

Določitev vzrokov porumenitve optično beljenih bombažnih pletenin

Porumenitev tekstilij, ki je posledica napak primarnega tehnološkega plemenjenja ali kasnejšega konfekcioniranja in skladiščenja, je aktualen problem in predmet mnogih raziskav.

Osnovni namen raziskave je določiti veličine, ki so vzrok za porumenitev optično beljenih pletenin. V raziskavi so bili analizirani že obstoječi madeži na pletenini, ki je bila tovarniško beljena in konfekcionirana. Za to analizo sta bili uporabljeni IR in UV/VIS spektroskopiji. Nadaljnji namen raziskave je bil zasledovanje nastanka rumenih madežev pod vplivom različnih vplivnih veličin: svetlobe, klimatskih pogojev, mazalnega olja, perkloretilena in spremene embalaže. Sprememba stopnje beline je bila zasledovana spektrofotometrično. Ugotovljeno je bilo, da je verjetni vzrok nastanka rumenih madežev tovarniško beljenih materialov mazalno olje ali njegovi razgradni produkti.

Laboratorijska simulacija nastankov madežev, ki je bila izvajana sedem mesecev (pod vplivom različnih veličin), ni povzročila nastanka karakterističnih rumenih madežev, prišlo pa je do padca stopnje beline. Od vseh analiziranih parametrov ima na spremembe stopnje beline največji vpliv mazalno olje pod vplivom svetlobe.

Ključne besede: porumenitev tekstilij, kemijsko in optično beljene pletenine, zasledovanje porumenitve, analiza rumenih madežev

Causes of Optically Bleached Cotton Knitwear Yellowing

Yellowing of textiles due to the mistakes made either in primary technological finishing or in subsequent making up and warehousing is an actual problem and a subject of many investigations.

The main purpose of this research was to determine the parameters to which yellowing of optically bleached knitwear might be attributed. The stains on a knitwear that had been previously factory bleached and made up were investigated by IR and UV/VIS spectroscopy.

Another purpose was to monitor the formation of yellow stains under the influence of various parameters: light, weather conditions, lubricating oil, perchlorethylene and packing materials. The change of the degree of whiteness was monitored spectrophotometrically.

It was found out that the formation of yellow stains on factory bleached materials might be attributed to lubricating oil or its degradation products.

During laboratory simulation of the stains formation performed 7 months (under the influence of various parameters) no characteristic yellow stains appeared, however, the degree of whiteness lowered. Lubricating oil under the effect of light had the greatest influence on the change of the degree of whiteness among all analyzed parameters.

Keywords: yellowing of textiles, chemically and optically bleached knitwear, monitoring of yellowing, yellow stains analysis

1.0 UVOD

Naravna celulozna vlakna, med katera sodi tudi bombaž, kemijsko in optično belimo. Ponavadi naravna barvila in pigmente oksidiramo s H_2O_2 in material sočasno ali v kasnejši fazi še optično belimo. Za optično beljenje bombaža uporabljamo v glavnem stilbenske derivate (ponavadi anionskega karakterja), ki se vežejo na material podobno kot direktna barvila.

Da bi z uporabo optičnih belil dosegli maksimalno belino, moramo upoštevati nekatere pogoje [1]:

- uporaba optimalnih koncentracij optičnih belil,
- odstranjevanje „gasil“ fluorescence iz belilne kopeli (kovine, železo, baker ...) in
- izogibanje izpostavljanju optičnih belil dejavnikom, ki povzročajo njihov razpad (svetloba, klor ...). [2]

Tako kemijsko kot optično beljeni materiali so podvrženi porumenitvi, ki je zelo celovit pojav in lahko nastaja med primarnim tekstilnim plemenitjem (vpliv katalizatorjev razpada H_2O_2 , razpad stilbenskega optičnega belila, vpliv morebitno uporabljenega klora ...) ali med fazo konfekcioniranja in skladiščenja.

Zaradi pogostosti tega pojava so bile v zadnjih letih opravljene obsežne analize. Raziskave so pokazale, da za pojav porumenitve beljenega tekstila ni kriv samo en dejavnik, ampak cela vrsta dejavnikov, ki jih je zelo težko odkriti in natančno definirati. Med materiale, občutljive na porumenitev, štejemo tako naravna kot tudi regenerirana in sintetična vlakna.

