

tekstilec

1-3/2007 • vol. 50 • 1-78

ISSN 0351-3386

UDK 677 + 687 (05)



tekstilec

ISSN 0351-3386

VOLUME 50 • NUMBER 1-3 • 2007 • UDK 677 + 687 (05)

IZVLEČKI/abstracts

1 Izvlečki • Abstracts

ČLANKI/papers

3 Uporaba ATR IR spektroskopije pri preučevanju strukturnih sprememb celuloznih vlaken • Izvirni znanstveni članek
The use of ATR IR spectroscopy in the study of structural changes of the cellulose fibres • Original Scientific Paper
Brigita Tomšič, Barbara Simončič, Jelica Vince, Boris Orel, Aljaž Vilčnik, Mojca Fir, Angela Šurca Vuk, Vasko Jovanovski

16 Pektinaze kot sredstvo za bioizkuhanje • Pregledni znanstveni članek
Pectinases as agents for bioscouring • Review
Polonca Preša and Petra Forte Tavčer

35 Vpliv strukture neionskega tenzida na interakcije tenzid-tenzid • Izvirni znanstveni članek
Influence of the nonionic surfactant structure on surfactant-surfactant interactions • Original Scientific Paper
Mateja Kert, Barbara Simončič

STROKOVNI DELI/
technical notes

50 Simpozij podjetja BEZEMA
Novosti na področju tekstilnega plemenitjenja
• Tehnološke novosti

54 Gospodarska gibanja v slovenski tekstilni in oblačilni industriji v 2006 • Aktualno doma

59 Svetovna proizvodnja vlaken v letu 2006: raznolika
• Aktualno v svetu

64 Oblikovanje in spremembe cen bombaža na svetovnem trgu
• Aktualno v svetu

67 Diplomaska, magistrska in doktorska dela • Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za tekstilstvo • Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo, Oddelek za tekstilne materiale in oblikovanje

68 Družinske vezi – Globalna moda lokalna tradicija • Oblikovanje

70 Teden tekstilnih modnih tendenc v Milanu • Oblikovanje

tekstilec

Ustanovitelj / Founded by

Zveza inženirjev in tehnikov tekstilcev Slovenije/
Association of Slovene Textile Engineers and Technicians
Gospodarska zbornica Slovenije – Združenje za tekstilno,
oblačilno in usnjarsko predelovalno industrijo/
*Chamber of Commerce and Industry of Slovenia - Textiles,
Clothing and Leather Processing Association*

Urejanje, izdajanje in sofinanciranje/

Editing, publishing and financially supported by

- Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta,
Oddelek za tekstilstvo/*University of Ljubljana,
Faculty of Natural Sciences and Engineering, Department of Textiles*
- Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo/
University of Maribor, Faculty for Mechanical Engineering
- Industrijski razvojni center slovenske predilne industrije/
Industrial development centre of Slovene spinning industry

Revija Tekstilec izhaja štirikrat letno v 800
izvodih/*Journal Tekstilec appears quarterly
in 800 copies*

Revija je pri Ministrstvu za kulturo vpisana
v razvid medijev pod številko 583.
Letna naročnina za člane Društev
inženirjev in tehnikov tekstilcev
je vključena v članarino.

Letna naročnina

za posameznike je 38 €
za študente 22 €
za mala podjetja 87 €
za velika podjetja 185 €
za tujino 110 €

Cena posamezne številke je 10 €

Revijo sofinancira/*Journal is financially supported by*

Javna agencija za raziskovalno dejavnost Republike Slovenije/
Slovenian Research Agency

Izdajatelj/*Publisher*

Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek
za tekstilstvo / *University of Ljubljana, Faculty of Natural
Sciences and Engineering, Department of Textiles*

Naslov uredništva/*Editorial Office Address*

Uredništvo Tekstilec, Snežniška 5, p.p. 312, SI-1000 Ljubljana
Tel./Tel.: + 386 1 200 32 00, +386 1 252 44 17
Faks/Fax: + 386 1 200 32 70
E-pošta/*E-mail*: tekstilec@ntf.uni-lj.si
Spletni naslov/*Internet page*: <http://www.ntf.uni-lj.si/ot/>

Na podlagi Zakona o davku na dodano
vrednost sodi revija Tekstilec med
proizvode, od katerih se obračunava
DDV po stopnji 8,5 %.

