena aktywności antybakteryjnej						
		Strona działiny: A – prawa, B – lewa	Średnia szerokość strefy zahamowania wzrostu [mm]		Ocena wzrostu badanej bakterii pod próbką		Wynik testu	
			<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>
odzieżowe	E/1	A	0	0	brak	brak	+	+
		B	0	0,4	brak	brak	+	+
	E/2	A	0	0,1	brak	brak	+	+
		B	0	0,3	brak	brak	+	+
	E/3	A	0	0	brak	brak	+	+
		B	0	0	brak	brak	+	+
techniczne	T1/PE	A	0	0,3	slaby	brak	+/-	+
		B	0	0	slaby	brak	+/-	+
	T3/PE-M/M	A	0	0	brak	slaby	+	+/-
		B	0	0	slaby	slaby	+/-	+/-
	T4/PE-M/B	A	0	0	slaby	slaby	+/-	+/-
		B	0	0	slaby	slaby	+/-	+/-



3. Modyfikacja tlenkiem cynku (ZnO)



Zastosowano dwie metody wykończenia:

1. napawanie – wodną dyspersją zawierającą mikro- i nano-cząstki ZnO w ilości 3% wag. oraz środki pomocnicze: wiążące, sieciujące, zwilżające;



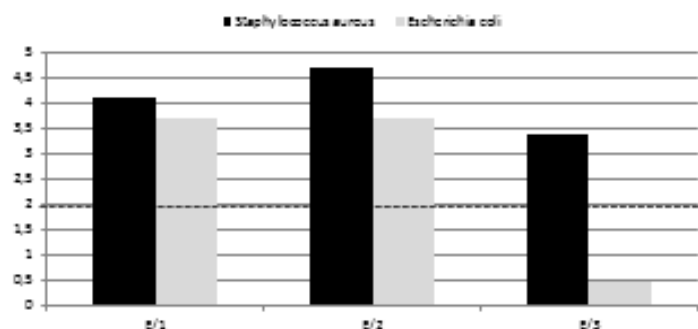
2. powlekanie – pastą na bazie żywicy akrylowej, zawierającą mikro- i nano-cząstki ZnO w ilości 3% wag. oraz środki pomocnicze: zwilżające, sieciujące, zagęszczające.



3. Modyfikacja tlenkiem cynku – wyniki badań



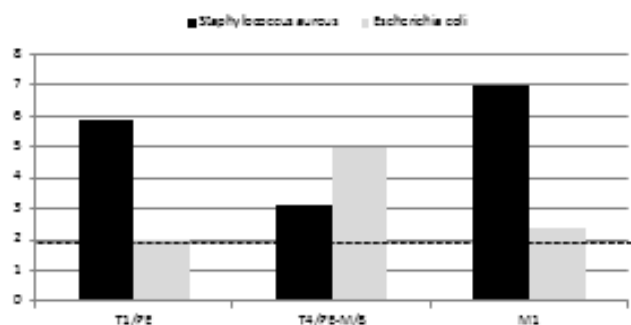
Aktywność bakteriostatyczna dzianin
odzieżowych napawanych dyspersją zawierającą
3% wag. ZnO



3. Modyfikacja tlenkiem cynku – wyniki badań



Aktywność bakteriostatyczna dzianin
technicznych napawanych dyspersją
zawierającą 3% wag. ZnO

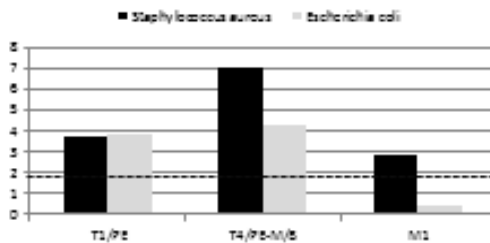




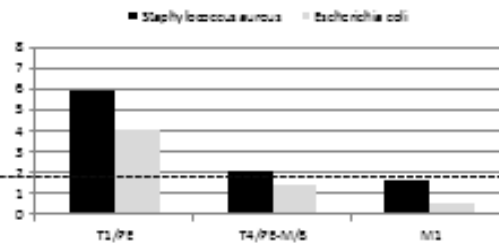
3. Modyfikacja tlenkiem cynku – wyniki badań



Aktywność bakteriostatyczna
dzianin technicznych powlekanych
pastą zawierającą 3% wag. ZnO –
strona A



Aktywność bakteriostatyczna
dzianin technicznych powlekanych
pastą zawierającą 3% wag. ZnO –
strona B



Podsumowanie i wnioski



- W celu nadania właściwości antybakteryjnych dzianinom o strukturze warstwowej wykorzystano 6 różnych środków chemicznych. Do modyfikacji wytypowanych dzianin technicznych i odzieżowych, różniących się strukturą i/lub składem surowcowym zastosowano metody: napawania, powlekania oraz wytrącania srebra.
- Do oceny właściwości antybakteryjnych w odniesieniu do bakterii Gram (+) *Staphylococcus aureus* i Gram (-) *Escherichia coli* zastosowano znormalizowane metody:
 - ilościową - dla próbek poddanych modyfikacji za pomocą komercyjnych środków antybakteryjnych i tlenku cynku,
 - jakościową - dla próbek poddanych modyfikacji metodą wytrącania srebra.



Podsumowanie i wnioski

- Zdecydowana większość zmodyfikowanych dzianin wykazała cechy bakteriostatyczności w odniesieniu do badanych szczepów bakterii (wartość współczynnika bakteriostatyczności $S > 2$). Wyjątek stanowią dzianiny techniczne, których głównym składnikiem było włókno polipropylenowe oraz dzianiny odzieżowe, zmodyfikowane preparatem A na bazie związków tetrakiloamonowych i krzemowych.
- Wykonane badania umożliwiły sprecyzowanie dalszych kierunków badań, mających na celu zbadanie trwałości właściwości antibakteryjnych na proces prania oraz optymalizację warunków modyfikacji antibakteryjnej innowacyjnych materiałów dziewiarskich o strukturze warstwowej.

Dziękuję za uwagę

Bielenie chemiczne włókien celulozowych

Chemical bleaching of cellulosic fibres

Stanisław Pruś

Stowarzyszenie Polskich Chemików Kolorystów

Bleaching is a key method for preparing natural textile fibres for dyeing and finishing. The process removes colored and non-colored impurities in the fiber. Relatively high temperatures and alkali conditions are necessary for rapid hydrogen peroxide bleaching. Cationic bleach activators enable hydrogen peroxide bleaching process at relative low temperature.

Wstęp

Kolor biały wywołuje w nas pozytywne skojarzenia. Charakteryzuje go perfekcja, podkreśla swobodę wyboru. Uważany jest za kolor równości i natchnienia. Z przymiotów bieli często korzystano już w czasach starożytnych. Ubierali się w nią kapłani w celu zapewnienia sobie bezpieczeństwa oraz wzmocnienia zdolności magicznych. Ponadto była ona uważana za kolor zgody społecznej i pokoju, dlatego poganie uważali, iż zwierzę o białej sierści, złożone w ofierze, zapewni dobre relacje z bogami, największe zaś dobra uzyska się w momencie ofiary w postaci człowieka albinosa. Chrześcijanie również doceniali przymioty bieli jako symbolu wiary, czystości i sprawiedliwości.

Kolor biały jest również uosobieniem wielu pożądanых cech. Ubrania w tym odcieniu w wielu kulturach symbolizują początek. Biała peruka sędziego jest utożsamiana ze sprawiedliwością, rycerz na białym koniu z wybawieniem, zaś szpitalny fartuch z bezpieczeństwem oraz sterylnością. W kulturach tradycyjnych wierzono, że pomalowanie domu od środka na biało zapewni mieszkańcom szczęście i spokój, natomiast futryna w tym kolorze sprawi, iż człowiek, który przez nią przejdzie, całe swoje zło i nieczne zamiary pozostawi na zewnątrz.



Fot. 1. Kolor biały

Starożytni Egipcjanie utożsamiali ten kolor z nieurodzajem i śmiercią, ponieważ kojarzył im się z pustynią oraz białymi na niej kośćmi. W Chinach uważa się go za kolor nieszczęścia, żałoby, dlatego przywdziewany jest na pogrzebach. Chrześcijanom kojarzy się z czystością, światłem, oraz dobrem [1].

1. Standardowe punkty bieli

Powszechnie stosowanymi rodzajami bieli są [2]:

- **biel zrównoważonej energii** (biel EE – equal energy) o intensywności światła wynoszącej 1 i wartościach w układzie CIE XYZ wynoszących (1/3, 1/3, 1/3),
- **biel C** – stosowana w formacie sygnału wizyjnego NTSC, o nieokreślonej intensywności i znormalizowanych współrzędnych CIE XYZ wynoszących (0.310, 0.316, 0.374),
- **biel D65** – stosowana w systemie PAL o intensywności zgodnej z intensywnością światła słonecznego i wartościach CIE XYZ (0.3127, 0.3291, 0.3583) i odpowiadająca ciałom rozżarzonym do temperatury 6500K.

Nie istnieje wyłącznie jedna konkretna barwa biała, lecz pewien zakres odcieni od barwy lekko zażółconej bieli do bieli zaniebieszczonej, inaczej mówiąc od bieli ciepłej do bieli chłodnej. Wrażenie czystej, neutralnej bieli jest odbierane indywidualnie przez każdego człowieka, a pomijając cechy osobnicze obserwatora (wiek, stan zdrowia, bieżące samopoczucie), jest uzależnione też od siły światła. W przypadku słabego oświetlenia jako barwę neutralnie białą odbieramy odcienie cieplejsze, a w miarę wzrostu oświetlenia wrażenie neutralnej bieli przesuwa się w kierunku odcieni chłodniejszych.

Pojęcie barwy ciepłej lub chłodnej jest również umowne, i tak, w produktach oświetleniowych u różnych producentów, ta sama wartość temperatury barwowej może być określana jeszcze jako barwa lekko ciepła, jako barwa neutralna lub jako barwa już lekko chłodna. Ze szczególnie dużym rozrzutem wartości można zetknąć się w przypadku sztucznych źródeł światła określanych jako „barwa dzienna”. Typowe dzienne oświetlenie naturalne to barwa już wyraźnie chłodna.

O pomiarze stopnia bieli wyrobów włókienniczych traktuje w sposób bardzo obszerny referat wygłoszony na XXVII Seminarium Polskich Kolorystów przez dr. inż. B. Gajdzickiego [3].

2. Zanieczyszczenia bawełny

Bawełna zebrana mechanicznie z plantacji zawiera wiele zanieczyszczeń (nasiona, brud i resztki z upraw), które powinny być usunięte przed produkcją materiałów tekstylnych. Około 1/3 surowego materiału ze zbiorów stanowi włókno bawełniane, pozostałe 2/3 to nasiona i zanieczyszczenia. Oczywiście ręczny zbiór bawełny pozwala na obniżenie ilości zanieczyszczeń w stosunku do zbioru mechanicznego, jednak stanowi on nie więcej niż 15% całej ilości zbiorów [4].

Bawełna zebrana z plantacji jest przewożona ciężarówkami do zakładu odziarniającego gdzie na specjalnym ciągu instalacyjnym najpierw są usuwane większe zanieczyszczenia typu – liście, gałązki i części torebek nasiennych, następnie podlega odziarnianiu gdzie włókna bawełny oddzielane są od nasion oraz pozostałych mniejszych zanieczyszczeń. Tak oczyszczona bawełna jest kompaktowana i prasowana w formę beli ok. 225 kg. Nowoczesne instalacje odziarniające mają wydajność ok. 1 beli na minutę lub powyżej 1000 bel/dobę. [5].

Surowa bawełna opuszczająca instalację odziarniania mimo wszystko zawiera pewne ilości zanieczyszczeń pochodzących z plantacji uprawy oraz małe części z rośliny. Na tym etapie

włókna bawełny mają otoczkę z olejów i wosków, które czynią je hydrofobowymi. W tej formie włókna nadają się do produkcji nietkanych wyrobów technicznych, od których nie wymaga się estetycznego wyglądu i zwilżalności [6].

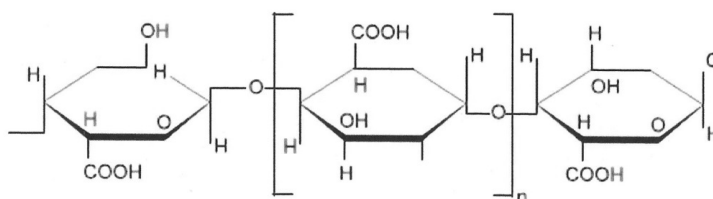
Bawełna stanowi blisko 40% wszystkich włókien używanych do celów włókienniczych [7]. Przędza jest formowana z niedoprzędu poprzez rozciąganie i skręcanie z wielu włókien. Ponieważ włókno bawełniane ma kształt spirali i jest pokryte woskiem pozwala łatwo przerabiać się na przędzę o odpowiedniej spójności i wytrzymałości [5]. Przędza bawełniana w 60% jest przeznaczona na wyroby gotowe, w 35% na tkaniny meblowe i 5% na odzież roboczą [5]. Bawełna zawiera około 97% celulozy w przeliczeniu na suche włókno [8].

Zawartość zanieczyszczeń według różnych źródeł literaturowych zestawiono w tabeli 1.

Tab. 1. Zawartość zanieczyszczeń w surowej bawełnie

Składnik	Zawartość (%)			
	wg. [7]	wg. [9]	wg. [10]	wg. [11]
Celuloza	88-96	91	84	bd.
Substancje pektynowe/ hemicelulozy	0,7-1,2	0,55 (protopla- zmy i pektyny)	6,0	0,4-1,2
Proteiny	1,1-1,9	bd.	1,5	1,0-1,9
Woski/ substancje tłuszczowe	0,4-1,0	0,4	0,5	0,4-1,2
Sole nieorganiczne/ mineralne (popiół)	0,7-1,6	0,2	1,5	0,7-1,6
Inne substancje organiczne	0,5-1,0	bd.	bd.	0,5-0,8 (żywice, pigmenty, hemicelulozy)
Zawartość wody	bd.	7,85	6,5	bd.

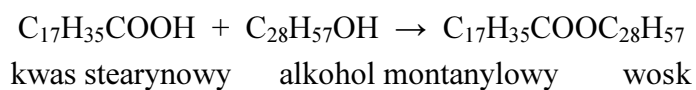
- **Pektyny** obecne w bawełnie są pochodnymi kwasów pektynowych zawierających różne ilości reszt D- galaktozylowych, L- arabinozylowych lub L- rhamnozylowych, heteropolimerów o wysokim stopniu polimeryzacji. Niektóre z grup karboksylowych występują w postaci soli wapniowych lub magnezowych [12]. Kwasy pektynowe i ich sole wapniowe i magnezowe są nierozpuszczalne w wodzie [13],



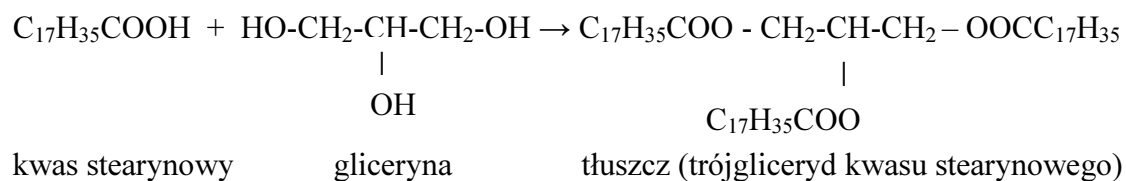
Rys. 1. Kwas pektynowy (kwas α -1,4- galakturonowy) [12]

- **Hemicelulozy** zawierają reszty ksylozylowe, glukozylowe, galaktozylowe, arabinozylowe lub mannozylowe, posiadając krótsze łańcuchy są częściowo rozpuszczalne [12],
- **Proteiny** obecne w bawełnie są związkami amidowymi powstałymi w reakcji kwasów tłuszczowych i aminokwasów [13],

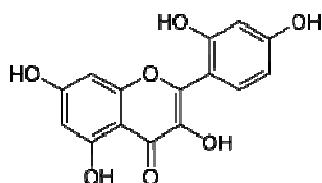
- **Woski** (estry kwasów tłuszczowych i alkoholi tłuszczowych) - naturalne substancje tłuszczowe w torebkach nasiennych bawełny stanowią naturalną barierę ochronną przed penetracją wody i mikrobiologiczną degradacją włókien podczas ich wzrostu na plantacji [13],



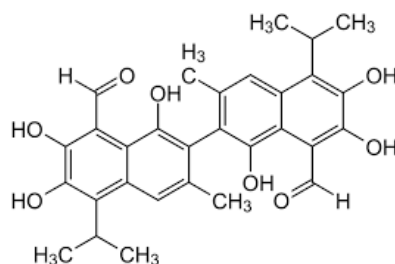
- **Tłuszcze** są trójglicerydami kwasów tłuszczowych [13],



- **Związki barwne** – dwa pigmenty z grupy flawonoidów odpowiedzialne wraz ze związkami pektynowymi i proteinami za kremową barwę bawełny [13]



Rys. 2. Moryna (3,5,7,2',4'-pentahydroksyflawon) [13, 14]



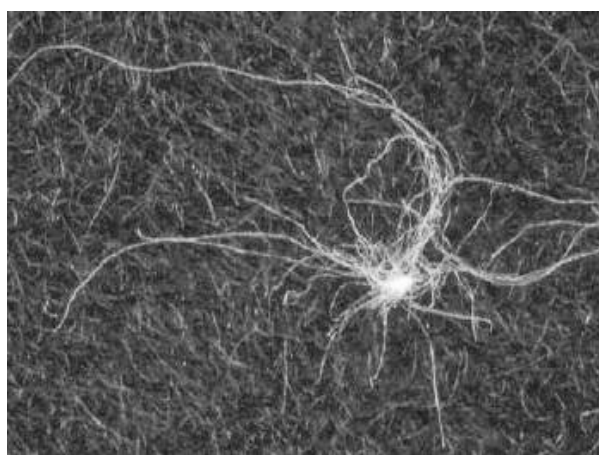
Rys. 3. Gossypol (2,2'-bis-(Formyl-1,6,7-trihydroxy-5-isopropyl-3-methylnaphthalene) [15]



Fot. 2. Zanieczyszczenia w bawełnie: a) po zbiorach [16], b) nasiona przed odziarnianiem [17]



Fot. 4. Bawełna po czyszczeniu mechanicznym [6,17]



Fot. 5. Nopki w bawełnie [17]

3. Obróbka oczyszczająca przed bieleniem

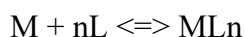
Włókienka bawełny zależnie od jej gatunku są szare, żółtawe, czerwone lub niebieskawe. Niedojrzała bawełna wykazuje mniejszą liczbę skrętów na 1 cm długości, zaś martwa w ogóle nie jest skręcona, a kanalików albo nie ma, albo są nikłe. Obecność bawełny niedojrzałej i martwej w przędzy lub tkaninie powoduje duże trudności przy barwieniu. Bawełna niedojrzała barwi się dużo jaśniej, bawełna martwa prawie wcale się nie barwi. Woski i tłuszcze, występujące głównie na powierzchni włókna bawełnianego, nadają mu gładkość oraz elastyczność. Dlatego też włókna te łatwiej się przędą w stanie surowym niż po obróbce chemicznej.

Obróbka wstępna włókien, przędzy, materiałów i wyrobów gotowych, w czasie której usuwa się większość lub wszystkie zanieczyszczenia naturalne oraz naniesione w formie preparacji, klejonek i zabrudzeń pochodzących z transportu, kontaktu z maszynami, jest jednym z najważniejszych etapów mokrej obróbki umożliwiających efektywne barwienie, wykończenie bądź przygotowanie do użytkowania jako wyrób biały. Operację tę przeprowadza się zasadniczo poprzez obróbkę materiału włókienniczego za pomocą wodnego roztworu wodorotlenku sodowego w podwyższonej temperaturze. Podczas tej obróbki woski ulegają hydrolizie do mydeł sodowych, pektyny i hemicelulozy tworzą sole sodowe, rozpuszczeniu ulegają również proteiny i substancje białkowe. W podwyższonej temperaturze i w obecności detergentów następuje praktycznie pełne usunięcie tych substancji w formie zhydrofilizowanej lub zemulgowanej. W proce-

się oczyszczania niezbędne jest zastosowanie wydajnych i odpornych na warunki procesu środków kompleksujących zapobiegających wytrącaniu i osadzaniu się na materiale, trudno rozpuszczalnych w wodzie, powstających podczas obróbki wodorotlenków metali, które naturalnie są zawarte we włóknie lub w wodzie technologicznej. W przypadku ich osadzenia się na włóknie mogą w znaczny sposób pogarszać chwyt oraz równomierność np. w procesie barwienia [8].