Do porumenitve beljenih tekstilij lahko pride zaradi [3]:

- Vpliva degradacije vlaken, ki jo povzroča svetloba, toplota, ostala sevanja, kemikalije in biorazgradnja.
- Vpliva raznih sredstev, ki jih uporabljamo pri plemenitju tekstilij, kot so tekstilna pomožna sredstva (npr. mehčala), olja in optična belila, ali pa jih prenesemo v obdelovalne kopeli skupaj z dodanimi sredstvi ali s samo tekstilijo (razne kovine).
- Vpliva atmosferskih onesnaževalcev, ki povzročajo porumenitev. Mednje sodijo oksidi, kot so npr. dušikovi oksidi, žveplove oksidi in ozon.
- Vpliva dodatkov, ki se prenašajo na tekstilije, ko le-ta pride v stik s spremnim kartonom, papirjem, plastičnimi vrečkami in folijami ter kamenčki, ki se uporabljajo pri procesih peskanja (*stone-wash*).
- Vpliva kupcev, saj le-ti povzročajo porumenitev s pranjem in dodajanjem belilnih sredstev.

Najpogostejši in najbolj raziskan tip porumenitve je porumenitev beljenih tekstilij, ki se pojavlja pri skladiščenju tako ploskovnih tekstilij kot tudi končnih konfekcijskih izdelkov. Različni dejavniki, ki nastopajo pri skladiščenju, lahko povzročijo različne tipe porumenitev beljenih tekstilij:

- vodne bakterije, kot so pseudomonade, povzročajo reverzibilne porumenitve, občutljive na svetlobo in kisik,

- embalaža, kot so reklamni kartoni, papir, plastične vrečke in folije, povzročajo reverzibilne porumenitve, občutljive na svetlobo in kisik,
- plini, kot so dušikovi oksidi, povzročajo delno reverzibilne ali pa ireverzibilne porumenitve,
- svetloba povzroča delno reverzibilne ali pa tudi ireverzibilne porumenitve,
- alkalijski ali kislinski ostanki na materialu povzročajo ireverzibilne porumenitve, ker povzročajo delni razpad belilnih sredstev [4].

Svetloba in razni alkalijski ter kislinski ostanki na materialu niso najpogostejši vzrok porumenitve. Najpogosteje nastajajo rumeni madeži pod vplivom substanc, ki se izločajo iz spremne embalaže ter raznih plinov. Težave povzročajo tudi bakterije, ki se lahko ob ugodnih pogojih razvijejo pri skladiščenju. Tako je predmet mnogih raziskav preučevanje porumenitve pod omenjenimi pogoji.

1.1 Vpliv bakterij pseudomonade

Bakterije pseudomonade so gramnegativne bakterije, ki se pogosto nahajajo v vodovodnih ceveh tekstilnih tovarn. Njihova prisotnost ni stalna in je odvisna od letnega časa. Razvijajo se predvsem v topli atmosferi, kjer postanejo tudi dejavne. Pod ustreznimi pogoji izločajo rumene in fluorescentne izločke, ki lahko povzročijo trajno porumenitev. Med omenjene pogoje štejemo:

- onesnaženo tehnološko vodo,
- vlago in toploto v skladišču,
- onemogočen neposredni dostop dnevne svetlobe in
- uporabo izključno umetne razsvetljave v temnih skladiščnih prostorih.

Ta tip porumenitve je občutljiv na svetlobo in se lahko odstrani s svetlobnim sevanjem. Velikokrat je za odstranitev madežev dovolj že kratko obsvetljevanje. Prav tako lahko tako nastale madeže odstranimo tudi s pranjem ali čiščenjem ter z uporabo minimalnih koncentracij H_2O_2 , ki povzroči oksidacijo fluorescentnih izločkov.