Lektor za slovenščino: Milojka Mansoor, za angleščino: AJE

Oblikovanje/*Design* • Obdelava fotografij/*Photo Retouch* Tanja Medved

Prelom in priprava za tisk/*DTP* Barbara Blaznik

Tisk/*Printed by* Littera Picta d.o.o.

Transakcijski račun 01100-6030708186
Bank Account No. SI56 01100-6030708186

Nova Ljubljanska banka d.d.,
Trg Republike 2, SI-1000 Ljubljana,
Slovenija, SWIFT Code: LJBA SI 2X.

Copyright © 2007 by Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška
fakulteta, Oddelek za tekstilstvo

Noben del revije se ne sme reproducirati brez predhodnega pisnega
dovoljenja izdajatelja/*No part of this publication may be reproduced
without the prior written permission of the publisher.*

Časopisni svet/Publishing Council

Martin Kopač, Jože Smole GZS – ZTOUPI

Zoran Stjepanovič *predsednik/president*,

Marta Slokar ZITTS

Barbara Simončič, Franci Sluga UL-NTE, OT

Karin Stana Kleinschek,

Alenka Majcen Le Marechal UM-FS, OTMO

Miha Ješe, Mojca Šubic IRSPIN

Glavna in odgovorna urednica/ Editor-in-chief

Diana Gregor Svetec

Namestnica glavne in odgovorne urednice/Assistant Editor

Majda Sfiligoj Smole

Izvršna urednica/Executive Editor

Anica Levin

Uredništvo/Editorial board

Franci Debelak

Veronika Vrhunc

IRSPIN

Vili Bukošek

Petra Forte Tavčer

Marija Jenko

Momir Nikolić

Almira Sadar

Univerza v Ljubljani, Slovenija/
University of Ljubljana, Slovenia

Darinka Fakin

Jelka Geršak

Tanja Kreže

Zoran Stjepanovič

Univerza v Mariboru, Slovenija/
University of Maribor, Slovenia

Paul Kiekens

Univerza v Gentu, Belgija/
University of Ghent, Belgium

Andrew F. Richards

Univerza v Boltonu, Velika Britanija/
The University of Bolton, United Kingdom

Hartmut Rodel

Tehniška univerza v Dresdnu, Nemčija/
Technical University of Dresden, Germany

Ivo Soljačić

Univerza v Zagrebu, Hrvaška/
University of Zagreb, Croatia

tekstilec glasilo slovenskih tekstilcev, podaja temeljne in aplikativne znanstvene informacije v fizikalni, kemijski in tehnološki znanosti vezani na tekstilno tehnologijo. V reviji so objavljeni znanstveni in strokovni članki, ki se nanašajo na vlakna in preiskave, kemijsko in mehansko tekstilno tehnologijo, tehnične tekstilije in njihovo uporabo, kot tudi druga področja vezana na tekstilno tehnologijo in oblikovanje, tekstilno in oblačilno industrijo (razvoj, uporaba, izdelava in predelava kemijskih in naravnih vlaken, prej in ploskih tekstilij, oblikovanje, trženje, ekologija, ergonomika, nega tekstilij, izobraževanje v tekstilstvu itd.). Od leta 2007 je revija razdeljena na dva dela, dvojezični (slovensko/angleški) del, kjer so objavljeni članki s področja znanosti in razvoja; znanstveni članki (izvirni in pregledni), kratka obvestila in strokovni članki. Drugi del, napisan samo v slovenščini, vsebuje prispevke o novostih s področja tekstilne tehnologije iz Slovenije in sveta, informacije o negi tekstilij in ekologiji, kratka obvestila vezana na slovensko in svetovno tekstilno in oblačilno industrijo ter prispevke s področja oblikovanja tekstilij in oblačil.