3.1. Kompleksowanie

Reakcje tworzenia związków kompleksowych należą do procesów zachodzących łatwo w roztworach o różnym stężeniu i temperaturze pokojowej. Warunkiem niezbędnym do przebiegu reakcji jest właściwa struktura elektronowa reagentów. Aby tworzył się jon kompleksowy musi reagować kation, stanowiący akceptor elektronów z jonami lub cząsteczkami będącymi donorami elektronów. Kation stanowi tzw. jon centralny, a donory elektronów – ligandy. Atomami donorowymi w ligandach są pierwiastki 14, 15, 16 i 17 grupy układu okresowego. Najczęściej są to atomy azotu, tlenu, siarki. Jony centralne w typowych kompleksach są kationami metali. Metale te dzieli się na trzy grupy: A, B i C. Do grupy A należą pierwiastki 1 i 2 grupy układu okresowego oraz glin. Grupę B tworzą metale z 18-elektronową powłoką zewnętrzną (m.in. miedziowce, cynkowce, cyna, ołów, antymon, bizmut). W grupie C znajdują się metale przejściowe (powłoki d i f nie są wypełnione, należą tu m.in. żelazowce). Reakcje tworzenia kompleksów w roztworach można przedstawić równaniem:



w którym: M - atom centralny, L - ligand.

Jest to reakcja odwracalna, w czasie jej przebiegu ustala się stan równowagi opisany wzorem:

$$\beta = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n}$$

w którym: β - stała trwałości kompleksu.

Trwałość reakcji odwrótnej, czyli rozpadu kompleksu, można określać na podstawie wzoru:

$$K = \frac{[M] \cdot [L]^n}{[ML_n]}$$

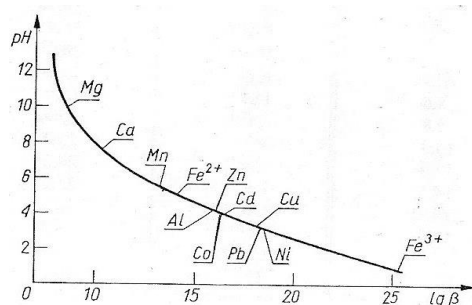
w którym: K - stała nietrwałości kompleksu.

Staća nietrwałości określa stopień dysocjacji jonu kompleksowego. Stałe trwałości i nietrwałości są wielkościami charakterystycznymi dla określonego kompleksu w określonych warunkach. Porównując wartości stałych trwałości i nietrwałości, można przewidzieć przebieg reakcji kompleksowania w mieszaninie jonów, a także dobrać wskaźniki kompleksometryczne.

Ponieważ wartości liczbowe stałych trwałości i nietrwałości są bardzo małymi liczbami, to wygodniejsze do stosowania są logarytmy tych wartości (podobnie jak stężenia H^+ określa wartość pH), - $\lg K = pK$ i $\lg \beta$. W tabeli są podane wartości logarytmów stałych trwałości kompleksów metali z EDTA w temp. 20° C, w roztworze kwasu solnego o $c_m = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ [18].

Tab. 2. Logarytmy stałych trwałości kompleksów różnych kationów z EDTA

Kation	Grupa	lgβ	Kation	Grupa	lgβ
Na ⁺	A	1,66	Mn ²⁺	C	14,04
Ag ⁺	B	7,20	Co ²⁺	C	16,31
Mg ²⁺	A	8,7	Co ³⁺	C	36,0
Ca ²⁺	A	10,96	Cu ²⁺	B	18,8
Ba ²⁺	A	7,8	Zn ²⁺	B	16,5
Fe ²⁺	C	14,3	Cr ³⁺	C	24,0
Fe ³⁺	C	25,1	Al ³⁺	A	15,5



Rys. 4. Efekt kompleksowania jonów w zależności od pH (krzywa Ringboma)

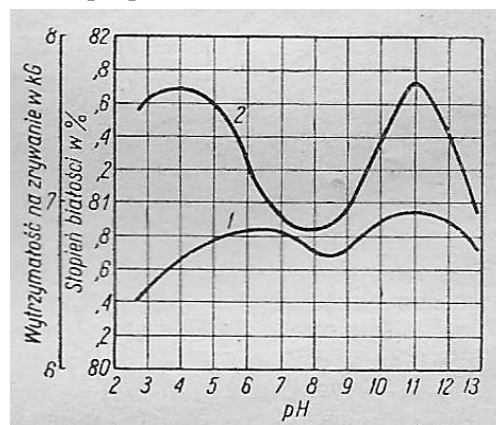
4. Bielenie chemiczne bawełny

Naturalne włókna i wyroby nawet po procesie opierania (scouring) wciąż zawierają naturalnie występujące kolorowe zanieczyszczenia. Żółtawe i brunatne zabarwienie może być związane z obecnością naturalnych pigmentów flawonowych pochodzących z kwiatów bawełny. Różny stopień żółcenia wynika z klimatu, słońca, suszy i zimna. Końce listków oraz łodyg wchodząc w kontakt otwartą wilgotną torebką nasienną mogą powodować ciemne plamy i zabarwienie. Zabrudzenie może także pochodzić z brudu, pyłu i insektów z uprawy oraz procesów wstępnej przeróbki takich jak oleje i tłuszcze. Zadaniem bielenia jest wyprodukowanie wyrobu białego przez usunięcie barwnych produktów za pomocą środków bielących posiadającego dobrą zwilżalność z zachowaniem minimalnej degradacji włókna. Środki bielące na drodze utleniania lub redukcji powodują destrukcję produktów barwnych, które są z kolei wypierane a otrzymana biel ma trwałą naturę. Bielenie chemiczne włókien tekstylnych może być wspomagane przez dodatek rozjaśniaczy optycznych.

Bielenie ma na celu obok względów estetycznych polegających na podniesieniu stopnia bieli i usunięciu łusek nasiennych bawełny, także nadanie lepszych właściwości higieniczno-użytkowych poprzez podniesienie higroskopijności i wodochłonności umożliwiającej wykonanie dalszych operacji wykończalniczych (barwienia, drukowania, apretowania). W wyniku bielenia uzyskuje się podniesienie zawartości celulozy do około 92%. Tak uzyskany efekt bieli posiada odcień lekko żółtawy. W niektórych przypadkach dokonuje się korekty tej bieli stosując obróbkę związkami chemicznymi nadającymi niebieski odcień używając tzw. rozjaśniaczy optycznych. Wywołują one zmianę niewidzialnego dla oka promieniowania ultrafioletowego na promieniowanie widzialne w zakresie widma niebieskiego. Oba sposoby są nietrwałe - biel w czasie użytkowania staje się mniej niebieska. W tak bielonych wyrobach związki te niejednokrotnie ulegają rozkładowi powodując dodatkowe przyżółcenie [10].

Celuloza podobnie jak tworząca jej cząsteczki glukoza mają charakter bardzo słabego kwasu. W kąpielach kwaśnych i alkalicznych na powierzchni włókna występuje silny potencjał elektrokinetyczny *zeta* zmieniający się w zależności od pH roztworu. Właściwość ta ma znaczenie w niektórych technologicznych procesach obróbki włókna. W określonych warunkach na skutek znacznych zmian adsorpcji jonów z roztworów, w których poddano włókno po obróbce, potencjał ten również ulega zmianie. Wielowartościowe kationy np. Al^{+3} i Th^{+4} , pozbawiają włókno ładunku już w bardzo rozcieńczonych roztworach, a nawet mogą spowodować zmianę znaku ładunku elektrycznego. Wielowartościowe aniony np. $[Fe(CN)_6]^{4-}$, wpływają na podwyższenie ujemnego ładunku elektrycznego. Jeszcze bardziej aktywnie działają wysokocząsteczkowe czynniki powierzchniowo anionowe i kationowe elektrolitów koloidalnych związków o własnościach mydeł. W rozcieńczonych roztworach gromadzą się one wskutek czynności kapilarnej na powierzchni włókna powodując zwykle powiększenie lub zmniejszenie ładunku włókna najczęściej ujemnego.

Bielenie aktywnym tlenem znalazło szerokie zastosowanie w przemyśle włókienniczym od 1925 r. na skutek obniżenia ceny rynkowej nadtlenu wodoru oraz zastosowania metod stabilizujących jego roztwory. Normalny przebieg bielenia nadtlenkowego w słabo zasadowym środowisku i w obecności stabilizatora, np. krzemianu alkalicznego, nie powoduje uszkodzenia włókien celulozy, podczas gdy w silnie zasadowym np. $pH > 12,5$ nawet w obecności stabilizatora następuje hydroliza celulozy. W prawidłowo prowadzonym procesie ilość tworzącego się czynnika utleniającego jest proporcjonalna do ilości zużywanego. W sytuacji gdy ilość czynnika utleniającego w środowisku reakcji jest nadal wysoka, a celuloza jest już niemal zupełnie uwolniona od zanieczyszczeń, które utlenieniu ulegają w pierwszej kolejności, czynnik utleniający atakuje łańcuchy makrocząsteczki polimeru celulozy prowadząc do jej destrukcji, a w konsekwencji do osłabienia. Dlatego też jedną z metod zapobiegania jest prowadzenie bielenia w ten sposób, że w pierwszym etapie proces prowadzi się w bardziej zasadowym środowisku dla lepszego wykorzystania właściwości bielących kąpeli nadtlenkowej, zaś w drugim etapie w mniej zasadowej kąpeli w celu podniesienia stopnia jego białości. Podczas wybielania niezbyt zanieczyszczonych materiałów należy unikać stosowania roztworów o zbyt wysokiej alkaliczności. Elód i Vogel zbadali zależność wytrzymałości na zrywanie i stopnia białości w bieleniu nadtlenkowym bawełny w zależności od pH środowiska [19]:



Rys. 5. Zależność wytrzymałości na zrywanie (1) i stopnia białości (2) w bieleniu nadtlenkowym bawełny od pH środowiska

Uszkodzeniu włókna przez czynnik utleniający sprzyja obecność katalizatorów przyspieszających rozkład wody utlenionej. Takimi katalizatorami są przede wszystkim jony metali ciężkich jak np. miedzi, manganu, żelaza i molibdenu. Głównym źródłem żelaza Fe^{+3} jest:

- tarcie/pocieranie w trakcie procesu dziania lub tkania,
- zanieczyszczenie przędzy metalem w trakcie jej produkcji,
- rdza z rur na parę.

W celu przeciwdziałania szkodliwemu wpływowi katalizatorów stosowane są stabilizatory. Stabilizujące działanie wywierają kationy, przede wszystkim jony magnezu, cynku, wapnia i innych. Największy wpływ wywiera obecność magnezu, który działa nie tylko w postaci jonowej, ale również w postaci trudno rozpuszczalnych związków jak np. $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Z anionów przede wszystkim należy wymienić jony krzemianowe, fosforanowe, boranowe i cyananowe. Ciekawostką jest że, właściwości stabilizujące krzemianu sodu występują tylko w obecności soli wapnia i magnezu. Chemizm stabilizacji tego rodzaju związków tłumaczy się tym, że kation i anion lub oba łącznie mają skłonność do tworzenia połączeń nadtlenkowych [19].

Ostatnie lata XX wieku pozwoliły na osiągnięcie, że czas bielenia został skrócony z miesięcy do dni a nawet godzin. Obecnie oczekuje się nie tylko skracania czasu procesu, ale także i obniżki kosztów procesu dla bielonego materiału [20].

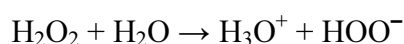
Zostało przeprowadzone wiele prac badawczych i wdrożeniowych, które pozwalają dla obniżkę kosztów i ochronę środowiska poprzez łączenie obróbki oczyszczającej z procesem bielenia, szczególnie jeżeli proces bielenia prowadzi się za pomocą wody utlenionej w temperaturze powyżej 95°C i przy pH 9,5-10.

4.1. Woda utleniona

Woda utleniona jest najszerszej stosowanym środkiem bielącym do tekstyliów. Nadaje się do większości włókien i może być stosowana w różnych warunkach i z użyciem bardzo zróżnicowanych urządzeń. Produkty reakcji nie są niebezpieczne i toksyczne lecz proces wymaga silnie alkalicznego środowiska i wysokiej temperatury dla uzyskania właściwych efektów bielenia [20]. W 1940 r. około 65 % a obecnie 90-95 % bawełny i jej mieszanek z włóknami syntetycznymi bieli się z użyciem H_2O_2 [21].

W handlu jest dostępna jako produkt o pH 4,5-5 dla zapewnienia jej stabilności i trwałości podczas transportu i magazynowania. Aktywność bielącą uzyskuje się poprzez zastosowanie alkaliów, kwasów, naświetlania UV lub aktywatorów. Dodatkowo niezbędne jest stosowanie wysokich temperatur lub długiego czasu. Dla uzyskania właściwego efektu niezbędna jest temperatura $>95^{\circ}\text{C}$ albo 20 godz. na zimno [8].

Nadtlenek wodoru oraz jego roztwory wodne odznaczają się słabymi własnościami kwasowymi, wynikającymi z dysocjacji elektrolitycznej, której zapis przedstawia poniższe równanie:



Stała dysocjacji dla powyższej reakcji, w temperaturze 20°C , wynosi $K = 0,5 \cdot 10^{-12}$.

Przy $\text{pH} > 10,8$ uwalnianie jonu HO_2^- jest tak szybkie, że przy jego niestabilności wywołuje to tworzenie tlenu gazowego, który nie ma właściwości bielących. Jeżeli stopień rozkładu jest bardzo szybki, niezużyty HO_2^- może uszkadzać włókno. Bezpieczne i optymalne pH bielenia barwny za pomocą H_2O_2 zawiera się w przedziale 10,5-10,8, przy którym stopień tworzenia się anionu HO_2^- jest równy stopniu zużycia. Przy wyższych pH H_2O_2 jest niestabilny, stąd często jest dodawany stabilizator do kąpieli bielącej. [20].

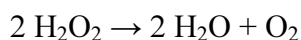
Według innych źródeł [21] przy $\text{pH} < 10$, H_2O_2 zasadniczo nie wykazuje działania bielącego, przy pH 10-11 stężenie jonu perhydroksylogowego jest umiarkowane przy czym w obecności NaOH przy pH 10,2-10,7 jest optymalne, zaś przy $\text{pH} > 11$ następuje bardzo szybkie generowanie jonu perhydroksylogowego, a przy 11,8 cała ilość H_2O_2 jest przetwarzana na HO_2^- i reakcja staje się nie kontrolowana.

4.2. Mechanizm bielenia nadtlenkowego

Mechanizm według którego przebiega proces bielenia nie jest w pełni znany, ale generalnie panuje zgoda, że w pierwszym etapie następuje jonizacja wodoronadtlenku z wytworzeniem jonu perhydroksylogowego:



Tworzenie się jonu perhydroksylogowego jest faworyzowane poprzez warunki alkaliczne i w tych warunkach najczęściej prowadzi się bielenie nadtlenkami. Liczba reakcji zachodzących w warunkach bielenia nadtlenkami jest większa. W obecności metali katalizujących następuje rozkład nadtlenku wodoru do wody i tlenu cząsteczkowego:

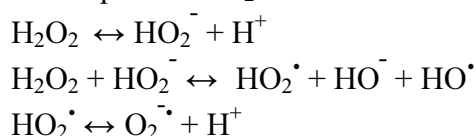


Ten rozkład jest szczególnie szybki w mocno alkalicznych roztworach. Uwolniony tlen cząsteczkowy uwalnia się ze środowiska procesu obniżając efekt bielenia i może prowadzić do uszkodzenia bielonego materiału, stąd w procesie winna być kontrolowana i zachowana równowaga pomiędzy aktywacją i stabilizacją dla otrzymania właściwego wyniku bielenia. W zależności od bielonego materiału (jednorodny lub mieszanka) dokonuje się wyboru właściwych środków alkaliczujących. W procesie bielenia materiałów celulozowych stosuje się głównie wodorotlenek sodu i węglan disodu [22].

Przeprowadzono wiele prac badawczych dla wyjaśnienia mechanizmu procesu bielenia z zastosowaniem H_2O_2 . Josef Dannacher i Wolfgang Schlenker z Ciba-Geigy [23] w opublikowanych w 1996 r. badaniach modelowych stwierdzili, że wszystkie dotychczasowe poglądy na to w jakiej formie występuje powstały w warunkach reakcji czynnik utleniający nie dają potwierdzenia analitycznego i kinetycznego. W swoich badaniach wykluczyli, że czynnikiem aktywnym jest:

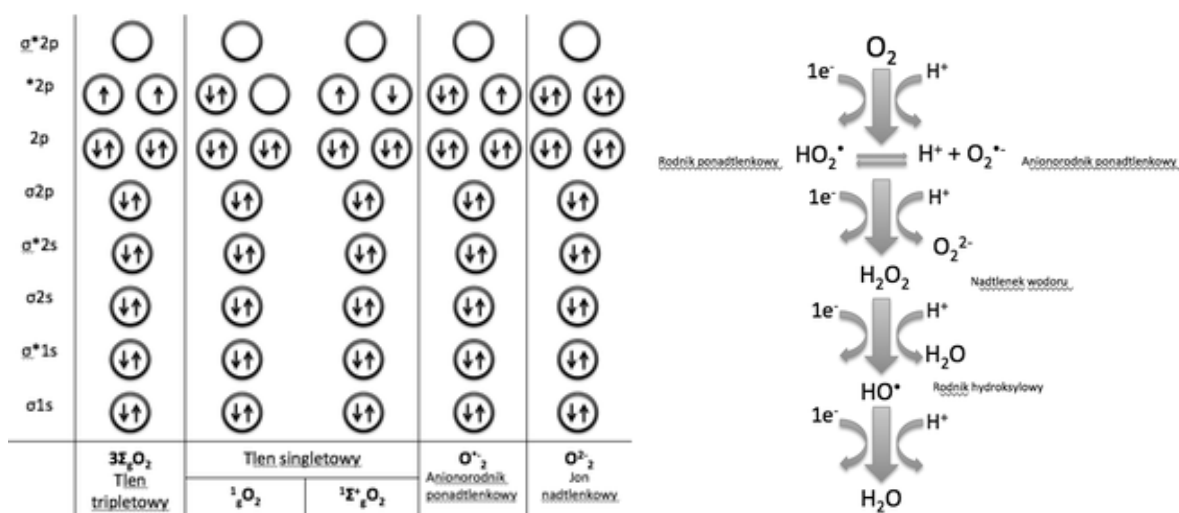
- tlen *in statu nascendi* O,
- tlen singletowy $\text{O}_2(^1\Delta_g)$,
- anion perhydroksylogowy HO_2^- dotychczas najczęściej uznawany za czynnik utleniający,
- wolne rodniki: HO_2^\bullet i HO^\bullet .

Zaproponowali, że w silnie alkalicznym środowisku wodnym najprawdopodobniej czynnikiem utleniającym jest tzw. supertlen – $O_2^{\cdot-}$ - anion rodnikowy, powstający w reakcji:



4.3. Anionorodnik ponadtlenkowy ($O_2^{\cdot-}$) (supertlen) [24]

Cząsteczka tlenu O_2 w warunkach normalnych występuje w stanie tripletowym. Takie rozmieszczenie elektronów powoduje, że jest ona stosunkowo mało reaktywna. Anionorodnik ponadtlenkowy ma dodatkowy niesparowany elektron obsadzony na orbitalu $*2p$, który nadaje mu cechę wolnego rodnika. Takie rozmieszczenie elektronów w anionorodniku czyni go paramagnetykiem. Do pełnej redukcji cząsteczki tlenu O_2 konieczne jest przyłączenie 4 elektronów oraz 4 protonów H^+ . Rys. 6. przedstawia kolejne etapy redukcji cząsteczki tlenu.



a)

b)

Rys. 6. a) rozkład elektronów na orbitalach molekularnych tlenu

b) wieloetapowy schemat redukcji tlenu cząsteczkowego

4.4. Problemy w bieleniu bawełny

Najczęstszymi problemami w bieleniu bawełny za pomocą wody utlenionej są:

- zbyt niski stopień bieli,
- nierównomierność bieli,
- trwałe ślady /plamy,
- tworzenie oksycelulozy,
- nieodpowiednie usunięcie pyłków.