1.2 Vpliv embalaže

Poznana je tudi porumenitev, ki nastaja zaradi uporabe neprimerne embalaže konfekcijskih izdelkov. Ponavadi povzročajo težave obarvani (rjavi) spremni kartoni ali papir za embalažo, v katerih so shranjeni konfekcijski izdelki. Razna apreturna sredstva in tekstilna pomožna sredstva, npr. avivaže, mehčala, ki so uporabljena pri obdelavi tekstilij, ter oljnokislinski amid

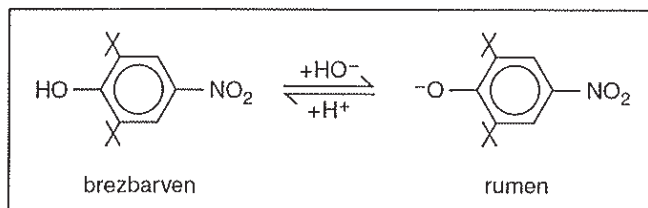
(smukec) v polietenskih folijah difundirajo skozi folijo v obarvane ali reciklirane kartone. Pri tem absorbirajo del rumenorjavo pobarvanih sestavnih delov konzervnega sredstva, ki raztaplja maščobe in tako „naloženi“ migrirajo nazaj v tekstilijo.

Ta tip porumenitve lahko preprečimo z:

- uporabo polietenskih folij, ki ne vsebujejo smukca,
- vstavljanjem belega papirja med polietensko folijo in reklamni karton ali
- zamenjavo polietenske folije s celofansko ali papirno embalažo [5].

Pogostokrat se v polietenskih folijah uporabljajo snovi na osnovi oljnokislinskih amidov (smukec). Te, v osnovi brezbarvne substance, imajo to pomanjkljivost, da porumenijo zaradi vplivov iz okolja. Sprva brezbarven smukec difundira v material, s staranjem pa povzroča porumenitve tekstilij. Tega pojava porumenitve se ne da odstraniti s kisikom iz zraka, ampak ga lahko odstranimo s pranjem ali kemičnim čiščenjem. Delno je odstranljiv tudi z močnim UV obsevanjem ali z delovanjem ozona na tekstilijo.

Tudi antioksidanti, kot je butilhidroksilitol (BHT), ki jih pogosto uporabljajo kot sredstvo proti staranju v folijah, so lahko vzrok za nastanek obarvanih reakcijskih produktov med procesom skladiščenja. BHT prehaja pod vplivom dušikovih oksidov (NO_x) (slika 1) iz zraka v rahlo uhajajoč 2,6-di-tetrabutil-4-nitrofenol, ki daje v alkoholnem mediju mezomerno obstojen rumeno obarvan anion [4, 6].



Slika 1: Fenolno rumenenje

Za ta tip porumenitve je značilen rumen madež z absorpcijskim maksimum pri $\lambda_{\text{max}} = 420 - 450 \text{ nm}$, ki poblede, ko je izpostavljen svetlobi ali ozonu. Rumeni produkti so topni v vroči vodi in polarnih topilih, kot so alkoholi, in postanejo brezbarvni v kislem mediju (pri $\text{pH} < 5,5$).

Fenolno porumenitev lahko preprečimo na naslednje načine [3]:

- izogniti se moramo spravljanju tekstilij v rjav papir ali karton in plastične folije, ki vsebujejo fenolne antioksidante,
- doseči moramo dobro prezračevanje skladišč,
- uporabljati aditive, ki niso na osnovi fenolnih derivatov,
- izogibati se moramo alkalnosti končnih materialov (konfekcijski izdelki).

1.3 Vpliv strojnega olja

Med povzročitelje porumenitve spada tudi strojno olje, ki lahko povzroča madeže na konfekcijskih izdelkih med skladiščenjem. Porumenitev nastopi predvsem na varnostnih šivih konfekcijskega izdelka. Dokazano je, da takšna porumenela mesta vsebujejo 1 % antioksidantov. Ta pojav je najbolj opazen pri šivanju na starejših šivalnih strojih, pri katerih prihaja do večjih izgub olja. Uporabljena strojna olja vsebujejo antioksidante, ki pri skladiščenju na zraku v kratkem času porumenijo. Ponavadi so hibridno rafinirana, zaradi česar so podvržena oksidaciji. Za preprečevanje oksidacije se dodajajo razni antioksidanti [7].

Porumenitve te vrste lahko odstranimo z organskimi topili, kot so npr. perkloretilen, dional in podobni.

2.0 EKSPERIMENTALNI DEL

Osnovni namen raziskave je bila analiza že obstoječih rumenih madežev in zasledovanje možnih vzrokov porumenitve optično beljenih pletenin s simulacijo madežev.