tekstilec *the magazine of Slovene textile professionals gives fundamental and applied scientific information in the physical, chemical and engineering sciences related to the textile industry. Its professional and research articles refer to fibers and testing, chemical and mechanical textile technology, technical textiles and their application, as well as to other fields associated with textile technology and design, textile and clothing industry e.g. development, application and manufacture of natural and man-made fibers, yarns and fabrics, design, marketing ecology, ergonomics, education in textile sector, cleaning of textiles, etc. From 2007 the journal is divided in two parts, a two language part (Slovene English part), where scientific contributions are published; i.e. research articles (original scientific and review), short communications and technical articles. In the second part written in Slovene language the short articles about the textile-technology, novelties from Slovenia and the world, the information of dry cleaning and washing technology from the viewpoint of textile materials and ecology, short information's about the Slovene textile and clothing industry and from the world as well as the articles on textile design are published.*

Dosegljivo na svetovnem spletu/Available online at
www.tekstilec.itt-drustvo.si

Izvillečki tekstilca so pisno objavljeni v/
Abstracted and Indexed in

Chemical Abstracts

World Textile Abstracts

EBSCO

Ulrich's International Periodicals Directory

COMPENDEX

Titus Literaturschau

TOGA Textiltechnik

Spoštovane bralke in bralci revije Tekstilec!

Zveza inženirjev in tehnikov tekstilcev Slovenije (ZITTS) in Združenje za tekstilno, oblačilno in usnjarsko predelovalno industrijo Slovenije pri Gospodarski zbornici Slovenije (GZS-ZTOUPI) sta decembra 1986 ustanovila revijo Tekstilec, glasilo slovenskih tekstilcev, ki nepretrgoma izhaja že od leta 1957. Izdajanje revije je bilo od leta 1982, vse do konca leta 2006, pod okriljem Društva inženirjev in tehnikov tekstilcev Ljubljana. Koncem leta 2006, so Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za tekstilstvo (UL, NTF-OT), Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo (UM, FS) in Industrijski razvojni center slovenske predilne industrije (IRSPIN) izrazile interes, da podprejo izhajanje revije, v smislu urejanja, izdajanja in financiranja. Medsebojni dogovor o urejanju in izdajanju revije Tekstilec je bil sklenjen decembra 2006 in sprejet ter potrjen na konstitutivni seji Časopisnega sveta revije Tekstilec, dne 24. januarja 2007. S tem dogovorom je bilo tudi določeno, da v prvem štiriletnem obdobju, od 1. januarja 2007, urejanje in izdajanje revije prevzame Oddelek za tekstilstvo Naravoslovnotehniške fakultete Univerze v Ljubljani. Za zagotavljanje vpliva skupin javnosti na programsko zasnovano in uredniško politiko revije Tekstilec je bil ustanovljen Časopisni svet. Časopisni svet ima deset članov, po dva predstavnika iz vsakega ustanovitelja oziroma izdajatelja. V vsakem mandatnem obdobju se menja predsednik Časopisnega sveta revije Tekstilec, ki se ga izvoli izmed treh podpisnic dogovora: ZITTS, GZS-ZTOUPI, IRSPIN. V prvem mandatnem obdobju je predsednik Časopisnega sveta postal predstavnik ZITTS, dr. Zoran Stjepanovič. Za urejanje revije je Časopisni svet imenoval šestnajstčlanski Uredniški odbor. Glavni in odgovorni urednik, njegov namestnik in izvršni urednik so člani Uredniškega odbora po položaju, ostalih trinajst članov pa so domači in tuji strokovnjaki, ki sodelujejo pri urejanju revije, pomagajo uredništvu pri načrtovanju vsebine posameznih izdaj, tematskih prilogah in presoji prispelih člankov za objavo. Revija Tekstilec ima Uredništvo, ki ga sestavljajo glavni in odgovorni urednik, namestnik glavnega urednika in izvršni urednik. Na predlog izdajatelja in Univerze v Mariboru, Fakultete za strojništvo je Časopisni svet, v prvem štiriletnem mandatnem obdobju, za glavno in odgovorno urednico imenoval dr. Diano Gregor Svetec, za namestnico glavne in odgovorne urednice pa dr. Majdo Sfligoj Smole. Gospa Anica Levin je postala izvršna urednica revije Tekstilec.