Nie jest możliwe znalezienie powodów tych problemów bez szczegółowej analizy. Najbardziej przydatnymi testami do sprawdzenia efektywności procesu bielenia jest pomiar zwilżalności i ocena wytrzymałości materiału. Taka ocena jest szczególnie przydatna do określenia czy w procesie barwienia uzyska się równe wybarwienia. Po obróbce wstępnej materiał powinien

posiadać standardowa wilgotność 7 % [25].

Przeprowadzono badania dla optymalizacji czasu i temperatury procesu. Badania te wykazały, że [20]:

- podwyższenie temperatury powoduje wzrost stopnia bieli i odpowiednio redukuje czas procesu,
- zwiększenie stężenia H_2O_2 powoduje wzrost stopnia bieli i zwiększenie utraty wagi włókna,
- twardość wody ma wpływ odwrotnie proporcjonalny do bieli i do utraty wagi,
- stężenie stabilizatora jest odwrotnie proporcjonalne do bieli i utraty wagi włókna.

Sprecyzowano również główne wskazania dla prac badawczych z zakresu bielenia na najbliższe lata [26]:

- obniżenie temperatury bielenia (temp. ok. 30^0 C do maks. 80^0 C),
- wprowadzenie katalizatorów bielenia w celu
 - obniżenia temperatury bielenia do $65\text{-}80^0\text{ C}$, bez parowania,
 - skrócenie czasu bielenia do 5-10 min,
 - obniżenie uszkodzenia włókna, dla bawełny wartość $DP > 2000$,
 - zredukowanie zużycia chemikaliów i obniżenie pH (3 g/l H_2O_2 i pH maks.10).

5. Stabilizatory procesu bielenia nadtlenkiem wodoru

Produkty stosowane do stabilizacji roztworów kąpieli nadtlenkowych mogą posiadać tylko tę właściwość bądź dodatkowe funkcje związane z innymi właściwościami np. zmiękcżającymi. Niezależnie od powyższego muszą spełniać następujące kryteria [27]:

- posiadać efekt stabilizowania przy różnych parametrach pH, temperatury, krotności kąpieli i twardości wody,
- mieć zdolność do kompleksowania uwalniających się jonów metali,
- posiadać zdolność do podwyższania absorpcji wody,
- nie obniżać stopnia bielenia,
- nie zmieniać właściwości włókna,
- być ekonomiczne,
- nie wpływać na końcowy poziom popiołu w materiale,
- nie pogarszać chwytu bielonego materiału,
- być łatwe do magazynowania, posiadać dobrą rozpuszczalność i odpowiednie parametry przepływowe.

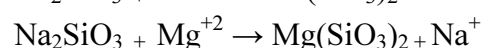
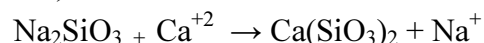
Zgodnie z bieżącymi trendami optymalizacji procesów i obniżki kosztów coraz bardziej popularne wśród producentów staje się łączenie procesu opierania i bielenia dla uzyskiwania bieli pod barwienie (Dyers White - RFD) i bieli na pełną biel (Bleachers White – Full White). Niektórzy doświadczeni producenci wykonują te połączone procesy w 110^0 C , a nawet przy 130^0 C [28].

Przy tak wysokich temperaturach i wysokiej alkaliczności kontrola procesu napotyka na poważne trudności. Dlatego w takich procesach dla uniknięcia szybkiego rozkładu wody utlenionej jest potrzeba stosowania specjalnych dodatków opóźniających ten rozkład, aby maksimum

czynnika aktywnego w bieleniu wykorzystać do samego bielenia. Takie produkty zwane stabilizatorami w procesie mają odwrotne działanie niż aktywatory. Do tej grupy należą:

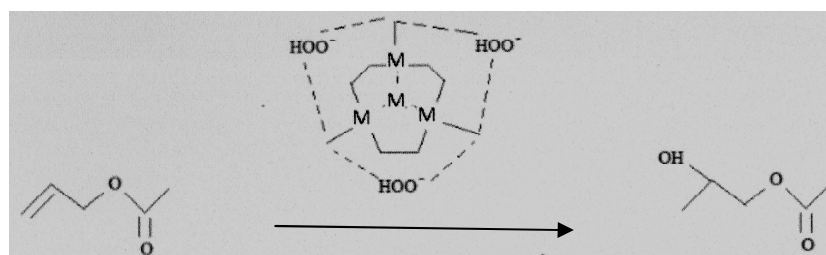
- **krzemiany sodowe**, które były najwcześniej zastosowane w przemyśle. Mogą występować jako bezwodny lub pięciowodny metakrzemian sodowy. Są to produkty o wysokiej alkaliczności, których użycie należy uwzględnić w łącznym bilansie alkaliów w procesie.

Ich stosowanie powoduje obniżenie twardości wody. Wiąże się jednak z pewnymi negatywnymi efektami powodującymi uzyskiwanie gorszego chwytu i odkładania się na powierzchni materiału włókienniczego krzemianów wapnia i magnezu powodujących nierównomierność wybarwień (tzw. chmurzastość):



Dodatkowym problemem jest fakt, że jeżeli ich transport jest prowadzony w stalowych kontenerach, występuje możliwość kontaminacji jonów żelaza, a te mogą powodować zakłócenia procesu bielenia.

- **sole magnezowe**, obecne w twardej wodzie, we włóknie bawełnianym oraz w postaci specjalnych stabilizatorów zawierających takie sole mają działanie stabilizujące dla czynnika aktywnego w procesie bielenia; np. takimi produktami są wodorotlenek magnezu, kompleks magnezowo-EDTA, kopolimery kwasu styrenowo-maleinowego i haloidki magnezowe, krzemiany magnezowe itp. [26]. Jednym z takich produktów o znaczeniu przemysłowym jest KOOLWHITE 2020 liq. o wzorze ogólnym:



Rys. 7. Utlenianie substancji barwnych w obecności KOOLWHITE 2020

Zasadniczą cechą tego związku jest fakt, że posiada stabilną strukturę i jest relatywnie inertny względem materiału bawełnianego, co prowadzi do obniżenia tworzenia się oksycelulozy. Powstający anion perhydroksylowy jest wiązany do kompleksu i uwalnia się w kontakcie z materiałem zawierającym ugrupowania podatne na utlenienie, czyli o charakterze redukującym [26],

- **stabilizatory organiczne** nie zawierające krzemianów ani soli magnezowych, posiadające wysoką zdolność zwilżającą np. polimetylo- i polietylosiloksany, nadające bielonej przędzy przeznaczony na nici do szycia dodatkowy efekt redukujący tarcie [26].

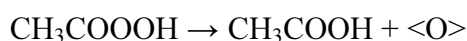
Mechanizm procesu stabilizowania podobnie jak mechanizm bielenia nie jest dokładnie poznany. Przeprowadzono wiele eksperymentów w połączonym procesie opierania i bielenia, które wykazały, że [28]:

1. zbyt wysokie ilości użytego $MgCl_2$ mogą prowadzić nie tylko do tzw. przestabilizowania i obniżenia stopnia bieli, ale również do powstawania $Mg(OH)_2$ na powierzchni materiału,
2. w środowisku wodnym o wysokiej twardości węglanowej, nie obserwuje się korzystnego efektu stabilizowania nawet po dodaniu znacznych ilości soli magnezowych,
3. zastosowanie stabilizatorów organicznych o różnej mocy kompleksowania jonów Ca^{+2} , Mg^{+2} i Fe^{+3} w środowisku alkalicznym prowadzi do otrzymania różnych wskaźników bieli,
4. użycie stabilizatorów organicznych o wysokim wskaźniku kompleksowania dla Fe^{+3} nie powodowało uszkodzeń bielonego materiału.

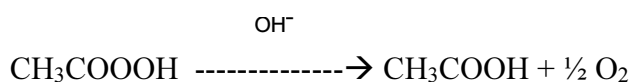
6. Aktywatory bielenia

W standardowych warunkach procesu bielenia wodą utlenioną najistotniejszymi czynnikami aktywującymi bielenie jest silnie alkaliczne środowisko i wysoka temperatura.

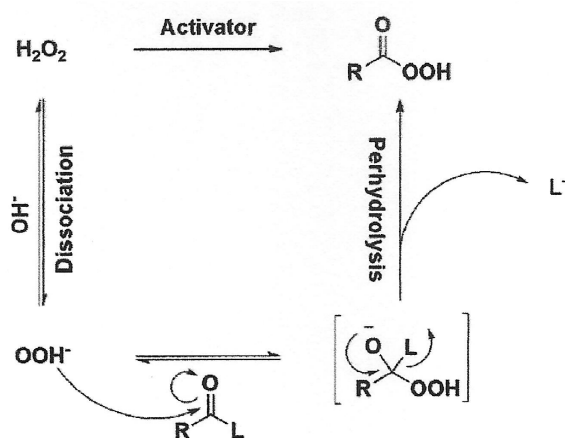
Łagodzenie tych warunków jest potrzebne nie tylko dla wyeliminowania uszkodzeń jakiemu podlega włókno celulozowe, ale również obniżenie zużycia energii, wody i ilości zrzutu szkodliwych substancji do środowiska. Jednym z proponowanych rozwiązań jest zastosowanie w procesie bielenia kwasu nadoctowego pod postacią Steridialu W10, pozwalającego na uzyskanie zbliżonego stopnia bieli do już mało stosowanej metody podchlorynowo-nadtlenkowej. Proces przebiega w temp. 100^0 C i pH 7 z użyciem jako stabilizatora pirofosforanu sodowego przy jednoczesnym nie pogorszeniu wytrzymałości mechanicznej wyrobu włókienniczego:



Jest to możliwe w związku z tym, że kwas nadoctowy posiada wyższy potencjał utleniający a jego maksimum skuteczności działania w utlenianiu zanieczyszczeń włókna można utrzymać zachowując pH bliskie neutralnego [29]. Podwyższenie optymalnego pH do 9 wywołuje reakcję uboczną rozkładu kwasu nadoctowego do kwasu octowego i tlenu:



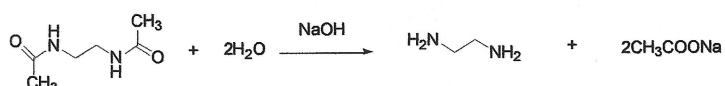
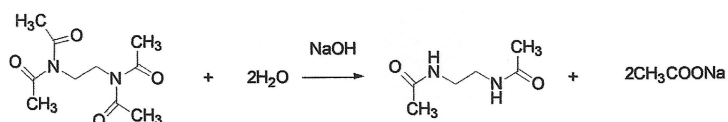
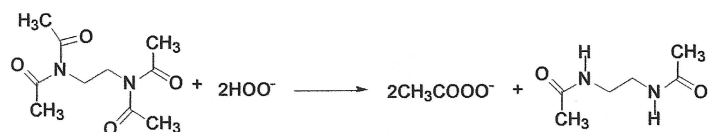
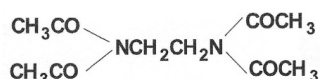
Dalszy postęp w łagodzeniu warunków procesu, szczególnie w obniżaniu temperatury bielenia stał się możliwy dzięki wielu pracom poświęconym rozwojowi domowego i przemysłowego pralnictwa, poprzez wprowadzenie tzw. aktywatorów bielenia. Aktywatory bielenia są związkami chemicznymi zawierającymi atom tlenu lub azotu powiązany z grupą acylową (lub grupami acylowymi), które są zdolne reagować z silnie nukleofilowym anionem perhydroksylowym z utworzeniem związku posiadającego jako funkcyjną grupę kwasu peroksyoctowego. Aktywatory bielenia są prekursorami nadkwasów/ perkwasów zdolnych do ich wytwarzania *in situ* w reakcji z nadtlenkiem wodoru w wodnym środowisku [9]:



Rys. 8. Mechanizm działania aktywatora w bieleniu nadtlenkowym

Najbardziej znanymi aktywatorami są:

- **neutralna TAED** (N,N,N,N-tetra- acetyl ethylene diamine):

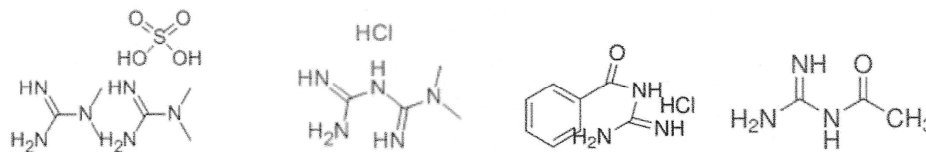


składnik proszków do prania i bielenia jako aktywator „aktywnego tlenu” w pralniach pozwala na przebieg procesu w temperaturze 30-40⁰ C i w krótszym czasie. Nie rozpuszcza się w wodzie. W obecności nadtlenu wodoru i w zasadowym środowisku rozpuszcza się stopniowo aktywując proces bielenia. TAED i produkty reakcji TriAED i DAED są całkowicie degradowalne. Proces perhydrolyzy TAED w reakcji z nadtlenkiem wodoru teoretycznie może uwalniać 4 mole kwasu nadoctowego, jednak ze względów kinetycznych tworzą się tylko 2 mole, co przy uwzględnieniu reakcji ubocznych hydrolyzy TAED z anionem wodorotlenowym, praktycznie do wykorzystania jest 1,5-1,7 mola [30].

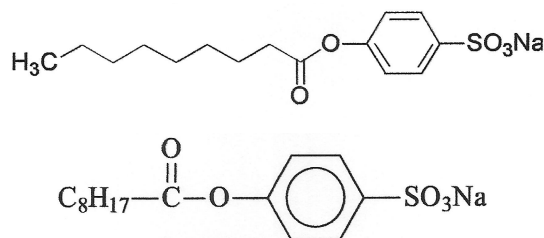
Przeprowadzono wiele prób zastosowania TAED do przemysłowego procesu bielenia jednak dla uzyskania zadowalającego poziomu bieli konieczne było stosowanie zwiększonych ilości wody utlenionej.[39]

Badano cały szereg różnych nowych rozwiązań, na bazie pochodnych guanidyny,

w których przynajmniej jeden atom azotu przy grupie aminowej był podstawiony przez alkilową lub acylową grupę. Uzyskane aktywatory wykazywały możliwość uzyskania lepszej bieli niż bez aktywatora ale generalnie na poziomie TAED. [9].

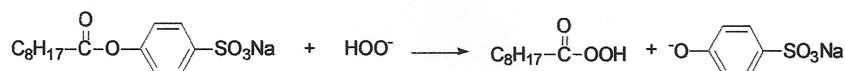


- **anionowy NOBS** (nanoyl, benzene sulfonic acid):

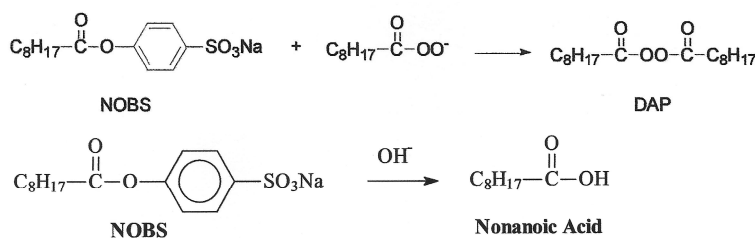


najszerzej stosowany w USA i Japonii pod nazwą Tide® with Bleach, do bielenia gotowych wyrobów spełniając wszystkie warunki pralnicze w USA. Zastosowanie NOBS w zoptymalizowanych recepturach pozwala na obniżenie temperatury (dla metody gorącej) oraz skrócenie czasu (do metody CPB). W środowisku alkalicznym woda utleniona reaguje z NOBS do formy kwasu pernonanoesowego, który jest środkiem niskotemperaturowego bielenia. Reakcja musi być kontrolowana dla:

- uzyskania maksymalnej perhydrolizy NOBS



- minimalizacji strat w reakcjach ubocznych



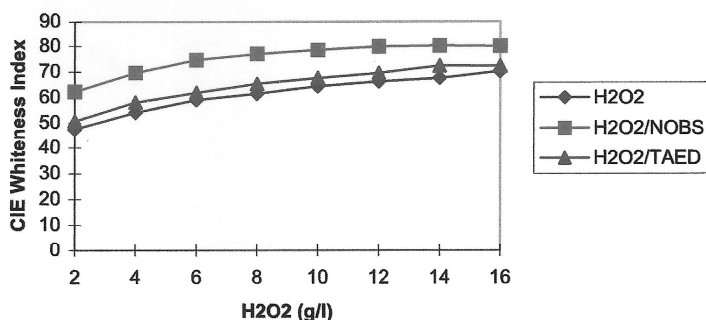
W pralniach USA zaobserwowano, że hydrofobowe perkwaszyny posiadają lepsze działanie czyszczące niż hydrofilowe perkwaszyny (kwas nadooctowy). Potwierdziło się to w procesach przemysłowych obróbki tekstyliów. Aktywatory hydrofobowe w związku z ich aktywnością powierzchniową formują perkwaszyny na powierzchni materiału podwyższając efektywność bielenia. Hydrofilowe aktywatory bielenia formują perkwaszyny w roztworze i muszą następnie z roztworu przejść na powierzchnię materiału dla generowania działania bielącego.

Przeprowadzono badania porównawcze NOBS i TAED w temp. 70° C i CPB dla surowej tkaniny prowadząc proces jednoetapowo obejmujący bielenie, odklejanie i oczyszczanie, uzyskując wyniki [39]:

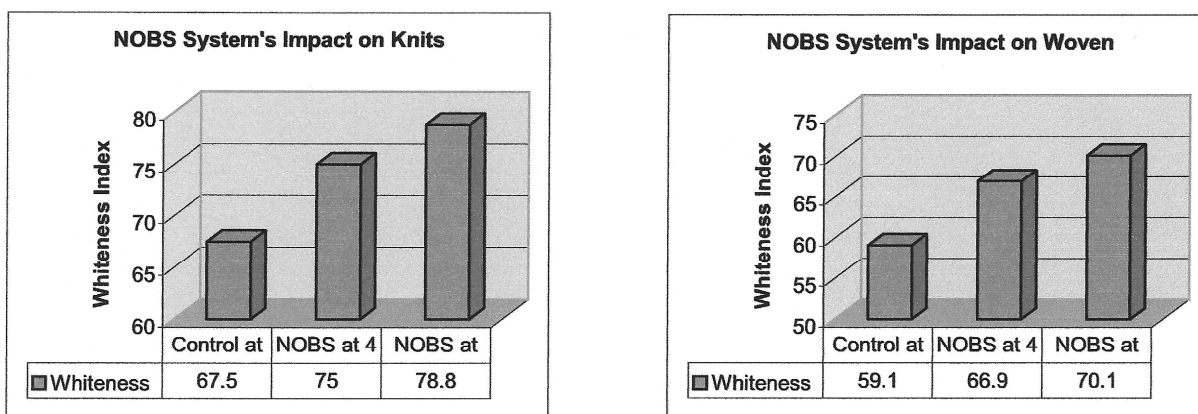
- 1) w metodzie gorącej użycie NOBS dało lepszą biel i absorbcję wody niż z TAED.
TAED ze względu na słabą rozpuszczalność w wodzie ogranicza jego zastosowanie w procesach przemysłowych,
- 2) w CPB uzyskano skrócenie czasu do 4 godz. z 24 godz. z taką samą bielą i zwilżalnością.

Takie rezultaty uzyskano zarówno dla surówki bawełnianej, dzianin, surówki lnianej i mieszanek z lnem, tkanin odklejanych itd.

Bleach Activators' Effect in One Step Preparation



Rys. 9. Zależność stopnia bieli od stężenia H₂O₂ i zastosowanego aktywatora



Rys. 10. Stopień bieli dla badanej dzianiny i tkaniny

- kationowe aktywatory bielenia:

zawierają przynajmniej jedną kationową grupę pozwalającą na uzyskanie lepszej rozpuszczalności w wodzie. Posiadając pełny ładunek dodatni wykazują większą reaktywność w stosunku do negatywnie naładowanej powierzchni włókna celulozowego w warunkach bliskich neutralności pozwalając na uzyskanie dobrych wydajności bielenia w niższych temperaturach. Mogą one być stosowane zarówno w metodzie CPB jak i gorącej [9]. Wprowadzone najpierw przez Procter and Gamble Company w połowie lat 90 –tych XX wieku w pralnictwie i detergentach piorących. Ponieważ potencjał utleniający tych produktów był zbyt wysoki do tych celów w konsekwencji zostały one zastosowane do bielenia tekstyliów w przemyśle. Najwcześniej wprowadzonym produktem był chlorek

N-[trietyloaminometylo]benzoilowy kaprolaktamu (TBCC) o wzorze:



Wzór TBCC (n = 3)

Badania wykazały jednak, że mimo jego dobrej aktywności wykazuje niedostateczną stabilność na hydrolizę w warunkach bielenia. Zastosowany w miejsce kaprolaktamu bytyrolaktam pozwolił na otrzymanie produktu spełniającego zarówno stabilność na hydrolizę jak i na uzyskanie wysokiego wskaźnika bieli.