A. IR spektroskopija je uporabna metoda za identifikacijo različnih kemijskih izvlečkov na tekstilnih substratih [8]. Tako smo že obstoječe rumene madeže analizirali s pomočjo IR in UV/VIS spektroskopije.

1. Dele pletenin, kjer so bili rumeni madeži, smo ekstrahirali s perkloretilenom v Soxhlet ekstraktorju. Dobljeni ekstrakt smo nato še destilirali. Destilat smo analizirali IR spektrometrično s pomočjo IR Spektrometra PERKIN ELMER model 1600. Vzorec z destilatом in mazalnim oljem smo prenesli med dve NaCl ploščici.

2. Da bi identificirali morebitni razpad optičnega belila, smo izvedli ekstrakcijo dela pletenine z in brez madeža. Postopek ekstrakcije smo izvedli kot v točki 1., le da smo kot topilo uporabili destilirano vodo. Vodnemu ekstraktu smo s pomočjo UV/VIS spektroskopije izmerili absorbanco na dvožarkovnem spektrometru Perkin Elmer Lambda 2. Določili smo transmisijo oz. absorbanco vzorcev.

B. Pri zasledovanju možnih vzrokov porumenitve smo spremljali:

1. vpliv kemikalij, ki so bile uporabljene pri vzdrževanju tehnološkega procesa (mazalno olje, perkloretilen),
2. vpliv skladiščenja konfekcijskih izdelkov (dnevna svetloba, tema in standardne klimatske razmere pri $20 \text{ }^\circ\text{C}$ in 65 % relativne vlažnosti),
3. vpliv embalaže, v kateri so skladiščeni končni konfekcijski izdelki iz pletiv (polipropilenske vrečke, obarvan papirni karton).

V ta namen smo na pletenino kanili nekaj kapljic mazalnega olja oz. perkloretilena. Tako pripravljene vzorce smo opazovali pod različnimi pogoji, prikazanimi v preglednici 1. Lastnosti analizirane pletenine so podane v preglednici 2, značilnosti uporabljenih kemikalij, katerih vpliv porumenitve smo testirali, pa so podane v preglednici 3.

Preglednica 1: Načrt zasledovanja možnih vzrokov porumenitve

Analiziran vzorec	Pogoji opazovanja		
brez dodatkov	na dnevni svetlobi	v temi	v klimi (pri relativni vlažnosti 65 % in temperaturi 20 °C)
z oljem			
s perkloretilenom			

Preglednica 2: Parametri pletenine

Parameter	
Surovinska sestava	100 % bombaž
Namembnost pletenine	za spodnje perilo
Finost preje	11,25 tex
Št. vrst/cm	15 vrst/cm
Št. stolpcev/cm	10 stolpcev/cm
Masa tkanine	172 g/m ²

Preglednica 3: Značilnosti mazalnega olja in perkloretilena

Ime	Lastnosti	Uporaba
Mazalno olje	bistro prozorno olje, vsebuje rafinirana mineralna olja parafinske osnove, aditive in inhibitorje	mazanje šivalnih strojev
Perkloretilen	organsko topilo, tekočina, stabilen, nagnjen k termični razgradnji	čistilno sredstvo za odstranjevanje oljnih madežev

Za zasledovanje nastanka rumenih madežev smo vzorcem, pripravljenim in obdelanim po načrtu, opisanem v preglednici 1, določili stopnjo beline.

Vsakemu od vzorcev smo določili stopnjo beline s pomočjo CIE barvnometrične formule za določevanje beline:

$$W = Y + 800 (x_n - x) + 1700 (y_n - y) \quad (1)$$

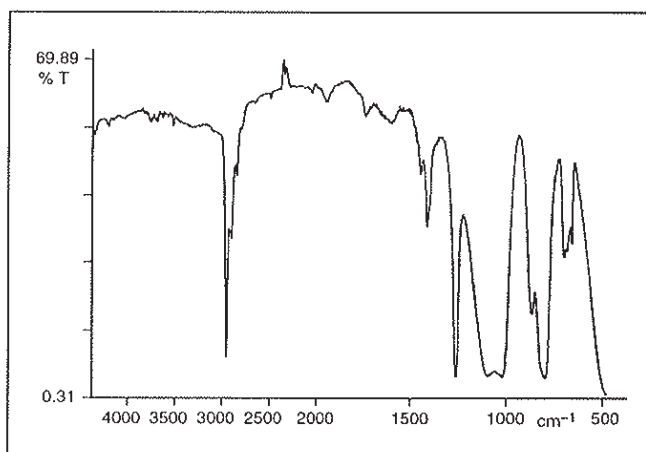
pri čemer je Y barvna vrednost vzorca, x in y deleža barvnih vrednosti ter x_n in y_n deleža barvnih vrednosti popolno motnega telesa glede na standardnega opazovalca po CIE 1931 [9].