Izdajatelj bo ohranil temeljno vsebinsko zasnovano revije Tekstilec, ki so jo opredelili podpisniki dogovora, s tem pa tudi cilje programske zasnove, ki so: informiranje domače in svetovne strokovne javnosti o razvojno raziskovalnem delu domačih ra-

Letnik 2007 bo prinesel določene spremembe, tako v zasnovi kot oblikovanju. Revija bo v svojem prvem, znanstveno-raziskovalnem delu postala dvojezična, slovensko-angleška, z željo dvigniti nivo revije še na višjo raven, jo narediti bolj mednarodno prepoznavno, pritegniti tuje znanstvenike za objavo svojega dela v reviji Tekstilec in s tem omogočiti prenos znanstvenih idej in dosežkov domači strokovni javnosti.

Izvirni znanstveni članek *Original Scientific Paper*

Brigita Tomšič¹, Barbara Simončič¹, Jelica Vince², Boris Oreš², Aljaž Vilčnik², Mojca Fir², Angela Šurca Vuk², Vasko Jovanovski²

¹ Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za tekstilstvo, Snežniška 5, 1000 Ljubljana, Slovenija/*University of Ljubljana, Faculty of Natural Sciences and Engineering, Department of Textiles, Snežniška 5, SI-1000 Ljubljana, Slovenia*

² Narodni kemijski inštitut, Hajdrihova 19, 1000 Ljubljana, Slovenija/*National Institute of Chemistry, Hajdrihova 19, SI-1000 Ljubljana, Slovenia*

Uporaba ATR IR spektroskopije pri preučevanju strukturnih sprememb celulozних vlaken

The use of ATR IR spectroscopy in the study of structural changes of the cellulose fibres

Namen raziskave je bil preučiti uporabnost ATR IR spektroskopije pri študiju strukturnih sprememb celulozних vlaken. Izbrali smo dva primera preoblikovanja, in sicer sol-gel postopek kemijske apreture vlaken z novim sredstvom na podlagi silana ter proces biorazgradnje vlaken pod vplivom mikroorganizmov. Analiza spektrov je pokazala, da se lahko z ATR IR spektroskopijo podrobno določijo kemijske lastnosti nanokompozitne aperturne prevleke kljub njeni izredno majhni debelini (< 100nm), prav tako pa se razkrijejo strukturne spremembe nanokompozitne prevleke oplemenitenih vlaken po večkratnem pranju. ATR IR spektroskopija je prav tako primerna za spremljanje biorazgradnje celulozних vlaken, pri čemer smo določili spremembe v kristalnosti oziroma amorfности vlaken v odvisnosti od časa biorazgradnje, hidrolitične in oksidacijske poškodbe celuloze ter stopnjo rasti mikroorganizmov na vlaknih.

Ključne besede: celuloza, ATR IR spektroskopija, kemijska apertura, sol-gel tehnologija, biorazgradnja.

In the present study the application of an ATR IR spectroscopic technique on the structural changes of the cellulose fibres was studied. Two examples of the cellulose modification were studied, i.e. the finishing of cotton fibres with a novel silane precursor and the biodegradation of cotton fibres with microorganisms. It was demonstrated that the analysis of the ATR IR spectra is an appropriate method for determining the chemical properties of the thin (< 100 nm) nanocomposite film, as well as for determining its structural changes after repeated washing of finished fibres. We also showed that the ATR IR spectroscopy is appropriate for investigating the biodegradation study of cellulose fibres, as interred from the changes of crystallinity and amorphous regions of the fibres, hydrolytic and oxidative degradation of the cellulose, as well as microbial growth on the fibres.