Wzór TBBC (n = 1)

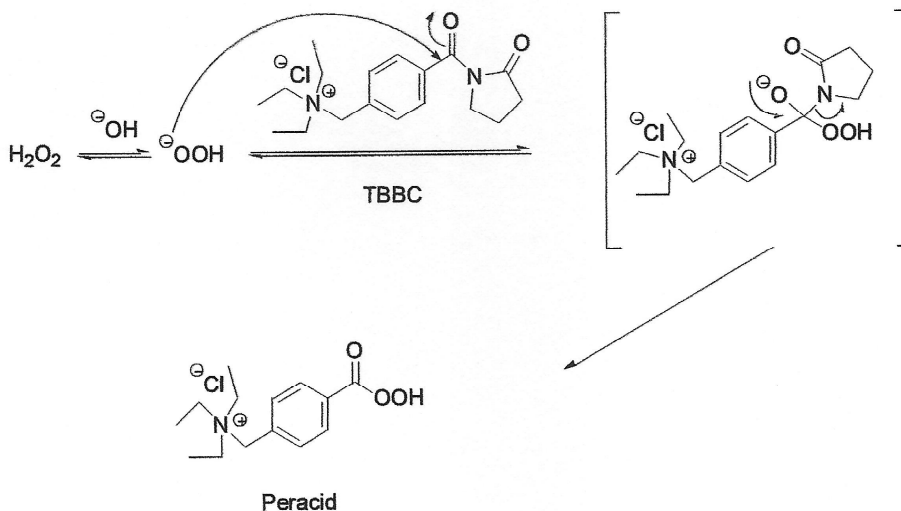
Powyższe produkty reagują z wodą utlenioną w neutralnych lub bliskich neutralnym warunkom przy niskiej temperaturze, co dało nowy kierunek w rozwoju zastosowania aktywowania wody utlenionej w procesach przemysłowych bielenia materiałów tekstylnych.

Zbadano, że stabilność na hydrolizę kationowych aktywatorów w zależności od wskaźnika n przedstawia się następująco [31, 22]:

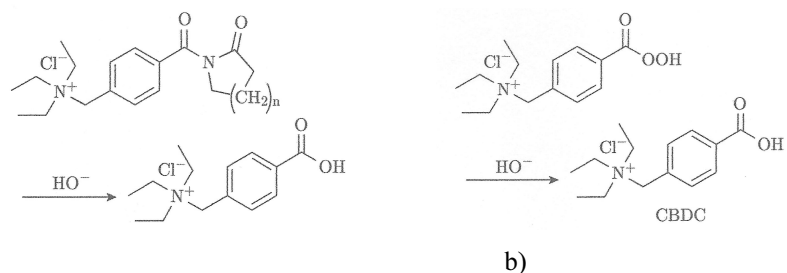


najbardziej stabilny

najmniej stabilny



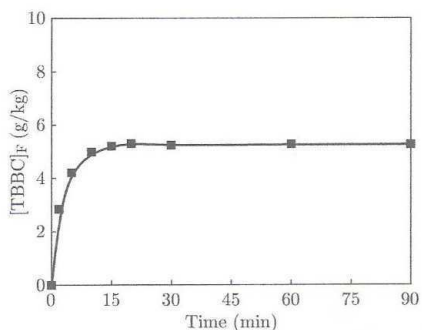
Rys. 11. Schemat reakcji tworzenia się peroksykwasu przy użyciu aktywatora TBBC



Rys. 12. Schemat reakcji ubocznych hydrolizy aktywatora (a) i powstałego perkwasu (b)

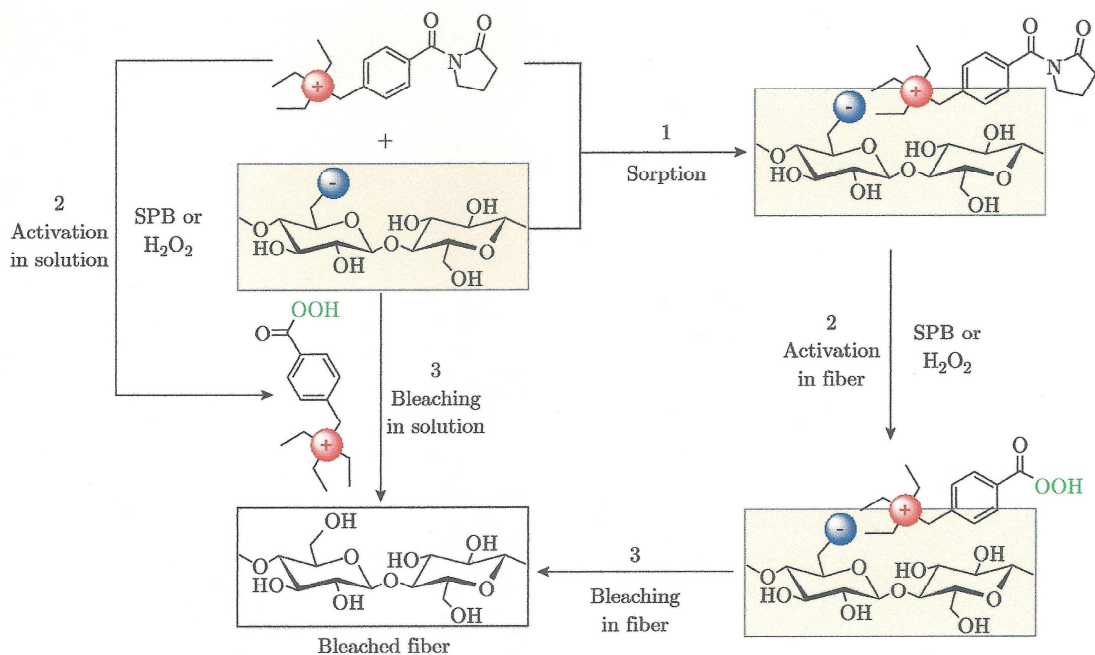
Chociaż najbardziej stabilnym jest $CBA_{n=5}$ oparty na ω -oktalaktamie, jego stosowanie jest małe ze względu na koszt półproduktu w przeciwieństwie do taniego butyrolaktamu.

W badaniach potwierdzono hipotezę oddziaływania kationu zastosowanego w TBBC i anionowo naładowanej celulozy poprzez oznaczenie sorpcji tego produktu na włóknach wiskozowych z bambusa. [31, 32]



Rys. 13. Kinetyczna krzywa sorpcji TBBC na bambusowe włókno wiskozowe przy stężeniu 5 g/l i w temp. 25⁰ C

Na podstawie tych badań zaproponowano następujący mechanizm działania aktywatora w procesie niskotemperaturowego bielenia bawełny za pomocą wody utlenionej;



Rys. 14. Mechanizm reakcji bielenia H_2O_2 z udziałem aktywatora kationowego (SPB = nadboran sodowy)

Efekt bielenia z zastosowaniem aktywatora kationowego jest ściśle związany z warunkami reakcji procesu takimi jak

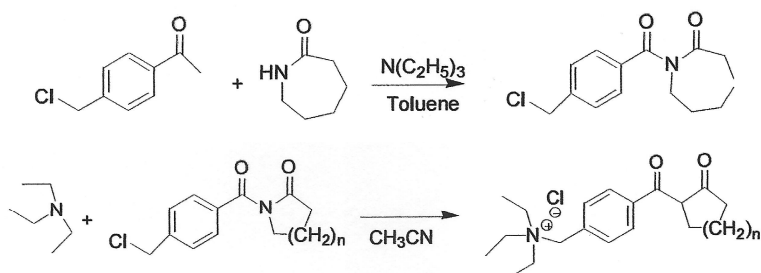
- stężenie aktywatora,
- stężenie wody utlenionej,
- wartość pH,
- temperatura,
- czas procesu.

Eksperymentalne badania wykazały, że dla układu TBCC-H₂O₂ najlepsze wyniki uzyskuje się w warunkach równomolowych ilości TBCC i H₂O₂, przy neutralnym pH, temp. 40-60⁰ C i w czasie 30 min. W tabeli zestawiono wyniki porównawczych badań dla dwóch aktywatorów w stosunku do konwencjonalnej metody bielenia:

Tab. 3. Wyniki badań bielenia z udziałem aktywatorów TBCC i TBBC

Investigation	System	Parameters					Performance	
		[activator] (g/L)	[H ₂ O ₂] (g/L)	pH or [NaOH] (g/L)	T (°C)	t (min)	WI	DP
1 [14]	Control						-1.24	3302
	TBCC-activated	3.00	8.55	1.50	102.5	18.3	75.56	2984
	Conventional		8.55	1.50	110.0	25.0	75.91	2779
2 [26]	Control						45.31	2324
	TBBC-activated	7.50	2.15	pH 7.0	50.0	30.0	78.94	2293
	conventional		6.00	pH 11.5	100.0	30.0	81.95	1794

Sposób otrzymywania tego typu aktywatorów kationowych opisują poniższe reakcje:



Mankamentem wszystkich tego typu aktywatorów jest jednak fakt, że z powodu swojej katio-noaktywności są potencjalnie toksyczne dla środowiska i to wstrzymuje komercjalizację tych produktów. Kationową grupą w nich jest reszta trietyloaminy. Kationowe aktywatory są zużywane w procesie bielenia i nie mogą być zwracane do procesu.

Prowadzi się badania nad zastąpieniem toksycznej trietyloaminy innymi związkami. Na przykład w TBBC zastosowano resztę kwasu pikolinowego zachowując zdolności aktywowania i stabilności na hydrolizę przy znacznie niższej toksyczności [9]. Innym przykładem jest wprowadzenie pirydyny zamiast trietyloaminy [33]. Autorzy podają, że optymalne warunki bielenia uzyskuje się stosując:

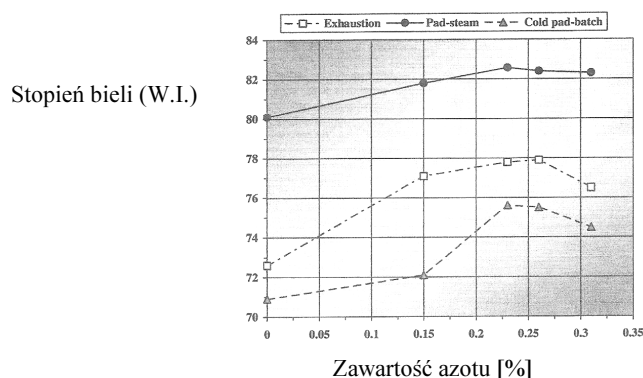
5 g/l H₂O₂,
 0,5 g/l aktywatora,
 6,25 g/l kwaśnego węgla sodu,
 w temp. 40⁰ C i w czasie 45 min. przy neutralnym pH uzyskując porównywalny stopień bieli do konwencjonalnej, praktycznie bez uszkodzeń włókna.

Prowadzone są również prace badawcze kationowych aktywatorów bielenia, które przy centrum czwartorzędowym posiadają podstawniki o różnej długości łańcucha alkilowego [34, 35]. Wykazano, że zwiększenie długości łańcucha w zakresie C₂ do C₆ ma niewielki wpływ, zaś zwiększenie łańcucha od C₈ do C₁₆ wyraźnie redukuje aktywność bielącą.

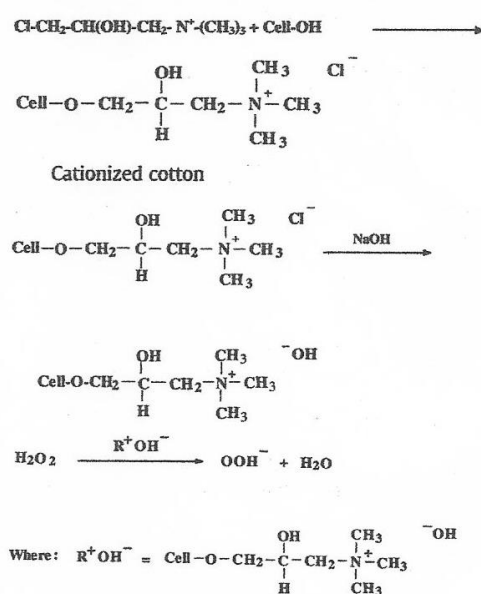
Zbadano, że na poziom bieli ma również zastosowanie mieszanin aktywatorów składających się z hydrofobowych prekursorów peroksy kwasów i kationowych bądź amfoterycznych prekursorów peroksy kwasów. Stwierdzono, że takie mieszaniny wykazują właściwości synergizujące [36].

7. Proces bielenia kationizowanej bawełny

a) bez aktywatorów [40]:



Rys. 15. Wpływ stopnia kationizacji bawełny na poziom bieli w różnych metodach bielenia



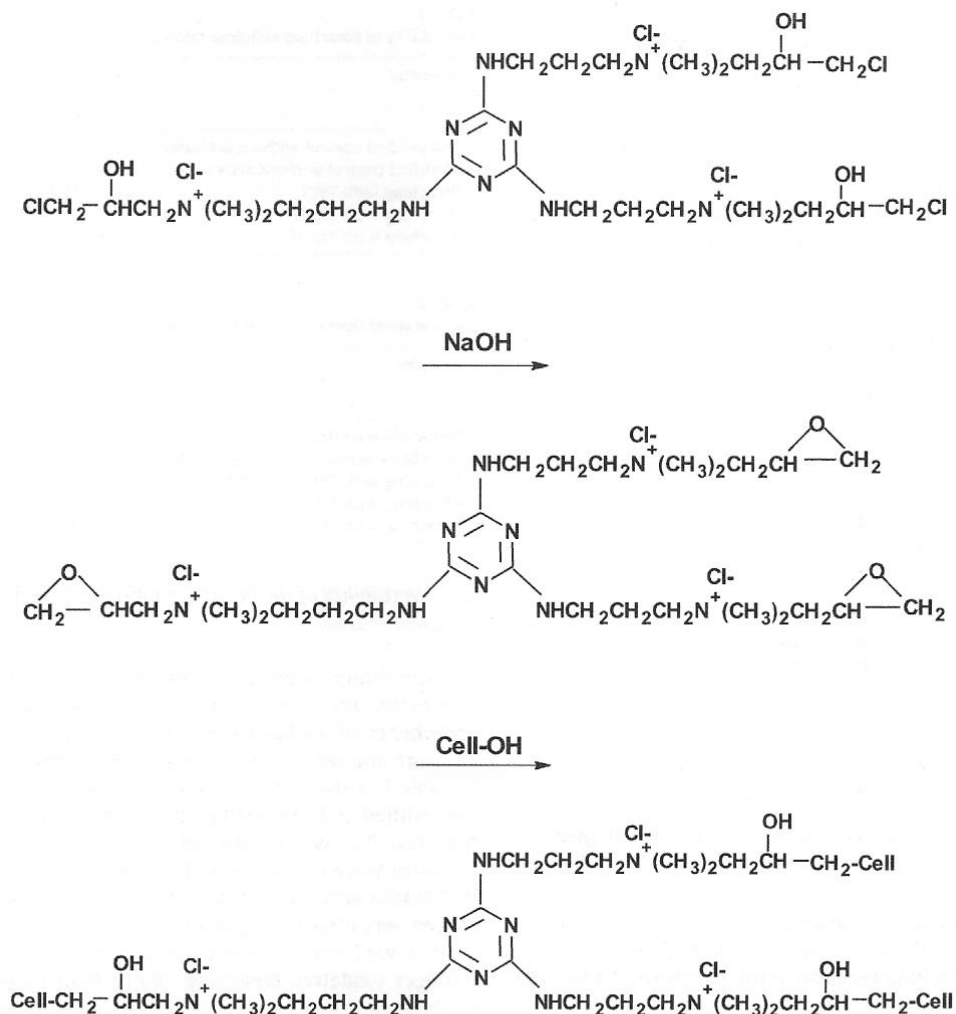
Rys. 16. Reakcja aktywacji nadtlenu wodoru kationizowaną celulozą w procesie bielenia

NaOH conc. (g/l)	W.I
Blank	15.60
0.0	73.50
0.5	73.10
1.0	71.02
1.5	70.20
2.0	68.79

Rys. 17. Zależność stopnia bieli od stężenia NaOH przy bieleniu zkationizowanej próby bawełny

b) z zastosowaniem kationowych aktywatorów

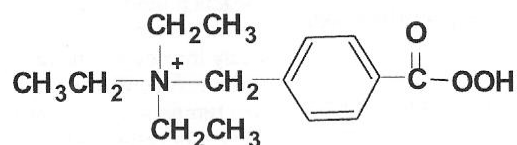
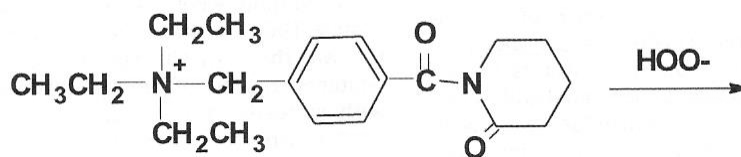
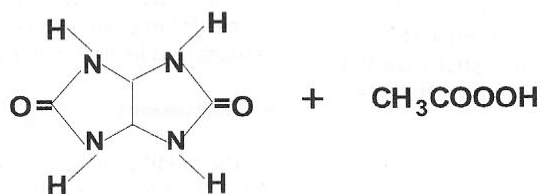
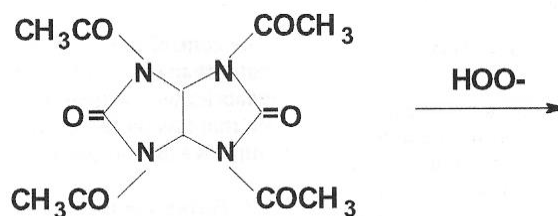
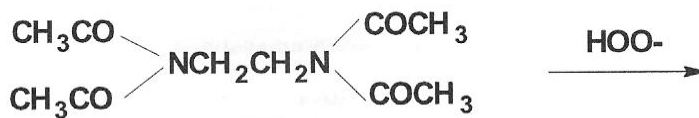
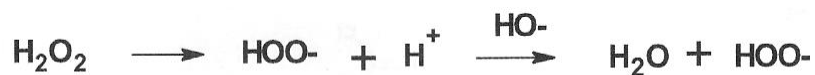
Przeprowadzono badania procesu niskotemperaturowego bielenia wodą utlenioną kationizowanej bawełny multikationowymi związkami reaktywnymi z użyciem kationowych aktywatorów. Bielenie przeprowadzono porównawczo bez aktywatorów dla niekationizowanej i kationizowanej bawełny [37]. Do badań użyto modyfikowaną bawełnę za pomocą Tri-HTAC o wzorze:



Scheme 2. Grafted reaction mechanism of cellulose with Tri-HTAC.

Rys. 18. Schemat reakcji celulozy z Tri-HTAC

Jako aktywatory zastosowano TBCC, TAED i TAGU.



Scheme 3. Mechanism of low temperature bleaching.