Stopnjo beline smo merili na spektrofotometru Dacolor TEXFLESH DC 3881.

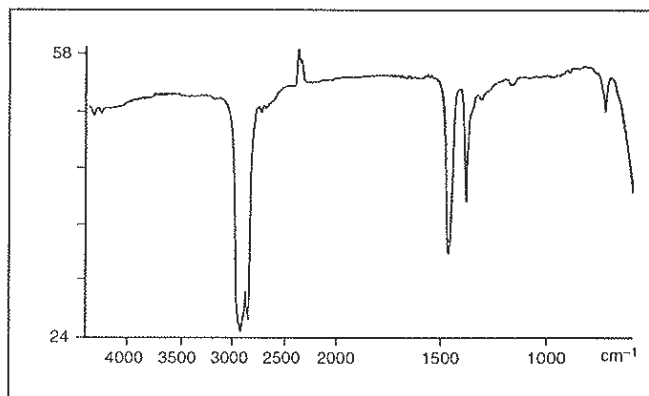
Vzorcem smo merili stopnjo beline sedem mesecev, vsak mesec enkrat.

3.0 REZULTATI IN RAZPRAVA

Če primerjamo spektre na slikah 2 in 3, lahko vidimo, da se vrhovi, ki so karakteristični za C-H funkcionalne skupine, pokrivajo pri frekvencah od 1470 cm⁻¹ do 1370 cm⁻¹. To pomeni, da imata tako destilat rumelega madeža kot mazalno olje prisotne C-H funkcionalne skupine, ki so tipične za maščobe. Iz tega lahko sklepamo, da so prisotne maščobne komponente na delu pletenine, kjer je bil prisoten rumen madež.



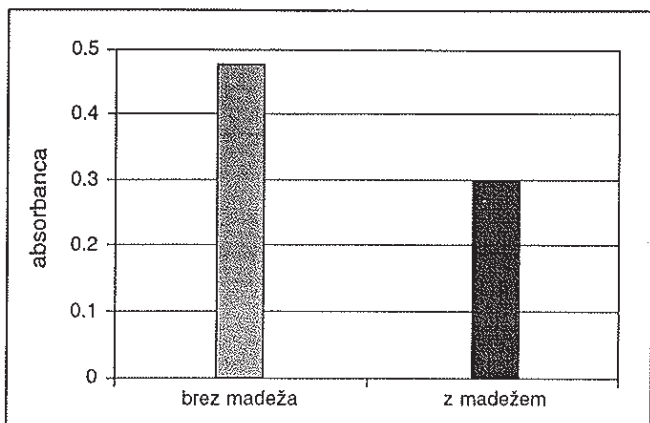
Slika 2: Prikaz IR spektra mazalnega olja OLTEX



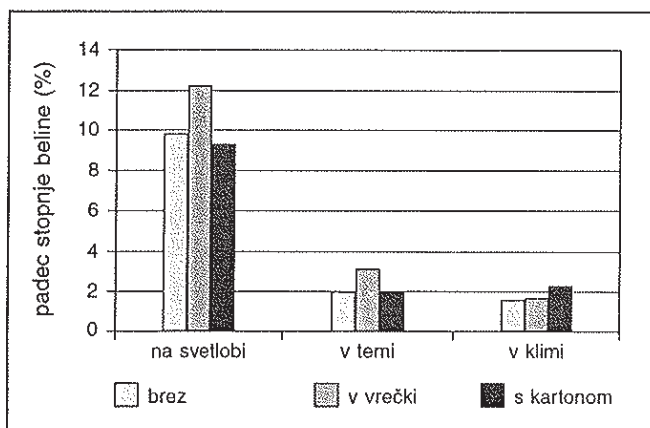
Slika 3: Prikaz IR spektra destilata, pripravljenega iz dela pletenine z madežem