Key words: cellulose, ATR IR spectroscopy, chemical finishing, sol-gel technology, biodegradation.

Pregledni znanstveni članek *Review*

Polonca Preša, Petra Forte Tavčer

Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za tekstilstvo, Snežniška 5, 1000 Ljubljana, Slovenija/*University of Ljubljana, Faculty of Natural Sciences and Engineering, Department of Textiles, Snežniška 5, SI-1000 Ljubljana, Slovenia*

Pektinaze kot sredstvo za bioizkuhanje *Pectinases as agents for bioscouring*

Encimi pektinaze v tekstilni industriji pridobivajo čedalje večji pomen. Uporablja se jih kot sredstvo za izkuhanje bombaža, obdelava se imenuje bioizkuhanje. Tako je že tudi na industrijski ravni razvitih več postopkov izkuhanja, ki pa v praksi še niso povsem zaživel. Obdelava poteka pri razmeroma nizki temperaturi v šibko kislem ali alkalnem mediju, kar je odvisno od vrste pektinaz. Pektinaze razcepijo pektin v vrhnji plasti bombažnih vlaken na manjše vodotopne molekule. Zaradi specifičnega delovanja pektinaz ne pride do poškodb celulozne verige. Z razgradnjo pektina se lažje odstranijo tudi ostale necelulozne snovi iz bombažnega vlakna. Vpojnost je zadostna za sledeče postopke obdelav. Odpadne vode niso obremenjene s škodljivimi kemikalijami.

Ključne besede: encimi, pektinaze, izkuhanje, celulozna vlakna.

The enzymes pectinases are gaining in importance in the textile industry. They are being used as an agent in scouring of cotton, such treatment of textile is called bioscouring. Several processes of scouring have been developed on industry level, however their use has not yet come to practical use. The treatment is carried out at considerably low temperatures in a weak acid or in alkaline medium, depending on the sort of pectinases. The pectinases decompose the pectin in the upper layer of cotton fibres to smaller water soluble molecules. Due to a specific activity of the pectinases, damages do not occur in the cellulose chains. Moreover, other non-cellulosic substances are easily removed from the cotton fibres by degradation of pectin. The absorption is sufficient for the following procedures of treatment. Waste waters are not charged with harmful chemicals.

Key words: enzymes, pectinases, scouring, cellulose fibres.

Izvirni znanstveni članek *Original Scientific Paper*

Mateja Kert, Barbara Simončič

Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za tekstilstvo, Snežniška 5, 1000 Ljubljana, Slovenija/University of Ljubljana, Faculty of Natural Sciences and Engineering, Department of Textiles, Snežniška 5, SI-1000 Ljubljana, Slovenia

Vpliv strukture neionskega tenzida na interakcije tenzid-tenzid

Influence of the nonionic surfactant structure on surfactant-surfactant interactions

V prispevku je predstavljen vpliv strukture neionskega tenzida na interakcije med kationskim tenzidom in micelom neionskega tenzida v vodni raztopini pri temperaturi 25 °C. V raziskavo so vključeni kationski tenzid dodeciltrimetilamonijev bromid (DTA) in sedem neionskih tenzidov različnih struktur, in sicer Brij 30 (BR30), Brij 35 (BR35), Brij 56 (BR56), Brij 58 (BR58), Brij 700 (BR700), Triton X-100 (TX100) in Tween 20 (TW20). Interakcije so preučevane s potenciometrično metodo z uporabo ionoselektivne membranske elektrode, občutljive na proste katione tenzida DTA. Določeni sta ravnotežna konstanta, κ_1 , in sprememba standardne proste energije, ΔG_1° , nastanka kompleksa tenzid-tenzid. Izsledki raziskave kažejo, da je jakost vezanja kationa tenzida DTA v micel neionskega tenzida odvisna od velikosti in oblike hidrofilne kot tudi hidrofobne skupine neionskega tenzida. Neionski tenzid s krajšo hidrofilno polioksietilensko skupino tvori šibkejše interakcije s kationom tenzida DTA kot neionski tenzid z daljšo hidrofilno skupino pri enaki dolžini hidrofobne verige. Prav tako tvori neionski tenzid z daljšo hidrofobno verigo močnejše interakcije s kationom tenzida DTA kot neionski tenzid s krajšo hidrofobno verigo pri enaki velikosti hidrofilne skupine. Razvejanje hidrofobne ali hidrofilne skupine neionskega tenzida zmanjša jakost medmolekulskih interakcij. Iz tega sledi, da so za vključitev kationa DTA v micel neionskega tenzida pomembne tako elektrostatske interakcije, ki potečejo med kvarternim dušikovim atomom tenzida DTA in polioksietilensko skupino neionskega tenzida, kot tudi hidrofobne interakcije med ogljikovodikovima verigama obeh tenzidov.