Rys 19. Struktury chemiczne zastosowanych aktywatorów i tworzenie się perkwasów w niskotemperaturowym bieleniu

Proces bielenia prowadzono metodą wyciągową w następujących warunkach:

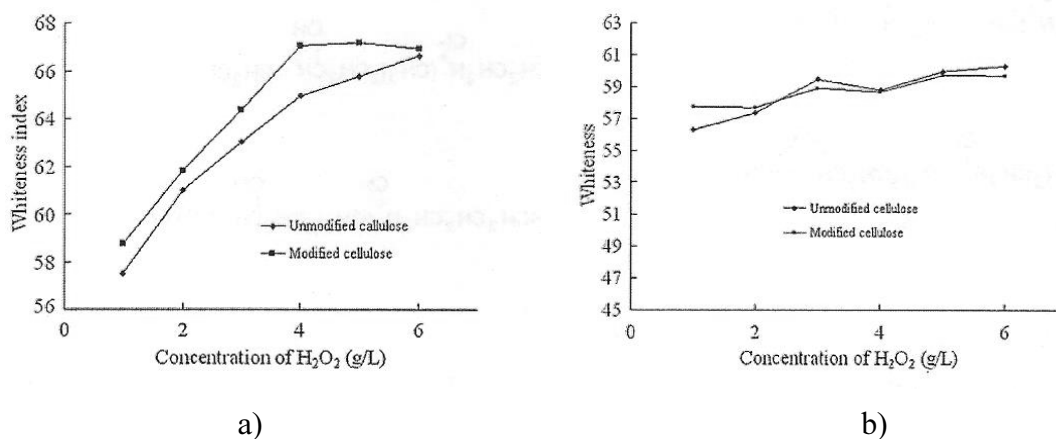
- 4 g/l aktywator
- 1 g/l NaOH
- 2 g/l krzemian sodu
- 1-6 g/l H₂O₂

przez 60 min. w temp. 60⁰ C. Próby po bieleniu płukano 3 razy ciepłą wodą o temp. 60⁰ C, następnie 3 razy zimną wodą i suszono w temp. pokojowej

Tab. 4. Zwilżalność bielonego materiału celulozowego

Activator	Hydrogen peroxide (g/L)					
	1	2	3	4	5	6
Unmodified control without activators	4.3	4.2	4.4	4.5	4.5	4.7
Modified control without activators	4.5	4.7	4.6	4.5	5.3	5.5
Bleaching with TBCC	11.8	11.7	10.9	10.8	11.3	11.4
Bleaching with TAED	11.8	11.9	11.4	11.4	11.6	12
Bleaching with TACII	12.0	12.1	12.0	11.9	12.1	11.9

Zaobserwowano wyraźny wzrost stopnia bieli w zależności od stężenia wody utlenionej przy zastosowaniu jako aktywatora TBCC w stosunku do TAED oraz znacznie wyższy stopień bieli [37]:



Rys. 21. Stopień bieli uzyskanej przy użyciu a) aktywatora TBCC; b) TAED

8. Wnioski

Woda utleniona jest najważniejszym produktem stosowanym w procesie bielenia włókien bawełnianych. Jej właściwości bielące w obecnie stosowanych procesach wymagają znacznych ilości alkaliów, wysokiej temperatury i dość długiego czasu dla uzyskania wysokiego stopnia bieli i odpowiedniej zwilżalności. Warunki takie sprzyjają osłabieniu wytrzymałości włókien

(obniżenie stopnia polimeryzacji). Również nowe oczekiwania w zakresie poprawy ochrony środowiska, obniżki kosztów zużycia energii i wody powodują, że są prowadzone intensywne prace nad ich poprawą. Do bielenia bawełny przenosi się doświadczenia z pralnictwa domowego i przemysłowego. Oczywiście materiał poddawany praniu posiada zupełnie inne zanieczyszczenia, jednak zasadniczy proces jest podobny. W artykule przedstawiono szereg nowych kierunków opisanych w literaturze, które pozwalają w szczególności na obniżenie temperatury bielenia i prowadzenie procesu w środowisku neutralnym. Takie rozwiązania są możliwe przy zastosowaniu specjalnego rodzaju aktywatorów będących prekursorami perkwasów, które posiadają wyższą aktywność bielącą niż aktywne formy z wody utlenionej, a to pozwala prowadzić proces w niższych temperaturach. Ponieważ są to produkty o charakterze kationowym posiadają naturalne powinowactwo do negatywnie naładowanej powierzchni włókna celulozowego, zaś po ich absorpcji na włókno, tworzenie formy aktywnej i sam proces bielenia zachodzi maksymalnie blisko substancji barwnych zawartych we włóknie. Ich stosowanie przemysłowe ograniczają na razie koszty wytwarzania i kationowy charakter niekorzystnie oddziałujący na środowisko w ściekach. Trwają intensywne prace nad ich ulepszeniem.

Aktualnie wiele firm dostarczających nowe technologie i nowe produkty dla procesów chemicznej obróbki włókien już oferuje rozwiązania pozwalające na obniżenie procesu bielenia do temperatury 80⁰ C a nawet 60⁰ C przy zachowaniu wskaźnika bieli i zwilżalności.

Trudno ocenić czy te rozwiązania zawierają takie aktywatory, czy opierają się one na specjalnie dobranych innych środkach zapewniających uzyskanie takich parametrów. Każde nowe rozwiązanie oparte o nowe produkty musi uwzględniać wymagania systemu REACH.

Literatura

- [1] <http://www.geekweek.pl/aktualnosci/20202/wlasciwosci-kolorow-ktore-Was-zaskocza>
- [2] https://pl.wikipedia.org/wiki/Barwa_bia%C5%82a
- [3] B. Gajdzicki, „*Pomiar stopnia bieli materiałów włókienniczych*”, XXVII Seminarium Polskich Kolorystów, Ustroń-Jaszowiec 2011 r.
- [4] Cotton, <http://www.sda-uk.org/materials/textiles/cotton/>
- [5] Fibre processing, <http://www.cirad.fr/en/publications-resources/science-for-an/the-issues>
- [6] Cotton Preparation, <http://www.cottonmc.com/product/non-wovens/non-woven-technical->
- [7] J. Sójka-Ledakowicz, J. Lewartowska, B. Gajdzicki, *Kierunki rozwoju technologii obróbki wstępnej i bielenia wyrobów z włókien celulozowych*, XVIII Seminarium Polskich Kolorystów, Szczyrk 2002 r.
- [8] Józef Meissner Chemiczna obróbka włókna, WPL W-wa 1967 r.
- [9] Wang, Guan, Synthesis of Bleach Activators with Varying Cationic Groups (A thesis submitted to the Graduate Faculty of North Carolina State University) 2012 r.
- [10] Wykończalnictwo włókiennicze, Praca zbiorowa, WPL W-wa 1967 r.
- [11] J.Sójka-Ledakowicz, A.Walawska, B. Filipowska, J.Lewartowska, J. Olczyk, M. Kiwała „New ecofriendly method of cellulosic products bleaching with simultaneous disinfection”, <http://www.fibtex.lodz.pl/article1442.html>
- [12] https://s10.lite.msu.edu/res/msu/boton1/b_online/e26/26b.htm
- [13] <https://www.handprintingquiderajasthan.in/appendix-1-chemical-properties-of-natural-impurities->

present-in-cotton

- [14] Edmund Trepka, Historia Kolorystyki, PWN W-wa 1960 r.
- [15] https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Gossypol_2.svg
- [16] <http://www.photonics.com/Article.aspx?AID=30353>
- [17] <http://textilelearner.blogspot.com/2013/07/fiber-impurity-different-types-of.html>
- [18] http://www.chemia-pwsz.sanok.pl/cwiczenia_ogolna/cwiczenia10.pdf
- [19] August Chwała, Pomocnicze środki włókiennicze w przemyśle włókienniczym, PWT W-wa 1953 r.
- [20] Abdul SB, Narendra G, „Accelerated Bleaching of Cotton Material with Peroxide”, J. Textile Sci. Eng. 2013, 3:140
- [21] <http://www.slideshare.net/aelya/bleaching-textile-treatment-35250805>
- [22] Jung Jin Lee, David Hinks, Sang Hoonlim, Peter Hauser, „Hydrolitic stability of a series of lactam- cationic bleach activators and their impact on cellulose peroxide bleaching”, Cellulose (2010) 17:671-678
- [23] J. Dannacher and W. Schlenker Ciba-Geigy, The Mechanizm of Hydrogen Peroxide Bleaching, Textile Chemist and Colourist vol. 28. No. 11
- [24] https://pl.wikipedia.org/wiki/Anionorodnik_ponadtlenkowy
- [25] „Problems in Bleaching For Cotton Textile Materials”; <http://www.fibre2fashion.com/industry-article/49/4878/problems-in-bleaching-for-cotton-textile-material>
- [26] <http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/25013.pdf>
- [27] A Bleachers Handbook, INTEROX®, Peroxid-Chemie GmbH
- [28] Naresh M. Sarafand Deepak V. Alat of Sarex Overseas, India, Bleaching,
- [29] J. Sójka-Iedakowicz, J. Lewartowska, B. Gajdzicki, „Zbadanie możliwości bielenia wyrobów z włókien bawełnianych kwasem nadooctowym”, Fibres & Textiles in Eastern Europe 2001, vol. 9, Nr 4 (35), s. 50-54.
- [30] Tetraacetylenylendiamine, <https://en.wikipedia.org/wiki/Tetraacetylenylendiamine>
- [31] Changhai Xu, David Hinks, Ahmed El-Shafei, Peter Hauser, Min Li, Mary Ankeny, Katelyn Lee, „Review of bleaching Activators for Environmentally Efficient Bleaching Textiles”, Journal of Fiber Bioengineering&Informatics 4:3(2011) 209-219
- [32] „Bleaching cellulosic fibers via pre-sorption of N-[4-(triethylammoniomethyl)-benzoyl]butyrolactam chloride” [http:// link.springer.com/article/10.1007/s10570-010-9412-z](http://link.springer.com/article/10.1007/s10570-010-9412-z)
- [33] Yanli Li, Zhendong Liu, Xiaoning Wang, „Low temperature bleaching of cotton with a novel cationic activator”, Advances Materials Research Vols. 608-609 (2013), pp 1391-1394
- [34] <http://www.ingentaconnect.com/content/bpl/cte/2014/00000130/0000..>
- [35] Patent WO1998016608A2-Asymmetrical cationic bleach activators and compositions employing the same, <http://www.google.us.patents/WO1998016608A2?cl=en&hl=pl>
- [36] Patent EP 0 399 584 A2 firmy Unilever NV
- [37] Kongliang Xie, Chuangho HU, Xufang Zhang, „Low temperature bleaching and dyeing properties of modified cellulose fabrics with triazine derivative” Carbohydrate Polymers 87(2012)1756-1762
- [39] Jiping Wang, Nodie M. Washington, Hydrofobic Bleach Systems And Textile Preparation: A Discontinuity In Fabric Care
- [40] S. Prus, B. Gajdzicki, „Zrównoważone działania w uprawie i chemicznej obróbce bawełny”, XXIX Seminarium Polskich Kolorystów, Piechowice 2013 r.

Wykończenie hydrofobowe wyrobów włókienniczych

Textiles with water repellency and waterproofing finishes

Bogumił Gajdzicki

Instytut Włókiennictwa,

Stowarzyszenie Polskich Chemików Kolorystów

Abstract

Textiles with a hydrophobic finish was known for many decades. Probably observation of nature led people to use for this purpose natural oils. Increasing requirements for the quality of water repellent textile led to significantly expand the range of hydrophobic substances currently in use. It is possible to obtain the products not controlling water resistant but allowing the air permeability and water vapor. Such a significant development of technology in this field was made possible by the development of knowledge concerning the surface phenomena associated with the contact of the liquid with the solid surface. On the other hand, knowledge of the synthesis of very complex chemical polymer with the features allocated specifically identified needs.

1. Wstęp

Wykończenie hydrofobowe wyrobów włókienniczych należy do jednych z najstarszych wykończeń wyrobów użytkowych. Pierwotnie było realizowane w wyniku impregnacji włókna celulozowego substancjami tłuszczowymi (olej lniany) i innymi wypełniaczami stwarzającymi barierę dla wody. Takie wyroby w sensie obecnych wymagań wykazywały brak komfortu użytkowego - brak przepuszczalności powietrza i pary wodnej. Wyroby o powierzchni hydrofobowej wykazują małą atrakcyjność dla cieczy, z którą ta powierzchnia jest w kontakcie. Ciecz, w tym głównie woda, w zależności od warunków może powierzchnię wyrobu zwilżać, może wnikać do wnętrza włókna i/lub ulegać adsorpcji ale może też tworzyć na tej powierzchni krople, które z niej spływają. W praktyce uznaje się, że 100 cm słupa wody (10 kPa) hydrostatycznego ciśnienia określa wyrób nieprzemakalny.

Praktycznie rozróżnia się wykończenie hydrofobowe, takie które powoduje, że włókno nie jest zwilżane wodą od nieprzemakalnego charakteryzującego się ograniczeniem przenikania wody przez płaski wyrób włókienniczy. Istotne różnice między tymi wykończeniami zestawiono poniżej.

Tabela 1. Cechy wyrobów włókienniczych hydrofobowych i nieprzemakalnych [1]

Parametr użytkowy	Wyroby hydrofobowe	Wyroby nieprzemakalne
Pory w wyrobie	Małe do dużych	wypełnione
Przepuszczalność pary	Zwykle duża	Zero do bardzo małej
Przepuszczalność powietrza	Zwykle duża	Zero do małej
Penetracja wody	Odporne na zwilżanie kroplą wody, przepuszcza wodę pod ciśnieniem atmosferycznym	Duża odporność na penetrację wody, również w warunkach ekstremalnego jej ciśnienia.

Zwykle wykończenia nieprzemakalne wymagają powlekania powierzchni wyrobu włókienniczego warstwą polimeru: syntetycznej gumy, polichlorku winylu lub poliuretanu. Obecnie stosowane polimery syntetyczne pozwalają uzyskać warstwę powleczenia zawierającą system mikrokapilar co sprawia że takie wyroby są stosowane nie tylko jako produkty techniczne, ale

również w produkcji odzieży. Zwilżalność włókien jest jednym z ważniejszych zjawisk w procesie ich wykończenia – bielenia, barwienia czy drukowania. Warunkuje uzyskanie zadowalających, skutecznych i równomiernych efektów.

Ciecz będzie zwilżała gładką powierzchnię jeśli jej napięcie powierzchniowe jest mniejsze od napięcia powierzchniowego powierzchni, z którą ciecz jest w kontakcie. Zastosowanie powyższej reguły do wykończenia hydrofobowego wyrobu włókienniczego nie zawsze jest oczywiste z kilku względów.

- Powierzchnia wyrobu włókienniczego nie jest gładka, jest porowata, nierówna i zawiera różne inne substancje obce (zanieczyszczenia). Uzyskanie idealnej orientacji monocząsteczkowej warstwy nanoszonego związku hydrofobowego na takiej powierzchni nie jest łatwe i nie zawsze pozwala na uzyskanie optymalnego efektu.
- Jeśli powierzchnia jest nierównomiernie pokryta związkiem hydrofobowym uzyskany efekt wykończenia jest gorszy.
- Nierównomierność (chropowatość) powierzchni wpływa na jej zwilżalność. Zgodnie z badaniami Wenzel'a [2] jeśli ciecz nieznacznie zwilża powierzchnię (kąt zwilżania $<90^{\circ}$), chropowatość powierzchni sprzyja poprawie zwilżalności. Jeśli kąt zwilżania jest większy od 90° , chropowatość zwiększa ten kąt i zmniejsza zwilżalność.
- Mniejsze napięcie powierzchniowe cieczy tym większa jej tendencja do zwilżania powierzchni – jednak system kapilarny występujący w wyrobie włókienniczym zasysa ciecz. Z obserwacji Minora i Schwartza [3] wynika, że penetracja cieczy do przędzy jest proporcjonalna do jej napięcia powierzchniowego lub cosinusa kąta zwilżania i odwrotnie proporcjonalna do lepkości cieczy.
- Zwilżalność przędzy zależy od jej konstrukcji [4] między innymi jej zwartości. Mniej skręcona przędza, zawierająca więcej powietrza między włóknami, jest wolniej zwilżana jak przędza mocno skręcona.

Warunkiem uzyskania wyrobu o dobrych właściwościach hydrofobowych jest zastosowanie tkaniny:

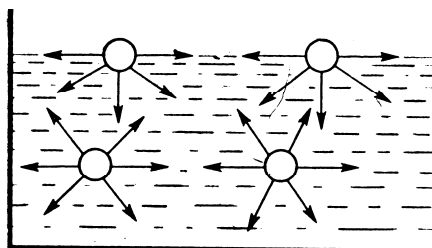
- wykonanej z przędzy możliwie cienkiej i skręconej oraz znacznym zagęszczeniu wątku i osnowy. Dla włókien syntetycznych lepsze wyniki uzyskuje się stosując mikro i nano-włókna o masie liniowej poniżej 1 dtex.;
- o skutecznym oczyszczeniu w procesach obróbki wstępnej;
- o równomiernym naniesieniu środka hydrofobowego na całą powierzchnię wyrobu włókienniczego.

Niezmiernie istotnym jest aby po procesie prania czy obróbce w innych kąpielach wodnych zawierających środki powierzchniowo czynne, całkowicie usunąć te środki z wyrobu przed wykończeniem hydrofobowym. Bardziej skuteczne wykończenie uzyskuje się na tkaninie po procesie opalania niezależnie od tego czy wykonane jest przed odklejaniem czy bezpośrednio przed procesem wykończenia.

Zdarza się że wielu producentów koszulek z dzianiny bawełnianej drukuje dzianinę po uprzednim wybieleniu chemicznym i końcowym wykończeniu w kąpeli ze środkiem zmiękczającym o kationowym charakterze i dodatkowo z rozjaśniaczem optycznym. Otrzymuje się wówczas biały o przyjemnym chwycie efekt, jednak w procesie drukowania takiej dzianiny, często uzyskuje się niedostateczną trwałość użytkową druku pigmentami, gdyż drukowana dzianina jest nadmiernie hydrofobowa. Niewłaściwe dobranie rozjaśniacza optycznego powoduje widoczne zażółcenie, często nierównomierne, przed tym ładnie wykończoną dzianinę.

2. Zjawiska powierzchniowe na granicy faz ciało stałe ciecz

Ważnym parametrem warunkującym szybkość zwilżania jest napięcie powierzchniowe. Jest to zjawisko fizyczne występujące na styku powierzchni cieczy z ciałem stałym, gazem lub inną cieczą, nazywane wówczas napięciem międzyfazowym. Z fizycznego punktu widzenia jest to energia przypadająca na jednostkę powierzchni lub praca potrzebna do rozciągnięcia powierzchni o jednostkę [5]. Przyczyną istnienia napięcia powierzchniowego są siły przyciągania międzycząsteczkowego w cieczy.



Rys. 1. Schemat rozkładu sił wzajemnego oddziaływania między cząsteczkami w cieczy.

Napięcie powierzchniowe na granicy faz oznacza, że siły spójności (kohezji) wewnątrz stykających się ośrodków są większe niż siły przylegania (adhezji) na granicy faz. Siły napięcia powierzchniowego, styczne do powierzchni, wpływają na kształt swobodnej powierzchni cieczy w miejscu styku z ciałem stałym. Nieruchoma kropla cieczy zwykle przybiera kształt kulisty, gdyż charakteryzuje się ona najmniejszym stosunkiem powierzchni do objętości.

Swobodna energia powierzchniowa jest równa pracy, jaka potrzebna jest do utworzenia jednostkowej powierzchni, podczas rozdziału dwóch znajdujących się w równowadze faz w odwracalnym procesie izotermicznym. Wartość swobodnej energii powierzchniowej jest obliczana na podstawie wyznaczonych poprzez różne ciecze pomiarowe kątów zwilżania.

Napięcie powierzchniowe i swobodna energia powierzchniowa nie są tożsame, chociaż ich jednostki są takie same; $\text{mJ/m}^2 = \text{mN/m}$. Napięcie powierzchniowe jest wektorem, a energia skalar. Zależność między tymi wartościami opisuje wzór:

$$\gamma = \delta + S \frac{d\delta}{ds}$$

γ - napięcie powierzchniowe – energia powierzchniowa na jednostkową powierzchnię,

δ - swobodna energia powierzchni,

S – powierzchnia.

Zwykle dla cieczy $d\delta/ds = 0$ stąd przyjmuje się że $\delta = \gamma$. Najczęściej dla cieczy mówimy o napięciu powierzchniowym a dla ciał stałych o swobodnej energii powierzchniowej.