Z merjenjem absorpcije vodnega ekstrakta pletenine z in brez madeža s pomočjo UV/VIS spektroskopije (slika 4) smo ugotovili, da imata vzorca največjo absorpcijo pri valovni dolžini $\lambda_{max} = 271$ nm. Uporabljeno optično belilo je stilbenski derivat, kar nam potrjuje največja absorbanca ekstrakta pri $\lambda = 271$. Iz maksimuma absorbance, ki je na mestih madežev spremenjena, sklepamo na kemijsko spremembo derivata.

Na sliki 5 lahko vidimo, da je največji padec stopnje beline (12,2 %) pri vzorcu, ki je izpostavljen svetlobi in shranjen v vrečki. Možni vzrok za padec stopnje beline je prisotnost antioksidantov, ki jih pogosto uporabljajo kot sredstvo proti staranju umetnih folij, ki se uporabljajo kot embalaža za konfekcijske izdelke. Pri



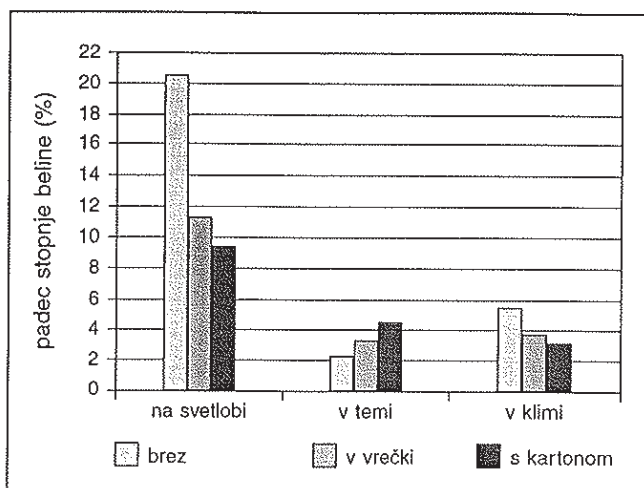
Slika 4: Prikaz absorbance vodnega ekstrakta, pripravljene iz pletenine z in brez madeža pri $\lambda_{max} = 271$ nm



Slika 5: Prikaz padca stopnje beline pletenine, opazovane pod različnimi pogoji

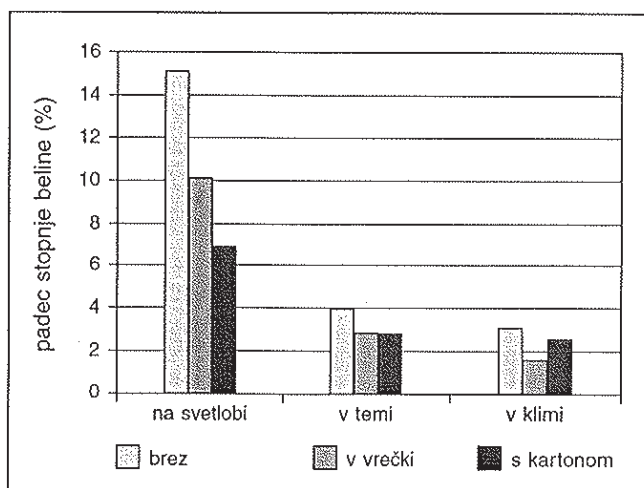
vzorcju, izpostavljenem svetlobi brez dodatkov, znaša padec stopnje beline 9,8 %, pri vzorcju s spremnim kartonom in vrečko pa znaša 9,2 %. V temi in v klimi spravljeni vzorci ne kažejo velikega padca stopnje beline. V temi spravljeni vzorci imajo padec stopnje beline od 2 do 2,5 %, spravljeni v klimi pa od 1,6 do 2,3 %. Iz rezultatov lahko sklepamo, da je optično belilo obstojno pri teh pogojih, medtem ko je njegova obstojnost pri svetlobi slabša in je verjetno prišlo do delnega fotokemijskega razpada.