Ključne besede: kationski tenzid, neionski tenzid, medmolekulske interakcije, jakost interakcij, vpliv strukture, termodinamika, potenciometrija.

This paper presents the influence of the structure of nonionic surfactant on interactions between a cationic surfactant and the micelle of a nonionic surfactant in aqueous solution at 25 °C. Cationic surfactant dodecyltrimethylammonium bromide (DTA) and seven nonionic surfactants of different structure--Brij 30 (BR30), Brij 35 (BR35), Brij 56 (BR56), Brij 58 (BR58), Brij 700 (BR700), Triton X-100 (TX100) and Tween 20 (TW20)--were used in this research. Interactions have been studied by means of potentiom-

etry, based on the use of ion-selective membrane electrode sensitive to free DTA surfactant cations. The equilibrium constant, κ_1 , and the standard free energy change, ΔG_1° , for surfactant-surfactant complex formation, were determined. The results show that the strength of binding of DTA surfactant cations into the micelle of nonionic surfactant is dependent upon the length and shape of both hydrophilic and hydrophobic groups of the nonionic surfactant. A nonionic surfactant with shorter hydrophilic polyoxyethylene group forms weaker interactions with a DTA surfactant cation than a nonionic surfactant with a longer hydrophilic group, with the length of their hydrophobic groups being equivalent. A nonionic surfactant with a longer hydrophobic chain also forms stronger interactions with a DTA surfactant cation than a nonionic surfactant with a shorter hydrophilic chain, assuming the magnitude of their hydrophilic groups is the same. Branching of both the hydrophilic and hydrophobic group of a nonionic surfactant reduces the strength of intermolecular interactions. It can thus be concluded that the electrostatic interactions occurring between a quaternary ammonium atom of a DTA surfactant and polyoxyethylene group of a nonionic surfactant as well as the hydrophobic interactions occurring among hydrocarbonium chains of both surfactants are important for incorporation of DTA cations into the micelle of a nonionic surfactant.

Key words: cationic surfactant, nonionic surfactant, intermolecular interactions, strength of interactions, the influence of the structure, thermodynamics, potentiometry.

Brigita Tomšič¹, Barbara Simončič¹, Jelica Vince²,
Boris Orel², Aljaž Vilčnik², Mojca Fir², Angela Šurca Vuk²,
Vasko Jovanovski²

¹Oddelek za tekstilstvo, Naravoslovnotehniška
fakulteta, Univerza v Ljubljani

²Kemijski inštitut

The use of ATR IR spectroscopy in the study of structural changes of the cellulose fibres

Original Scientific Paper

Received January 2007 • Accepted March 2007

Abstract

In the present study the application of an ATR IR spectroscopic technique on the structural changes of the cellulose fibres was studied. Two examples of the cellulose modification were studied, i.e. the finishing of cotton fibres with a novel silane precursor and the biodegradation of cotton fibres with microorganisms. It was demonstrated that the analysis of the ATR IR spectra is an appropriate method for determining the chemical properties of the thin (< 100 nm) nanocomposite film, as well as for determining its structural changes after repeated washing of finished fibres. We also showed that the ATR IR spectroscopy is appropriate for investigating the biodegradation study of cellulose fibres, as interred from the changes of crystallinity and amorphous regions of the fibres, hydrolytic and oxidative degradation of the cellulose, as well as microbial growth on the fibres.