Miarą napięcia powierzchniowego jest praca jaką trzeba wykonać, by utworzyć jednostkę powierzchni cieczy, co można wyrazić wzorem

$$\gamma = \frac{\Delta W}{\Delta S}, \text{ J/m}^2 \quad \text{lub} \quad \gamma = \frac{F}{l}, \text{ N/m} = \text{J/m}^2$$

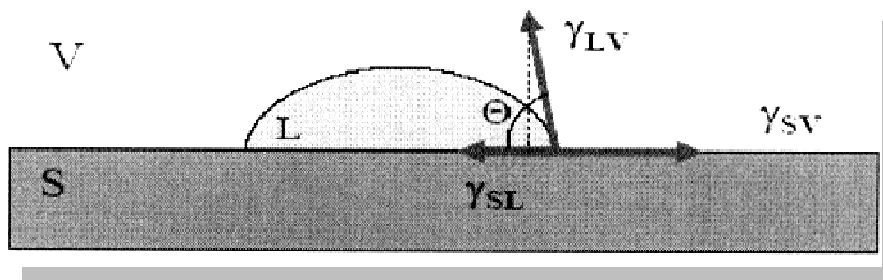
ΔW – praca potrzebna do utworzenia powierzchni ΔS ,

ΔS – pole powierzchni,

F – siła napięcia powierzchniowego działająca równoległe do powierzchni kontaktu cieczy z ciałem stałym dążąca do zmniejszenia tej powierzchni,

l – długość odcinka, na którym działa siła.

Energia powierzchniowa – im większa tym powierzchnia jest bardziej zwilżana. Wyroby hydrofobowe to takie, które są słabo zwilżane przez wodę a hydrofilowe to takie, które są dobrze zwilżane przez wodę. Dla powierzchni płaskich, heterogenicznych opisanie zjawiska zwilżalności jest proste i obiektywne. Ciecz umieszczona na płaskiej powierzchni, jeśli nie wnika w nią całkowicie, w stanie równowagi, to jest w przypadku zrównoważenia napięcia powierzchniowego między ośrodkami będącymi w kontakcie, tworzy mniej lub bardziej płaską kroplę. Styczna do powierzchni kropli w miejscu jej styku z ciałem stałym wyznacza kąt kontaktu θ (kąt graniczny) kropli z powierzchnią w punkcie styku trzech faz: stałej (S), ciekłej (L) i gazowej (V) - patrz rysunek 2 [1, 3, 6]. Wielkość kąta zwilżania θ jest generalnie uznawana za parametr oceniający zwilżalność powierzchni przez ciecz. Wysoka wartość kąta zwilżania wskazuje na małą zwilżalność powierzchni – $\theta > 110^\circ$. Mała wartość tego kąta wskazuje na dobrą zwilżalność. Teoretycznie kąt zwilżania płaskiej homogenicznej powierzchni powinien wynosić 180° , ale praktycznie taka powierzchnia nie występuje i w praktyce wartość kąta zwilżania jest mniejsza od $\theta < 180^\circ$.



Rys. 2. Schemat działania sił napięcia powierzchniowego na granicy trzech faz

Zgodnie z zasadą równowagi sił w układzie - równaniem Younga, można zapisać:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \Theta$$

$$\cos \Theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

W klasycznym układzie termodynamicznym zwilżanie następuje jeśli obniża się energia wewnętrzna systemu. Energię układu F można przedstawić równaniem:

$$F = A_S \gamma_{SV} + A_L \gamma_{LV} + A_{SL} \gamma_{SL} = \sum A \gamma$$

A – powierzchnia,

S, L, V – oznacza odpowiednio ciało stałe, ciecz i powietrze.

Jeśli zależność przedstawiającą zrównoważenie sił w układzie podstawić do równania wyrażającego pracę adhezji otrzymamy równanie Younga – Dupre:

$$W_A = (\gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \Theta) + \gamma_{LV} - \gamma_{SL}$$

$$W_A = \gamma_{LV} (1 + \cos \Theta)$$

W tym równaniu wartość napięcia powierzchniowego cieczy w powietrzu i kąt kontaktu Θ są wartościami możliwymi do obiektywnego zmierzenia.

Dla $\Theta = 0^\circ$, $\cos \Theta = 1$ ciecz rozlewa się po powierzchni ciała stałego, a dla wyrobu włókienniczego całkowicie wnika w niego i jest to tak zwane zwilżanie zupełne.

Gdy $0^\circ < \Theta < 90^\circ$, ciecz dobrze zwilża wyrób włókienniczy, praktycznie takie wyroby postrzega się jako hydrofilowe.

Gdy $90^\circ < \Theta < 150^\circ$, złe zwilżanie powierzchni przez ciecz.

Jeśli $\Theta > 150^\circ$, powierzchnia wyrobu postrzegana jest w praktyce jako superhydrofobowa.

Zwilżalność następuje jeśli zmiana swobodnej energii systemu ΔF jest negatywna.

$$\Delta F = F_2 - F_1 = \sum (\Delta \gamma_2) - \sum (\Delta \gamma_1)$$

Praca adhezji W_A wyraża się zmianą swobodnej energii powierzchniowej zgodnie z prawem Dupre [6].

$$W_A = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} + \gamma_{SL}$$

W praktyce brak jest obiektywnej metody bezpośredniego pomiaru napięcia powierzchniowego γ_{SV} i dlatego obliczenie wartości pracy adhezji nie jest proste.

Adhezja dotyczy zjawiska oddziaływania powierzchniowego i różni się od kohezji, która dotyczy zjawisk związanych z oddziaływaniami międzycząsteczkowymi. Miarą adhezji jest praca przypadająca na jednostkę powierzchni, którą należy wykonać aby rozłączyć stykające się ciała. Z mikroskopowego punktu widzenia czystą adhezję opisuje się jako odwracalny termodynamiczny proces zachodzący na granicy stykających się faz materiałów wynikający z różnicy napięć powierzchniowych. W procesach adhezji istotną rolę odgrywa topografia powierzchni, obejmująca wszelkie jej nierówności, falistość czy chropowatość. Napięcie powierzchniowe silnie zależy od temperatury cieczy. Zmniejsza się, w przybliżeniu liniowo wraz ze wzrostem temperatury. Zjawisko to można opisać np. wzorem Eotvosa lub Guggenheima – Katayama [7].

Napięcie powierzchniowe na granicy faz może być zmniejszone poprzez dodanie do cieczy substancji powierzchniowo czynnych. Cząsteczki tych związków gromadzą się na granicy faz ułatwiając kontakt stykających się powierzchni. Roztwory mają z reguły niższe napięcie powierzchniowe od czystego rozpuszczalnika. Substancje takie jak elektrolity lub cukier zwiększają napięcie powierzchniowe.

Włókno bawełny po procesie, prania, bielenia chemicznego czy merceryzacji ulega częściowej modyfikacji co skutkuje powstawaniem grup ketonowych czy karboksylowych o charakterze anionowym i bardziej hydrofilowych od grup hydroksylowych. W konsekwencji wartość krytycznego napięcia powierzchniowego takiego wyrobu włókienniczego zwiększa się [1]. Istnieje zatem istotna zależność zmniejszania zawartości wosków na włóknie i wzrostu krytycznego napięcia powierzchniowego.

Woda i substancje tłuszczowe to czynniki, z którymi wyroby włókiennicze stosowane w gospodarstwie domowym mają najczęściej kontakt [7, 8].

Wykończenia olejoodporne sprawiają, że włókno nie jest zwilżane olejem i w konsekwencji zanieczyszczenia tłuszczowe są łatwiej z tego wyrobu usuwane. Naukowe prace nad tym zjawiskiem opublikowano już w 1946 r. [9]. Zaobserwowano że kwasy tłuszczowe, amidy, lub aminy z prostym łańcuchem węglowodorowym o przynajmniej 14 atomach węgla, mogą w określonych warunkach orientować się prostopadle łańcuchami węglowymi do powierzchni na jakiej są zaadsorbowane (np. szkło lub metal) w ten sposób, że grupa jonowa (karboksylowa, amidowa lub aminowa) jest w kontakcie z powierzchnią. Tworzy się w ten sposób monocząsteczkowa warstwa substancji z zewnętrznymi grupami $-CH_3$, która jest nie tylko hydrofobowa, ale również nie pozwala na wnikanie oleju. Stwierdzono, że penetracja wytworzonej monocząsteczkowej warstwy cieczą zależy od napięcia powierzchniowego tej cieczy. Woda charakteryzująca się dużym napięciem powierzchniowym nie penetruje tak impregnowanych powierzchni i tworzy na niej krople o kulistym kształcie. Ciecze o mniejszym napięciu powierzchniowym będą tworzyć bardziej płaskie, rozplywające się krople (kąt zwilżania nieco większy od 0°).

Tabela 2. Przykładowe wartości napięcia powierzchniowego wybranych cieczy oraz energia powierzchniowa niektórych włókien, w temperaturze 20°C

Związek	γ_{LV} - napięcie powierzchniowe, mN/m	Związek	γ_{LV} - napięcie powierzchniowe, mN/m
Woda	71,97	Alkohol etylowy	22,3
Woda z środkiem powierzchniowym	25 - 35	Eter etylowy	17,0
Woda destylowana	72,75	Olej rycynowy	36,0
Glicerol	63,4	Gliceryna	63,4
Nitrobenzen	41,8	większość detergentów	40 – 50
Benzen	28,87	Olej parafinowy	30,2 (25°C)
Czterochlorek węgla	26,8	Poliamid 66	46
Aceton	23,7	Wetna	45
n-oktan	22	Bawełna bielona	44
n-heptan	20	Poliester	43
Toluen	28,5	Polipropylen	29

Zależność cosinusa kąta zwilżania od napięcia powierzchniowego serii cieczy o różnym napięciu powierzchniowym zwilżających gładką powierzchnię, impregnowaną homogeniczną warstwą filmu jest linią prostą. Z zależności takiej można wyznaczyć napięcie powierzchniowe cieczy dla której $\cos \theta = 1$, często nazywane krytycznym napięciem powierzchniowym. Krytyczne napięcie powierzchniowe powierzchni impregnowanej politetrafluoroetylenem zawiera się w granicach 17,5 do 20,5 mN/m w zależności od serii zastosowanych cieczy zwilżających. Powierzchnie trudne do zwilżania nazywane są często powierzchniami o niskiej energii powierzchniowej. Zisman i inni [5] uzyskali najniższe napięcie powierzchniowe dla impregnacji powierzchni szklanej perfluorodekawęglowego łańcucha ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8\text{COOH}$) dla którego uzyskali monocząsteczkową, zorientowaną w kierunku prostopadłym do powierzchni warstwę z zewnętrznymi grupami $-\text{CF}_3$. Krytyczne napięcie powierzchniowe takiej powierzchni wynosiło ok. 6 mN/m. Impregnacja kwasem perfluorobutylovym, z czterema atomami węgla, daje krytyczne napięcie powierzchniowe rzędu 10 mN/m.

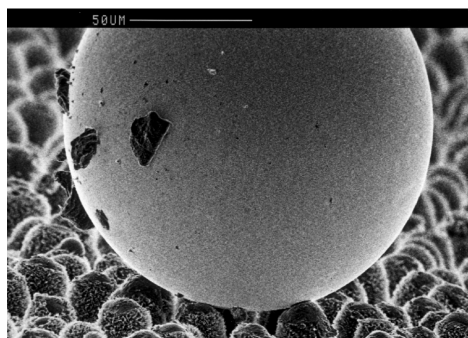
3. Wykończenia funkcjonalne wyrobów włókienniczych

Powierzchnie funkcjonalne o wykończeniu superhydrofobowym muszą charakteryzować się, poza hydrofobowością również odpowiednią morfologią powierzchni. W literaturze można znaleźć teoretyczny opis właściwości takich wykończeń za pomocą dwóch modeli, jak pokazano na rysunku 3. Zgodnie z pierwszym modelem ciecz jest w kontakcie z powierzchnią wnikając w jej zagłębienia i w tym rozważaniu powierzchnia kontaktu z kroplą cieczy jest odpowiednio większa [3, 10]. Jak widać z rysunku, w drugim modelu przyjmuje się, że ciecz jest w kontakcie tylko z wierzchołkami powierzchni będącej w kontakcie z kroplą cieczy [11, 12]. Zwykle tego typu powierzchnie spełniają wymogi powierzchni samoczyszczących [2].



Rys. 3. Zachowanie się kropli cieczy na powierzchni niegładkiej [2]

Superhydrofobowe powierzchnie są możliwe do uzyskania na materiałach hydrofilowych przez wytworzenie odpowiedniej morfologii tej powierzchni [13 – 16]. Feng [17] uzyskał superhydrofobową powierzchnię na wyrobie wykonanym z nanowłókien hydrofilowego polialkoholu winylowego. Powierzchnia tego wyrobu przed wykończeniem tworzy kąt zwilżania 72° a po modyfikacji 171° .



Efekt liścia lotosu

Rys. 4 Kropla wody na powierzchni liścia lotosu [1]

Wyrób włókienniczy (tkanina, dzianina) charakteryzuje się nierównomiernością powierzchni i ta cecha ma wpływ na zwilżalność takiej powierzchni. Wskaźnik nierównomierności (chropowatości) powierzchni można opisać zależnością:

$$r = \frac{A_0}{A_r} = \frac{\cos\Theta'}{\cos\Theta}$$

- A_0 - wielkość powierzchni gładkiej zwilżanej,
- A_r - wielkość powierzchni chropowatej zwilżanej,
- Θ' – wyznaczony kąt kontaktu,
- Θ – kąt kontaktu na powierzchni idealnie gładkiej.

Podstawowymi parametrami tkaniny decydującymi o jej zwilżalności są:

- grupy chemiczne występujące na powierzchni włókna, na przykład obecność lub nieobecność grup polarnych,
- geometria i gładkość powierzchni wyrobu włókienniczego,
- system kapilarny występujący w wyrobie włókienniczym, przestrzenie między włóknami i przędzami.

Wyniki podane w tabeli 3 uzyskano dla tkaniny wykonanej z bawełny pochodzącej z tego samego źródła. Jest interesującym że wyroby z włókien bawełny zarówno po procesie prania jak i merceryzacji czy bieleniu chemicznym charakteryzują się istotnym wzrostem krytycznego napięcia powierzchniowego. W konsekwencji są dobrze zwilżane wodą. Ale jednocześnie tak przygotowane wyroby po wykończeniu związkami stosowanymi w apreturach hydrofobowych charakteryzują się bardzo dobrymi efektami wykończenia. Dowodzi to tezie że istotnym warunkiem poprawnego wykończenia hydrofobowego jest dobra penetracja i równomierne naniesienie wodnych emulsji substancji hydrofobowych.

Tabela 3. Wpływ procesu obróbki wstępnej tkaniny bawełnianej na wartość napięcia powierzchniowego (krytyczne napięcie powierzchniowe [18])

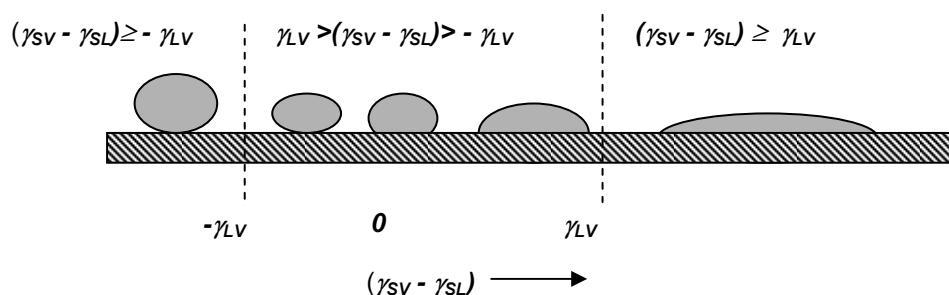
Sekwencja obróbki wstępnej	Średnia wartość napięcia powierzchniowego, mN/m (20 ⁰ C)
Surowe włókno bawełny	26
Ranji,	26,1
Deltapine,	25,2
Coker,	26,1
Lambert,	26,1
Proces dwuetapowy bez prania:	
Merceryzacja i bielenie nadtlenowe	27,6
Merceryzacja i bielenie podchlorynem	26
Proces dwuetapowy z praniem:	
Pranie, bielenie nadtlenowe	44
Pranie, bielenie podchlorynem	36
Pranie, merceryzacja, bielenie nadtlenowe	38
Pranie, merceryzacja, bielenie podchlorynem	36,6
Pranie, merceryzacja, bielenie nadtlenkiem i obróbka cieplem amoniakiem	55,8

Kropla cieczy umieszczona na powierzchni wyrobu włókienniczego wnika do niego pod wpływem wytworzonej na skutek sił grawitacji różnicy ciśnień po obu stronach tego wyrobu.

$$\Delta P = \frac{2(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{R}$$

gdzie R jest promieniem przestrzeni kapilarnej w wyrobie włókienniczym.

Dla tkaniny, która ma być nieprzemakalna ΔP powinno być mniejsze od zera i im efekt wykończenia lepszy tym wartość ta jest większa (co do wartości bezwzględnej). Zatem, aby osiągnąć zamierzony cel różnica $(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})$ musi być ujemna i osiągać jak najwyższe wartości, a promień kapilar w wykończanym wyrobie powinien być możliwie najmniejszy [19].



Rys. 5. Ilustracja zachowania się kropli cieczy na powierzchni o różnej zwilżalności [20]

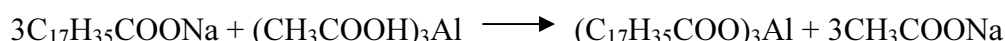
Zjawiskiem występującym w wyrobach włókienniczych, związanym z napięciem powierzchniowym i jednocześnie z występowaniem niewielkich przestrzeni między włóknami jest zagadnienie kapilarności ułatwiającej odprowadzanie wilgoci z wewnątrz odzieży na zewnątrz. Wzajemne oddziaływanie cieczy ze ścianką kapilary powoduje podniesienie się lub obniżenie poziomu cieczy poprzez siły napięcia powierzchniowego. Jeśli ścianki kapilary są zwilżane przez ciecz to poziom podnosi się i zwykle następuje odprowadzanie potu na zewnątrz odzieży.

4. Związki chemiczne stosowane w hydrofobowym wykończeniu wyrobów włókienniczych

Związki chemiczne stosowane w wykończeniu hydrofobowym wyrobów włókienniczych można podzielić na kilka kategorii.

➤ *Nierozpuszczalne sole mydeł*

Początkowo wykończenie hydrofobowe wykonywane było dwukąpielowo. W pierwszej kąpeli „zaprawiano” włókno bawełny solami glinu, cyrkonu lub miedzi najczęściej w postaci octanu, mrówczanu lub siarczanu i suszono.



Następnie наносzono roztwór mydła sodowego (stearynowego czy oleinowego), co w odpowiednich warunkach powodowało wytrącenie się na włóknie nierozpuszczalnych soli naniesionych wcześniej metali. Zwykle końcowym etapem wykończenia jest obróbka termiczna, najlepiej przez kalandrowanie. Stosowanie soli miedzi z jednej strony wyzwała zielony odcień wykończo-

nego wyrobu, ale jednocześnie obecność jonów miedzi sprawia uzyskanie cech antybakteryjnych. Takie wykończenie było nieodporne na pranie.

➤ ***Woski rozpuszczone w rozpuszczalnikach organicznych***

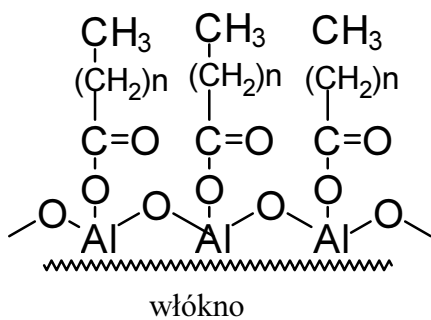
Jednym z pierwszych i do dzisiaj stosowanych środków jest kompozycja dyspersji wosków z dodatkiem soli glinu. Woski to grupa substancji stałych pochodzenia naturalnego lub syntetycznego o stosunkowo niskiej temperaturze topnienia i niskiej lepkości w stanie stopionym. Według innych definicji są to substancje nierozpuszczalne w wodzie, o temperaturze topnienia 50–95 °C i gęstości 0,875–0,999 g/cm³. Zwykle są mieszaninami różnych związków, topiących się bez rozkładu w temperaturze powyżej 40 °C. Woski pochodzenia zwierzęcego to przede wszystkim estry wyższych kwasów tłuszczowych oraz wyższych alkoholi. Kwasy tłuszczowe są zwykle nasycone, natomiast alkohol może być nasycony lub nienasycony. Są nierozpuszczalne w wodzie ze względu na zbyt słaby charakter polarnej grupy estrowej. Powoli rozpuszczają się w rozpuszczalnikach organicznych. Ulegają hydrolizie.