Na sliki 6 so prikazani padci stopnje beline vzorcev, spravljenih pri različnih pogojih ob dodatku mazalnega olja. Iz rezultatov je razvidno, da stopnja beline zelo pade pri vzorcju, ki je izpostavljen svetlobi in brez dodane vrečke ali kartona (20,5 %). Predvidevamo lahko, da uporabljeno olje ni odporno proti svetlobi in pride do razgradnje le-tega in s tem tudi do zmanjšanja stopnje beline. Pri vzorcjih, ki so spravljeni v temi, vidimo, da je največji padec stopnje beline (4,4 %) pri vzorcju ob dodatku vrečke in reklamnega kartona. Predvidevamo lahko, da na padec stopnje beline vpliva rjavi reklamni karton, ki ima v svoji sestavi prisotna gasila. V klimi ni velikega padca stopnje beline (3,2 – 5,4 %), kar pomeni, da je olje v temi stabilno.



Slika 6: Prikaz padca stopnje beline pletenine, opazovane pod različnimi pogoji ob dodatku olja

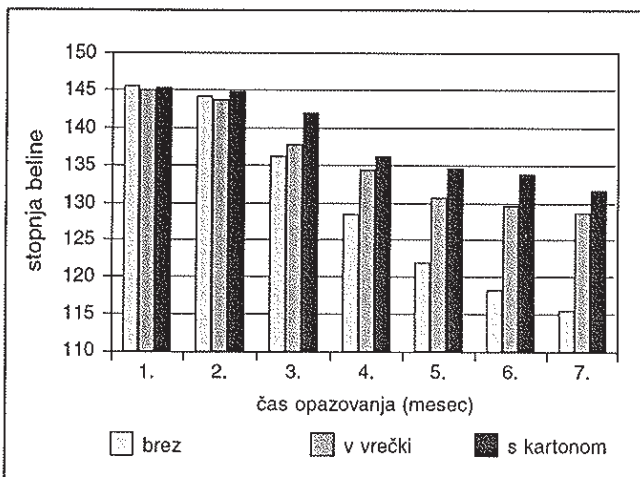
Iz slike 7 lahko vidimo, da kažejo vzorci, ki imajo dodan perkloretilen in so izpostavljeni svetlobi, velik padec stopnje beline. Največji padec stopnje beline (15,1 %) je zaznati pri vzorcju, ki je izpostavljen svetlobi brez dodane embalaže. Iz teh rezultatov lahko sklepamo, da perkloretilen in svetloba skupaj vplivata na padec stopnje beline. Pri vzorcjih, ki so spravljeni v temi, lahko vidimo, da ne kažejo velikega padca stopnje beline. Vrednosti padcev stopnje beline se gibljejo od 2,4 do 4 %. Prav tako ni velik padec stopnje beline pri vzorcjih, spravljenih v klimi. Vrednosti padcev stopnje beline se gibljejo od 1,6 do 3,1 %. Iz teh rezultatov lahko sklepamo, da perkloretilen v temi in v klimi ne vpliva na stopnjo beline.



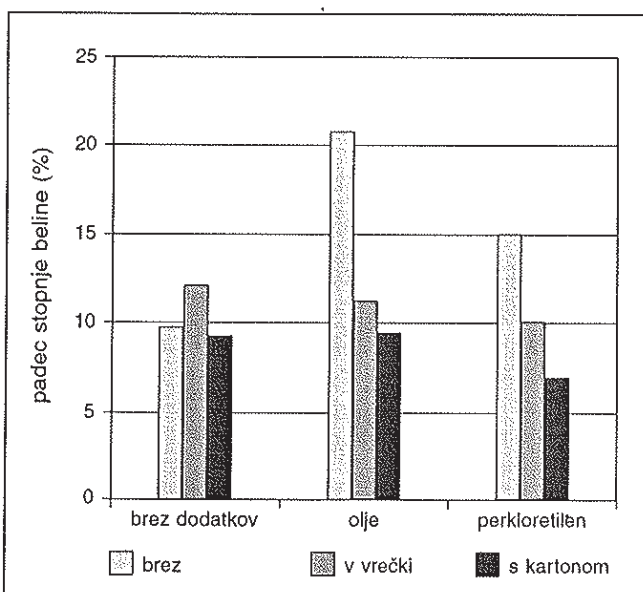
Slika 7: Prikaz padca stopnje beline pletenine, opazovane pod različnimi pogoji ob dodatku perkloretilena