Key words: cellulose, ATR IR spectroscopy, chemical finishing, sol-gel technology, biodegradation.

Vodilni avtor/Corresponding Author:

dr. Barbara Simončič

tel.: +386 1 200 32 31

e-mail: barbara.simoncic@ntf.uni-lj.si

dr. Boris Orel

tel.: +386 1 476 02 76

e-mail: boris.orel@ki.si

Uporaba ATR IR spektroskopije pri proučevanju strukturnih sprememb celuloznih vlaken

Izvirni znanstveni članek

Poslano januar 2007 • Sprejeto marec 2007

Izvleček

Namen raziskave je bil proučiti uporabnost ATR IR spektroskopije pri študiju strukturnih sprememb celuloznih vlaken. Izbrali smo dva primera preoblikovanja, in sicer postopek sol-gel kemijske apreture vlaken z novim sredstvom na podlagi silana ter proces biorazgradnje vlaken pod vplivom mikroorganizmov. Analiza spektrov je pokazala, da se lahko z ATR IR spektroskopijo podrobno določijo kemijske lastnosti nanokompozitne apreturne prevleke kljub njeni izredno majhni debelini (< 100 nm), prav tako pa se razkrijejo strukturne spremembe nanokompozitne prevleke oplemenitenih vlaken po večkratnem pranju. ATR IR spektroskopija je prav tako primerna za spremljanje biorazgradnje celuloznih vlaken, pri čemer smo določili spremembe v kristalnosti oziroma amorfnosti vlaken v odvisnosti od časa biorazgradnje, hidrolitične in oksidacijske poškodbe celuloze in stopnjo rasti mikroorganizmov na vlaknih.

Ključne besede: celuloza, ATR IR spektroskopija, kemijska apretura, sol-gel tehnologija, biorazgradnja.

1 Uvod

Infrardeča (IR) spektroskopija je ena najpomembnejših in hkrati najpogosteje uporabljenih analitskih metod, s katero lahko razložimo kemijsko strukturo snovi in določimo njene funkcionalne skupine. Med različnimi IR tehnikami je za študij ploskovnih tekstilij posebno primerna metoda z oslabljenim odbojem (ATR IR). Slednja omogoča zaradi tesnega stika med preiskovanim substratom, kot so ploskovne tekstilije in ATR kristalom (diamant ali ger-

1 Introduction

Infrared (IR) spectroscopy is one of the most important and the most frequently used analytical technique, which enables interpretation of the chemical structure of the substance and the determination of its functional groups. Among different IR methods the method of attenuated total reflection (ATR IR), which enables recording of the spectra with high intensity, due to the tight contact between the studied textile and ATR crystal (diamond or germanium), has proven to be the most appropriate method for the study of textiles. When sufficient pressure of textile fibres against an ATR crystal is provided, the fibres flatten and the contact surface between fibres and the ATR crystal increases. The penetration distance of the IR rays, which amounts to a few μm , additionally provides the spectra with high intensity. In this case the IR rays not only decline from the surface of the fibres, but penetrate through the fibres, which additionally strengthen the signal.

Cellulose is a polysaccharide, composed from β -D glucose units. Its properties are most often studied by IR spectroscopy, which helps to determine the degree of crystallinity, the purity of the polymer or the presence of different impurities, as well as structural changes which occur by modification. The process of fibre modification represents an important research field in the textile chemistry. Cellulose fibres can be modified in different ways, chemical pre-treatment, final finishing and biodegradation of cellulose polymer being the important ones.