Na wyrobie włókienniczym po procesie napawania i obróbce termicznej w temperaturze 90 – 130⁰C uzyskuje się zwykle fizyczną modyfikację powierzchni włókna charakteryzującą się zmniejszoną zwilżalnością, ale wyrób przepuszcza powietrze i parę wodną. Wykończenie spełnia swoją funkcję do pierwszego prania. Zastąpienie soli glinu trójwartościowego solami cyrkonu pozwala na uzyskanie nieznacznie lepszych właściwości wodoodporności i trwałości wykończenia na pranie. Emulsję parafinowo cyrkonową można stosować wraz z kompozycją polimerów i środków sieciujących do wykończeń zmniejszających gniotliwość wyrobu. Jednokąpielowe wykonanie wykończenia hydrofobowego i zmniejszającego gniotliwość skutkuje zwykle lepszym efektem wodoodporności i trwałości tego efektu na pranie. Również zmniejszenie penetracji wody do włókna celulozowego pozytywnie wpływa na brak skłonności do tworzenia załamań na tkaninie w czasie użytkowania.

Woski jako estry kwasów tłuszczowych i wielowodorowęglowych alkoholi są nierozpuszczalne w wodzie. Rozpuszczają się w rozpuszczalnikach organicznych takich jak benzen czy benzyna. Obecnie ze względu na ograniczenia ekologiczne praktycznie niemożliwe jest stosowanie takich produktów do wykończeń wyrobów włókienniczych. Dłuższe łańcuchy alifatyczne zawierające 16 -18 atomów węgla pozwalają uzyskać zadowalające cechy wodoodporności (water repellent effect) [21].

Produkty na bazie wosków i parafin, zawierają zwykle około 25% substancji tłuszczowej i 5 – 10% soli cyrkonu *Zr* lub glinu *Al*. Zwykle stosowane są do wykończeń wyrobów z włókien naturalnych i syntetycznych metodą napawania, suszenia bez dogrzewania. Pozostałości kąpieli po napawaniu zawierają znaczne ilości metali i mogą stanowić problem w ściekach, jednak niewielki w porównaniu z zawartością metali w ściekach po barwieniu.

Wykończenie na bazie soli glinowych wosków i parafin

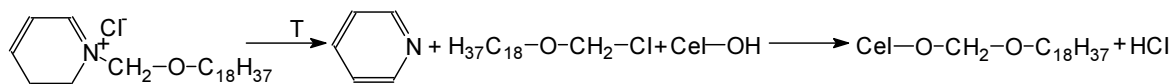


Wykończenie na bazie soli glinowych wosków i parafin

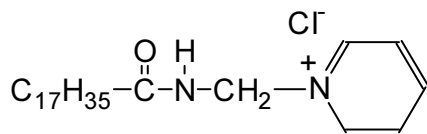
➤ **Czwartorzędowe pochodne pirydyny**

W końcu lat trzydziestych ubiegłego stulecia datuje się stosowanie pochodnych pirydyny z długim łańcuchem węglowodorowym. Produkty te, w odróżnieniu od poprzednich, są rozpuszczalne w wodzie, ale ich występowanie w postaci chlorowodorków powoduje wydzielenie szkodliwego dla włókna celulozowego silnego kwasu.

Brak kontroli, szczególnie procesu obróbki termicznej, może prowadzić do znacznej degradacji włókna bawełny wydzielającym się chlorowodorkiem. Przykładem takiego związku był Velan PF (ICI), który wdrożono do stosowania we włókiennictwie w 1937 r.

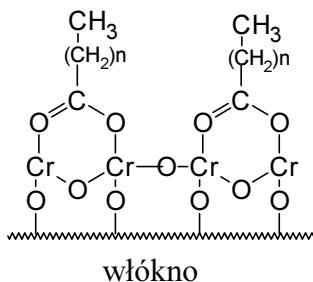


Podobnie zachowuje się produkt, przedstawiony poniżej, który jest chlorowodorkiem pirydyno-stearynianu.



Produkt ten może reagować w odpowiednich warunkach z grupami hydroksylowymi celulozy (w granicach 1 – 2% w stosunku do masy włókna) ale również ulegać dimeryzacji, trwale (na pranie wodne) odkładając się na wyrobie włókienniczym. Dimery metylenodistearyniano-amidu rozpuszczalne są w stosowanych w czyszczeniu chemicznym rozpuszczalnikach. Dodatkowo wykończenie produktami zawierającymi pirydynę powoduje powstawanie nieprzyjemnego zapachu w miejscu pracy, a wyrób po wykończeniu musi być dobrze wyprany celem pozbycia się pirydyny. Obecnie, ze względu na ekologiczne wymagania, produkty tego typu nie są stosowane.

➤ **Kompleksy metalo-organiczne.**



Kompleks chromowy kwasu tłuszczowego na powierzchni włókna

Produkt o nazwie Quilon (Du Pont), Phobotex (Ciba) to kompleksy chromowe kwasów tłuszczowych o długości łańcucha węglowego C₁₆ - C₁₉. Często z zastosowaniem alkoholu propylowego preparacja tworzy z włóknami, szczególnie o charakterze anionowym, silne oddziaływanie co pozwala na uzyskanie trwałych na pranie wykończeń hydrofobowych.

➤ **Produkty z reaktywnym układem metylolomocznika lub metylolomelaminy**

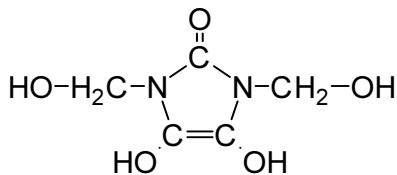
Innym środkiem do hydrofobowego wykończenia mogą być podstawione liniowymi węglowodorami pochodne metylolomocznika lub melaminy, o ogólnym wzorze przedstawionym poniżej.

Wykończony wyrób charakteryzuje się miękkim chwytem.

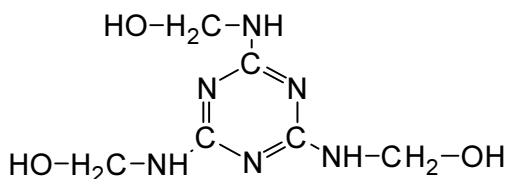


Tego typu związki w połączeniu z polimerowymi środkami do wykończeń niemnących na przykład Phobotex FT (CGY) pozwalały na uzyskanie wykończenia wielofunkcyjnego.

Innym przykładem są produkty modyfikacji żywic melaminowych węglowodorami tłuszczowymi, otrzymywane w wyniku reakcji kondensacji alkoholi, kwasów lub amin tłuszczowych z metylolomelaminą. Stosowane na włókno w procesie napawania, suszenia i dogrzewania często ze środkiem sieciującym i katalizatorem.



1,3 dimetylo 4,5 dihydroksy etyleno mocznik.



trimetylolomelamina

Praktycznie dobry efekt zmiękczenia wyrobu z włókien bawełny uzyskuje się stosując tłuszczowe środki alifatyczne o długości łańcucha do 8 atomów węgla.

➤ **Silikony**

Od lat 1950. do wykończeń wyrobów włókienniczych zarówno z włókien naturalnych jak i syntetycznych oraz ich mieszanek rozpoczęto stosowanie związków silikonowych. W Wielkiej Brytanii silikony jako środki do wykończeń hydrofobowych odnotowano już w 1901 roku [20].

Polisiloksany – polimery, których główny łańcuch jest zbudowany z naprzemiennie ułożonych atomów krzemu i tlenu. Łańcuchy główne polisiloksanów są bardziej giętkie od łańcuchów polimerów winylowych i poliolefin dlatego polisiloksany mają znacznie niższą temperaturę topnie-

nia od polimerów opartych na łańcuchach węglowych. Dzięki temu, nawet przy dość dużej masie cząsteczkowej, pozostają one w temperaturze pokojowej lepkiemi cieciami. Przy bardzo wysokiej masie cząsteczkowej uzyskuje się materiały o własnościach elastycznych.

Polisiloksany są bardziej odporne termicznie i chemicznie od polimerów węglowych i dlatego znajdują zastosowanie w miejscach szczególnie narażonych na niekorzystne czynniki środowiskowe. Polisiloksany są też bardziej przyjazne środowisku od polimerów opartych na łańcuchach węglowych - spalają się i rozkładają z utworzeniem krzemionki i dwutlenku węgla (w odróżnieniu od groźnych dla otoczenia aromatycznych związków węgla). Ich produkcja, wychodząca z krzemionki (czyli oczyszczonego piasku), metanu i chloru jest mniej szkodliwa od produkcji ropopochodnych polimerów węglowych.

Polisiloksany uzyskały szereg zastosowań - od olejów, smarów i cieczy hydraulicznych, działających w szczególnie niskich i wysokich temperaturach, przez masy uszczelniające, lakiery, kleje aż po elastomery i żele do zastosowań biomedycznych.

Wykończenia takimi produktami oceniane są znacznie pozytywniej w porównaniu do poprzedniej generacji związków hydrofobowych. Uzyskuje się trwałe na pranie wykończenia. Wyroby charakteryzują się jedwabistym chwytem określanym „silikonowym”. Stosowane są w postaci mikro lub nano emulsji wodnych. Łańcuch polisiloksanu na włóknie ulega sieciowaniu w obecności odpowiednich metaloorganicznych katalizatorów np. związków cyrkonu. W zależności od zastosowanego katalizatora uzyskuje się:

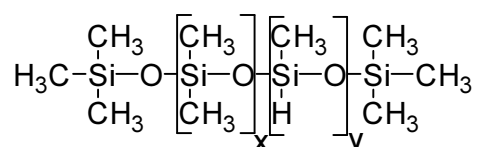
- ✓ różny stopień usieciowania polisiloksanu,
- ✓ zróżnicowany efekt wodoodporności,
- ✓ zróżnicowany chwyt wyrobu.

Rolą katalizatora jest również wpływ na takie zorientowanie łańcucha polisiloksanu na powierzchni włókna, aby hydrofobowe – metylowe (-CH₃) grupy łańcucha silikonowego były na zewnątrz, a atomy krzemu przylegały do powierzchni włókna. Warunkiem uzyskania dobrego efektu wykończenia hydrofobowego jest wcześniejsze usunięcie z impregnowanej tkaniny wszelkich zanieczyszczeń w tym głównie związków powierzchniowoczynnych.

Stosuje się je do wyrobu włókienniczego metodą napawania, suszenia w powietrzu o temperaturze 100 – 120⁰ C, a następnie dogrzewanie w temperaturze 150 – 155⁰ C w czasie 3 – 4 minut.

Silikonowe środki do wykończeń hydrofobowych, zwykle stosowane w postaci emulsji wodnych zawierających jako substancję aktywną dimetylopolisiloksan i jego pochodne, emulgatory, substancje hydrotropowe (np. glikole) i wodę.

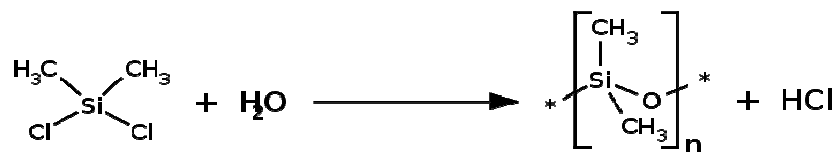
Obecnie polisiloksany stosowane we włókiennictwie do wykończeń wodoodpornych to głównie liniowe polimery blokowe składające się z segmentu dimetylosiloksanu i wodoru metylo siloksanu.



Obecność atomu wodoru w łańcuchu polisiloksanu pozwala na obniżenie temperatury dogrzewania w granicach 120⁰ do 150⁰ C w czasie kilku minut. Stosowanie polidimetylosiloksanu wymaga dogrzewania w temperaturze o około 100⁰ C wyższej i w znacznie dłuższym czasie, ale chwyt wykończonej tkaniny jest miękki i przyjemny. Większy udział niepodstawionych atomów wodoru w łańcuchu polisiloksanu powoduje pogorszenie chwytu. Obecność atomów wodoru powoduje, że łańcuchy polisiloksanów można sieciować tworząc rozwiniętą, przestrzenną strukturę na powierzchni włókna.

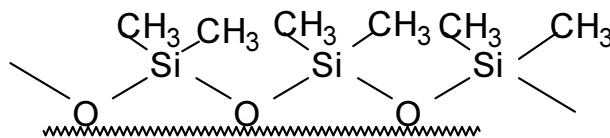
Do wielu specjalistycznych zastosowań wymienia się jednak grupy metylowe (-CH₃) na dłuższe grupy alkilowe i aromatyczne co w znacznym stopniu modyfikuje własności fizyczne polisiloksanów.

Polisiloksany otrzymuje się na dwa sposoby. Pierwszy to kontrolowana kondensacja hydrolytyczna (tj. w obecności wody) chlorosilanów, która jest najprostszą i najtańszą metodą syntezy, ale prowadzi do polimerów o dużym rozrzucie masy cząsteczkowej.



Druga metoda to polimeryzacja z otwarciem pierścienia cyklicznych silikonów, którą jest łatwiej kontrolować, uzyskując lepiej zdefiniowane polimery o lepszych własnościach fizycznych.

W przypadku modyfikowanych polisiloksanów grupami reaktywnymi można uzyskać trwałe wykończenie wyrobów z włókien naturalnych.



włókno

Wykończenie silikonami

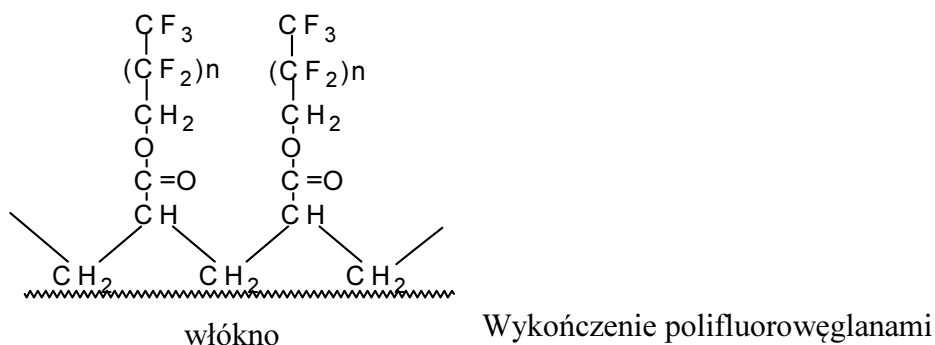
Można wykonać wykończenie w sposób okresowy stosując kąpiel wodną zawierającą 1 – 2 % polisiloksanu i kationowy środek celem neutralizacji negatywnego potencjału zeta włókna.

Optymalny efekt wykończenia uzyskuje się zwykle po ok. 24 godzinach od dogrzewania. Dobre efekty uzyskuje się stosując polisiloksany razem z żywicami do wykończeń zmniejszających gniotliwość celulozy.

➤ *Polifluorowęgłany*

Napięcie powierzchniowe powierzchni utworzonej przez całkowicie uporządkowane polisiloksany wynosi około 24 mN/m co nie jest dostatecznie małą wartością w porównaniu z napięciem powierzchniowym węglowodorów występujących w olejach $\gamma_c \sim 20$ mN/m. Fluorochemikalia pozwalają uzyskać niższe napięcie powierzchniowe $\gamma_c \sim 15$ mN/m od silikonów co już pozwala na uzyskanie wykończenia wyrobu włókienniczego nie zwilżanego wodą i olejem.

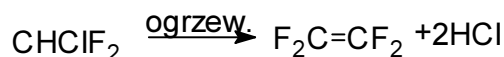
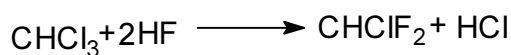
Pierwsze fluorochemikalia do wykończenia wyrobów włókienniczych zastosowano w latach 1960. i ich zużycie wzrastało do końca ubiegłego wieku ze względu na popularność wykończeń wodo i olejoodpornych o zmniejszonej skłonności do brudzenia.



Fluorochemikalia na skalę przemysłową otrzymuje się trzema metodami, z których dwie pierwsze mają tu zastosowanie:

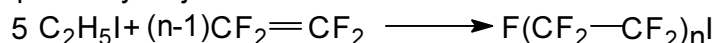
- ✓ telomeryzacja,
- ✓ elektrochemiczne fluorowanie,
- ✓ bezpośrednie fluorowanie alkanów.

Związki chemiczne stosowane do wykończenia wyrobów włókienniczych otrzymuje się głównie pierwszym sposobem, stosowanym w firmie Clariant. Tetrafluoroetylen (Teflon) otrzymywany przez podstawienie atomów wodoru fluorem w etylenie, ulega wolnorodnikowej polimeryzacji tworząc polimer liniowy o ogólnym wzorze $C_nF_{2n+1}C_2H_4I$.

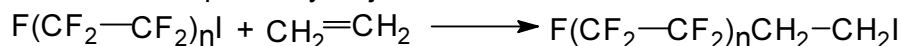


Tetrafluoroetylen

polimeryzacja

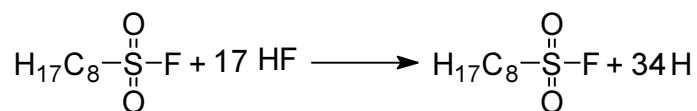


zakonczenie polimeryzacji

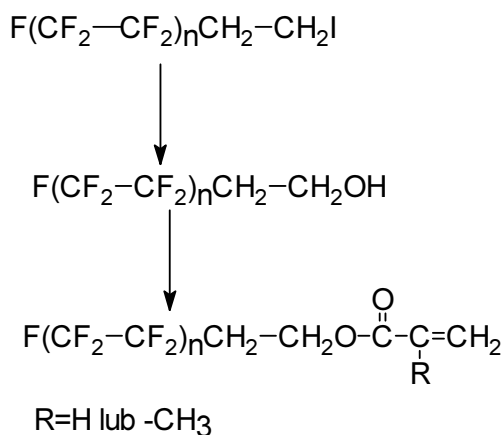


W wyniku procesu telomeryzacji otrzymuje się tylko polimery liniowe o długości łańcucha od C_6H_{13} do $C_{12}H_{25}$ z przedziałem C_2F_4 .

W reakcji elektrochemicznego fluorowania łańcucha wodorowęglowego opracowanym w firmie 3M (Minesota Mining and Manufacturing Company) jest możliwe otrzymanie zarówno łańcucha liniowego jak i rozgałęzionego. Na skutek stosowanych obecnie wymogów ekotoksycznych od roku 2001 zaprzestano produkcji polifluorochemikaliów tą metodą.



Otrzymane w reakcjach przedstawionych wyżej polifluorowęglany w kolejnym etapie są modyfikowane w sposób umożliwiający ich zastosowanie do trwałego wykończenia wyrobu włókienniczego. Poniżej podano przykład reakcji otrzymywania funkcjonalnych fluorowęglanów – alkoholu i akrylanu.



Polifluorowęglany, charakteryzują się zdolnością wodo i olejoodpychalności.

Komercyjne, starszej generacji środki polifluorowęglowe to głównie kopolimery perfluoroalkilokrylanów i metakrylanów. Stosowane są zwykle w kombinacji z innymi środkami wykończalniczymi w procesie napawania.

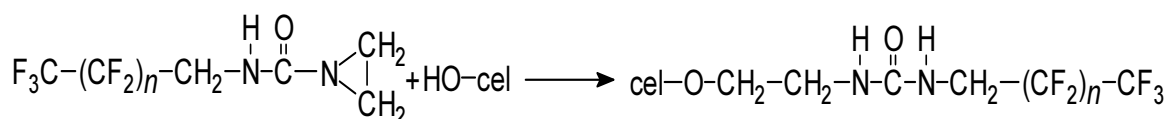
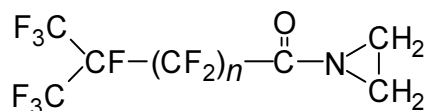
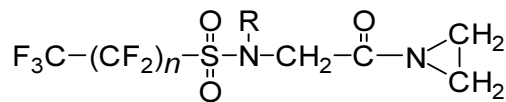
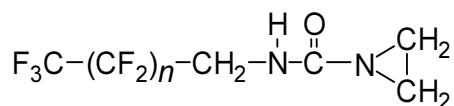
Dla uzyskania minimalnego krytycznego napięcia powierzchniowego powierzchni impregnowanej polifluorowęglanami jest wymagana pełna ich orientacja. Jej zakłócenie, co w konsekwencji powoduje pojawienie się na monocząsteczkowej powierzchni innych grup obok $-\text{CF}_3$, skutkuje zwiększeniem jej zwilżalności.