Iz slike 8, kjer je prikazan padec stopnje beline vzorcev, spravljenih na svetlobi ob dodatku olja, je razvidno, da stopnja beline pade najbolj pri vzorcjih, ki so brez dodatkov in neposredno izpostavljeni svetlobi. Vrednost stopnje beline po prvem mesecu je 145,6,

po sedmih mesecih 115,8. Iz rezultatov bi lahko sklepali, da neposreden vpliv svetlobe na vzorec pripomore k hitrejšemu in večjemu razpadu optičnih belil ter na različne načine katalizira negativne vplive opazovanih veličin. Vzorcju, spravljenem v vrečki, stopnja beline pada do petega meseca (145,1 – 130,7), nato pa se padanje stopnje beline stabilizira. Iz teh rezultatov bi lahko sklepali, da imajo vrečke vpliv na nastanek madežev samo do neke meje, potem pa ne delujejo več kot katalizatorji. Iz dobljenih rezultatov pri vzorcih, ki so spravljeni v vrečko z dodatkom spremnega kartona, lahko vidimo, da imajo svetloba, vrečka in karton prav tako vpliv na padanje stopnje beline. Stopnja beline pada (145,4 – 131,7), a manj kot pri vzorcih, ki so brez dodatkov. Iz tega lahko sklepamo, da karton nima prevelikega vpliva na spremembo stopnje beline.



Slika 8: Prikaz padca stopnje beline pletenine, opazovane na svetlobi ob dodatku olja v odvisnosti od časa opazovanja



Slika 9: Prikaz padca stopnje beline pletenine, opazovane na svetlobi z različnimi dodatki

Na sliki 9 lahko vidimo, da je največji padec stopnje beline pri vzorcju z dodanim oljem, ki je maksimalno 20,5 %, medtem ko je pri vzorcju brez dodanih sredstev padec stopnje beline 9,8 %. Iz tega lahko sklepamo, da ima olje zelo velik vpliv na padec stopnje beline.

4.0 SKLEPI

Pri analizi že obstoječih rumenih madežev smo prišli do zaključka, da porumenitve ne povzročajo bakterije pseudomonade, saj rumeni madeži niso bili odstranljivi s pranjem in osvetljevanjem. Rumene madeže je verjetno povzročilo mazalno olje. Absorbanca, ki smo jo določili z UV/VIS spektroskopijo, kaže na kemijske spremembe stilbenskega derivata.

V sedmih mesecih opazovanja sprememb beline nismo uspeli simulirati značilnih rumenih madežev na pletenini, vendar pa prihaja v celotnem obdobju opazovanja do padca stopnje beline.

Največji vpliv na padec stopnje beline imata svetloba in prisotnost mazalnega olja.

Spremni karton ima največji vpliv na padec beline v temi ob dodatku olja.

Perkloretilen nima bistvenega pomena pri zmanjšanju stopnje beline.

Viri:

- [1] ISKRAČ, S. *Določitev vzrokov porumenitve optično beljenih bombažnih pletenin : diplomsko delo*. Maribor, 1998.
- [2] SOLJAČIČ, I. O optičkim bjelilima. *Tekstil*, 1972, let. 21, št. 5, str. 377-399.
- [3] CHONG, CL., CHAN, K. in CHOW, FS. Overcoming yellowing problems with cotton fabrics. *American Dyestuff Reporter*, 1994, vol. 5, p. 18-23.
- [4] Prospekti firme Pfersee Chemie GmbH, Langweid, 1994.
- [5] SCHMIDT, E. Gelbe Flecken auf gelagerten weissen Textilien. *Textilveredlung*, 1982, vol. 17, no. 6, p. 254-257.
- [6] SCHÜRINGS, W. Zusammenhänge zwischen Grundweiss und Aufhelleffekt. *Textilveredlung*, 1994, vol. 29, no. 9, p. 232-237.
- [7] NIEMANN, I. *Vergilbung von Textilien bei der Konfektion*. Frankfurt : Hoechst AG, 1996.
- [8] VONČINA, B. Durable press finishing of cotton with polycarboxylic acid. *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, 1996, vol. 4, no. 1, p. 215-222.
- [9] JELER, S. in STANA, K. Numerično vrednotenje beline. *Tekstilec*, 1989, let. 32, št. 6, str. 198-202.