Zmiana krytycznego napięcia powierzchniowego w zależności od występowania na zewnątrz monocząsteczkowej warstwy różnych grup łańcucha węglowego podano w poniższej tabeli.

Tabela 4. Wpływ grup na powierzchni warstwy impregnatu na wielkość krytycznego napięcia powierzchniowego [5].

Występująca grupa	Krytyczne napięcie powierzchniowe, mN/m (20 ⁰ C)	Występująca grupa	Krytyczne napięcie powierzchniowe, mN/m (20 ⁰ C)
$-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-$	43	$-\text{CF}_2-$	18
$-\text{CH}_2-$	31	$-\text{CF}_2-$ i $-\text{CF}_3$	17
$-\text{CF}_2-\text{CH}_2-$	25	$-\text{CF}_2\text{H}$	15
$-\text{CH}_3$	23	$-\text{CF}_3$	6
$-\text{CH}_2-\text{CF}_3$	20		

Zwiększone wymagania w stosunku do wyrobów wyposażenia wnętrza domowych spowodowały stosowanie wykończeń olejoodpornych (oil repellent effect). O ile w przypadku wykończeń wodoodpornych wystarczy stosowanie liniowych węglowodorów alifatycznych to dla wykończeń wodo i olejoodpornych konieczne jest stosowanie fluorowęglowodorów. Przykładowo były to produkty o poniżej przedstawionej budowie [21].



Powyższa reakcja z grupą hydroksylową celulozy ilustruje uzyskanie relatywnie trwałego efektu wykończenia wyrobu.

Wykończenie funkcjonalne wyrobu włókienniczego fluorowęglanami wymaga odpowiedniego przygotowania tego wyrobu. W szczególności należy uwzględnić:

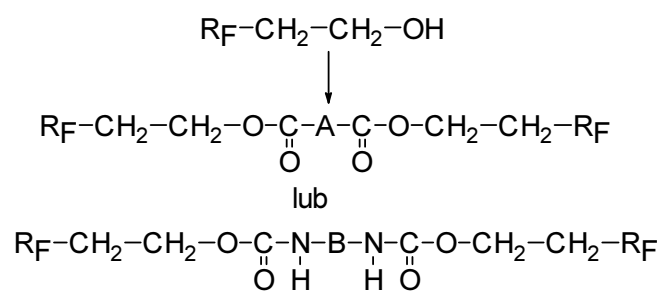
- obecność silikonowych środków stosowanych wcześniej do „gaszenia piany” mogą zakłócać uzyskanie pożądanych wskaźników hydrofobowości;
- właściwym jest pH włókna w granicach 5 – 7. Obecność alkaliów na włóknie może zakłócać stabilność emulsji wodnej fluorokarbonsu i sieciowanie produktu na włóknie. Wskazany dodatek niewielkiej ilości kwasu octowego lub mrówkowego do kąpieli;
- nie wskazana obecność na włóknie środków powierzchniowo czynnych.

Tabela 5. Wpływ długości łańcucha fluorowęglowego na właściwości tkaniny bawełnianej wykończonej z użyciem 1% środka hydrofobowego.

fluorowęglan	oil repellency AATCC 118	Spray test ISO4920
-CF ₃	0	50
-CF ₂ -CF ₃	3-4	70
-(CF ₂) ₂ -CF ₃	6-7	70
-(CF ₂) ₄ -CF ₃	7-8	70
-(CF ₂) ₆ -CF ₃	7-8	70
-(CF ₂) ₈ -CF ₃	8	80

1 Acrylic polymers: $\text{---}(\text{CH}_2-\text{CH})\text{---}$
 $\begin{array}{c} | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{O}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_x-\text{CF}_3 \end{array}$

W wykończalnictwie włókienniczym fluorochemikalia stosuje się głównie z funkcyjną grupą estrową, uretanową lub dla większości komercyjnie stosowanych produktów akrylową [22, 23]. Powoduje to relatywnie dużą uniwersalność zastosowania fluorochemikaliów w uzyskaniu szerokiej gamy wykończeń funkcjonalnych wyrobów włókienniczych.



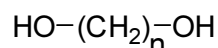
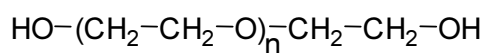
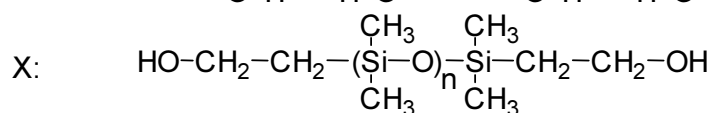
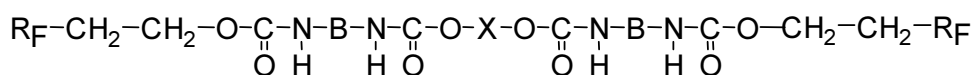
gdzie:

R_F : $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N(R)-}$ lub $\text{F}(\text{CF}_2\text{-CF}_2)_n\text{-}$

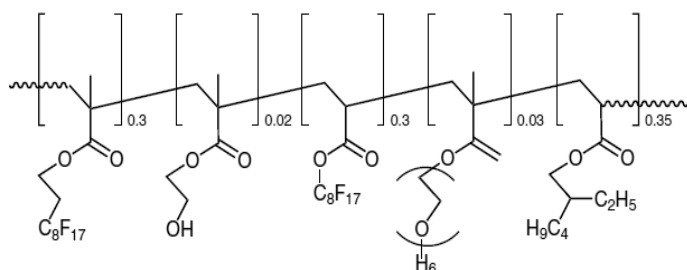
A: $\text{-(CH}_2)_n\text{-}$, $\text{-CH}_2\text{-CH(R)-}$
 R (alkil)

B: $\text{-(CH}_2)_n\text{-}$, $\text{-(C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{)-}$

Powyższe produkty mogą dalej być wykorzystane w syntezie polimerów blokowych, modyfikując właściwości otrzymywanych produktów, jednocześnie wpływając na cechy stosowanego na wyrobie włókienniczym wykończenia.



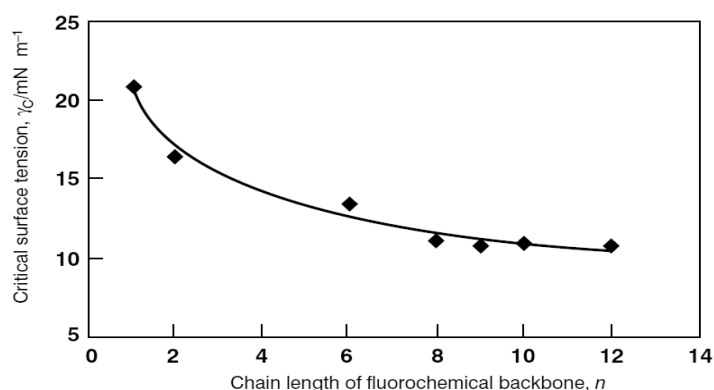
W pokazanym wyżej przykładzie zastosowanie segmentu silikonowego powoduje dodatkowo uzyskanie bardziej miękkiego chwytu, tlenek etylenu sprawia że wykończenie jest bardziej hydrofilowe i wykazuje właściwości brudoodporne i łatwość konserwacji. Wprowadzenie do związku polifluorowęglowego dodatkowego łańcucha alkilowego podwyższa hydrofobowość i w zależności od jego długości są modyfikowane warunki obróbki termicznej wykończenia.



Na schemacie powyżej podano przykład [1] jak specyficznie jest możliwe obecnie projektowanie związku chemicznego do wykończenia wyrobu włókienniczego w zależności od oczekiwanych właściwości użytkowych. Znaczną gamę tego typu produktów proponuje firma Rudolf Chemie [24].

Fluorokarbonowe środki są stosowane jako specjalnie przygotowane emulsje wodne. Zastosowanie właściwego emulgatora (między innymi o odpowiedniej jonowości) może mieć istotne znaczenie dla właściwości użytkowych wykonanego wykończenia. Obecność segmentów tlenku etylenu w cząsteczce fluorowęglanu ułatwia emulgowanie produktu. Zwykle produkt handlowy zawiera 15 – 30% suchej zawartości a fluorowęglanów jest od 5 do 15%.

W każdym z wymienionych wyżej przykładów wykończenia hydrofobowego po obróbce termicznej na powierzchni włókna tworzy się dokładnie uporządkowany – ułożony wzajemnie równolegle i prostopadle do powierzchni włókna układ, hydrofobowych elementów związku w postaci tak zwanej „szczotki”.



Rys. 6. Wpływ długości łańcucha polifluorowęglanowego na zmianę napięcia powierzchniowego [1]

Dla większości wykończeń jest wskazane naniesienie 0,15 – 0,30% fluorowęglanu w stosunku do masy włókna. Po naniesieniu, wyrób jest suszony w powietrzu o temperaturze 110 – 130⁰ C i dogrzewany w 150 – 170⁰ C. Tradycyjnie, wyższa temperatura powietrza w suszarce skraca czas tego procesu, (150⁰ C – 3 do 4 min lub 180⁰ C – 30 do 45 s), tak aby uniknąć zażółcenia wyrobów, szczególnie białych i barwionych w jasnych kolorach.

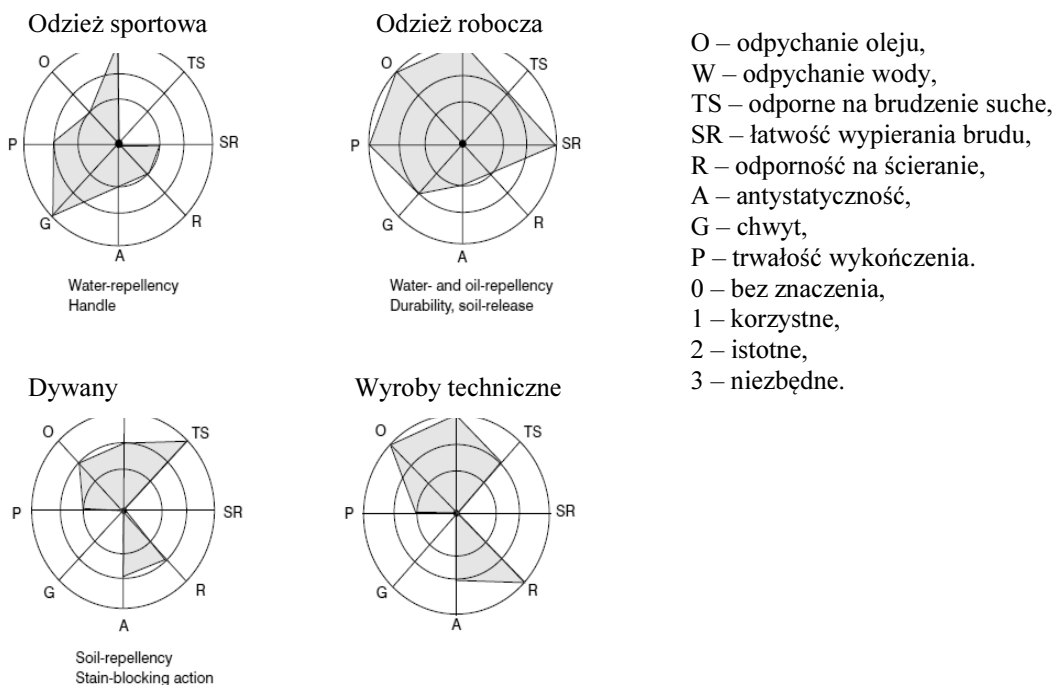
Większość fluorowęglanów stosowanych we włókiennictwie charakteryzuje się napięciem powierzchniowym (krytycznym napięciem powierzchniowym) w granicach 10 – 15 mN/m. Dla powierzchni wykończonych silikonami napięcie powierzchniowe wynosi ~24 mN/m i nie jest dostatecznie małe w porównaniu do napięcia olejów np. n-octan γ_{LV} - 22 mn/m ale już dostatecznie małe w porównaniu z wodą γ_{LV} - 72,7 mN/m.

Ze względu na różny charakter włókien naturalnych i syntetycznych, a w szczególności obecność lub brak grup funkcyjnych powoduje, że fluorochemikalia stosowane do tych włókien muszą mieć różną budowę chemiczną.

Membrana SYMPATEX nie zawiera polifluorowęglanów, a wykonana jest z poliestru. Inne membrany np. Gore-Tex wykonane są z PTFE politetrafluoroetyleny. Wszystkie membrany są bardzo podobne pod względem właściwości użytkowych i zapewniają wiatroszczelność, przepuszczalność pary wodnej/ potu i wodoszczelność. Celem uzyska wymagań dla tego typu wykończeń należy wykonać wykończenie wodoodporne hydrofobowe, szczególnie na zewnątrz odzieży i membranę wewnątrz ubioru. Trwałe wykończenie wodoodpychające (water repellent) uzyskuje się tworząc ekstremalnie ciekłą powłoczkę na każdym włóknie środkiem hydrofobowym co zapewnia że woda nie zwilża tego wyrobu a jedynie tworzy krople, które z niego odpa-

dają. W ten sposób odzież nie chłonie wody, nie zwiększa swojej masy, włókno nie pęcznieje i w ten sposób nie zmniejsza się przepuszczalność powietrza i pary wodnej.

Wykończenie tego typu można uzyskać stosując polifluorowęglany. Wykończenie wykonane z użyciem fluorowęglanów dodatkowo wykazuje brudoodporność, olejoodporność i łatwą usuwalność brudu i plam.



Rys 7. Wymagania stawiane fluorochemikaliom stosowanym do wyrobów włókienniczych w zależności od przeznaczenia [14]

W czasie użytkowania wyrobów wykończonych fluorochemikaliami, szczególnie po procesie prania wodnego, następuje zakłócenie orientacji zewnętrznej warstwy z grupami fluorowęglowymi i wodorowęglowymi co w znacznym stopniu obniża funkcjonalność wykończenia tego wyrobu. Celem uzyskania właściwej orientacji zewnętrznej funkcjonalnej warstwy konieczna jest krótka obróbka termiczna taka jak tamblowanie lub prasowanie. Dla wyrobów odzieżowych, szczególnie o przeznaczeniu sportowym, jest wymagana odpowiednia przepuszczalność powietrza. Klasycznym sposobem uzyskania takiego wyrobu jest jego impregnacja specjalnie dobranym środkiem na bazie fluorochemikaliów i laminowanie powłoką typu Gore-Tex (WL-Gore), Sympatex (Akzo) lub powlekanie wyrobu specjalną kompozycją poliuretanów. W takim przypadku gorące prasowanie nie jest wskazane ze względu na możliwość zniszczenia warstwy powleczenia. Stosuje się obecnie specjalne polimery blokowe z elementami dedromerów ułatwiające orientacje łańcuchów fluorowęglowych [24]. Przykładem może być Nuva 3080 firmy Clariant, dla którego nie są wymagane specjalne zabiegi z jego orientacją na powierzchni włókna nawet po kilku standardowych praniach.

Literatura

1. Heywood D. Textile Finishing, Chapter 5, Water-repellence and Waterproofing, 2003.
2. Celia E., Darmanin Th., Taffin de Givenchy E., Amigoni S., Guittard F., J. of Colloid Interface Sc. **402** (2013) 1-18.
3. Wenzel R., N., Ind. Eng. Chem. **28** (1936) 988.
4. Baxter S., Cassie A., B., D., J. Textile Inst. 36, T67 (1945).
5. Popularna Encyklopedia Powszechna, FOGRA Kraków 1996r.
6. Cassie A., B., D., Discuss. Faraday Soc. **3** (1948) 11.
7. Lewis J., Wool Sci. Rev., **48** (1974) 42.
8. Carpart J., M., Dessaint A., Melliand Textilber., **78** (1997) 625 E135.
9. Fox H., W., Zisman W., A., J. Colloid Sci. 5, 514 (1950).
10. Wenzel R., N., J. Phys. Colloid Chem. **53** (1949) 1466.
11. Cassie A., B., D., Baxter S., Trans. Faraday Soc. **3** (1948) 546.
12. Datyner A. Surfactant in textile processing. New York 1983.
13. Hosono E., Fujihara S., Honma I., Zhuo H., J. Am. Chem. Soc. **127** (2005) 13458.
14. Zhu M., Zuo H., Yu H., Yang W., Chem J. Mater. Sci. **41** (2006) 3793.
15. Cao L., Hu H., H., Gao D., Langmuir **23** (2007) 4310.
16. Karlsson M., Forsberg P., Nikolajef F., Langmuir **26** (2010) 889.
17. Feng L., Song Y., Zhai J., Liu B., Xu J., Jiang I., Zhu D., Langmuir **26** (2010) 889.
18. Adam N., K., Waterproofing and water repellence Moilliet J., L., Amsterdam 1963.
19. Kissa E., Handbook of fibre science and technology Vol 2. Chemical processing of fibres and fabrics. Part B Functional finishes. New York Marcel Dekker 1984, 143.
20. Madaras G., W., J.S.D.C. **74** (1958) 835.
21. Mark H., Wooding N., S., Atlas S., M., Chemical aftertreatment of textiles, Wiley-Interscience, London 1971.
22. Audenaert F., Lens H., Rolly D., Van der Elst P., J. text. Inst., **90** part 3 (1999) 76.
23. Grollenmiller D., Melliand textilber., 79, No10 (1998) 743 E380.
24. Informacja techniczna firmy Rudolf Chemie, Rudolf – Info 48/07.
25. Handbook of science and technology, Vol 2 Part B Functional finishes. New York 1984.
26. Osipow L., I., Surface chemistry theory and industrial application. ACS Monograph 153, New York 1962.

Fundacja Rozwoju Polskiej Kolorystyki

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

Lista oferowanych aktualnie artykułów jest następująca:

- Szara skala do oceny zmian barwy PN EN ISO 105 A02;
- Szara skala do oceny stopnia zabrudzenia bieli, PN EN ISO 105 A03;
- ECE detergent w opakowaniach po 2 kg, PN EN ISO 105 C06;
- Mydło do prania w opakowaniach po 2 kg, PN EN ISO 105 C01-C05;
- Tkanina towarzysząca wiskozowa (w metrach), PN EN ISO 105 F02;
- Tkanina towarzysząca poliamidowa (w metrach), PN EN ISO 105 F03;
- Tkanina towarzysząca poliestrowa (w metrach), PN EN ISO 105 F04;
- Tkanina towarzysząca poliakrylonitrylowa (w metrach), PN EN ISO 105 F05;
- Tkanina towarzysząca wieloskładnikowa (pocięta w paczkach), PN EN ISO 105 F10;
- Tkanina towarzysząca bawełniana (pocięta w paczkach), PN EN ISO 105 F02;
- Tkanina towarzysząca wełniana (pocięta w paczkach), PN EN ISO 105 F01;
- Tkanina towarzysząca bawełniana do badania odporności wybarwień na tarcie (pocięta w paczkach), PN EN ISO 105 F09;
- Błękitna skala do badania odporności barwy na światło, PN EN ISO 105 B01 do B06;
- Tkanina do oceny rzeczywistej wilgotności podczas badania odporności na światło, ISO 105 seria B;
- Skala do wizualnej oceny głębokości wybarwienia;
- Tkanina towarzysząca bawełniana (m) BSEN ISO 105 F2;
- Tkanina towarzysząca bawełniana (m) BSEN ISO 105 F09;
- Tkanina towarzysząca wełniana (m) BSEN ISO 105 F01.



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

SDC Enterprises Limited, Unit 29 Pitcliffe Way, Bradford BD5 7SG. Registration number 4300966. Registered in England

SDC Certificate Reference: 0784

Przykładowy wzór certyfikatu

Artykuły te są do nabycia w siedzibie Fundacji Rozwoju Polskiej Kolorystyki Pl. Komuny Paryskiej 5a, pok. 403 tel.: 42 - 632 89 67 w każdą środę w godzinach 9.00 - 12.00 i każdy piątek w godzinach 12.00 – 15.00.

Informacji dotyczących składania zamówień i sposobu zakupu udziela mgr inż. Teresa Basińska, tel. dom.: 42 - 640 43 93 – wtorek, czwartek w godzinach 8.00 – 14.00.

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

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

STOWARZYSZENIE POLSKICH CHEMIKÓW KOLORYSTÓW

FUNDACJA ROZWOJU POLSKIEJ KOLORYSTYKI

XXXI SEMINARIUM

POLSKICH KOLORYSTÓW

Technologie wykończalnicze
bezpieczne dla zdrowia i środowiska

USTROŃ - JASZOWIEC

23.09. - 25.09.2015 r.

ISBN 978-83-927176-7-6