At the final finishing process the cellulose fibres are coated with a chemical finishing agent, which essentially changes the surface properties of the fibres, providing improved qualities. Multifunctionality and wash fastness of the finish can be achieved by the use of comonomers, which under suitable conditions, form a polymer film on the surface of the fibres. This is enabled by sol-gel technology, which is already used in the most contemporary processes of final finishing in textiles. In this case alkylalkoxysilane ($\text{R-Si}(\text{OEt})_3$) are used, where the structure of the group R provides the properties of water resistance, soil resistance, microbial inhibition. Alkylalkoxysilanes, which are brought

manij), snemanje spektrov z visoko intenziteto. Zaradi zadostnega pritiska na tekstilna vlakna ob ATR kristal se vlakna sploščijo in poveča se stična površina med ATR kristalom in preiskovanim substratom. Spektre z visoko intenziteto dodatno zagotavlja tudi prodorna globina IR žarkov, ki znaša nekaj μm . V tem primeru se IR žarki ne odbijejo samo od površine vlaken, temveč prodrejo skozi vlakno, kar še dodatno ojača signal [1].

Celuloza je polisaharid, sestavljen iz β -D glukozičnih enot, katerega lastnosti največkrat proučujemo z IR spektroskopijo. Z njo lahko določimo stopnjo kristalnosti, čistost polimera oziroma prisotnost različnih nečistoč, kot tudi strukturne spremembe pri njeni modifikaciji. V tekstilni kemiji so procesi modifikacije vlaken pomembno raziskovalno področje. Celulozna vlakna lahko modificiramo na različne načine, med katerimi so pomembni postopki kemijske predobdelave, končne apreture ter biorazgradnje celuloznega polimera.

Pri postopkih končne apreture na celulozna vlakna naneseemo kemijska apreturna sredstva, s katerimi bistveno vplivamo na spremembo lastnosti površine vlaken ter jim damo zelene funkcionalne lastnosti. Večfunkcionalnost in pralno obstojnost apreture lahko dosežemo z uporabo komonomerov, ki pri ustreznih pogojih na površini vlaken oblikujejo polimerni film. To omogoča tehnologija sol-gel, ki se v tekstilstvu že uporablja pri najsodobnejših postopkih končne apreture. V ta namen uporabimo alkilalkoksisilane ($\text{R-Si}(\text{OEt})_3$), pri katerih struktura skupine R pogojuje lastnosti, kot so vodoodbojnost, oljeodbojnost, protimikrobnost. Alkoksisilani, ki se na vlakna nanesejo iz raztopine (sola), se v fazi kondenzacije pri ustreznih pogojih zamrežijo v polisiloksane, ki na površini vlaken tvorijo organsko-anorgansko hibridno nanokompozitno strukturo. Tako oblikovan polimerni film ima debelino le nekaj 10 nm. Nanodelci sola se odlikujejo po odlični adheziji na celulozna vlakna, ki se pri termični obdelavi še dodatno poveča [2].

Pomemben proces, pri katerem pride do strukturnih sprememb v celuloznih vlaknih, je biorazgradnja, ki poteka pod vplivom mikroorganizmov. Medtem ko bakterije razgrajujejo celulozna vlakna s površine proti njihovi notranosti, pa se njihova razgradnja pod vplivom gliv začne pri razpoki povrhnjice ali na mestih, kjer je vlakno odrezano. Tako lahko spore gliv dosežejo lumen, od koder poteka njihovo nadaljnje razmnoževanje iz notranosti vlakna v zunanje plasti [3]. Med biorazgradnjo mikroorganizmi sproščajo encime, ki preko reakcij hidrolize in oksidacije povzročijo razpad celuloze do nižjih oligosaharidov, celobioze in glukoze. Delovanje encimov je zelo specifično in strogo definirano. Tako endoglukanaza naključno napade in hidrolizira $1 \rightarrow 4$ β glukozično vez, pri čemer nastanejo celo-oligosaharidi. Delovanje endoglukanaze je omejeno predvsem na amorfni del celuloze. Celobiohidrolaza cepi disaharidne ostanke (celobioze) z nereducirajočih koncev celuloznega substrata. V nasprotju z endoglukanazo deluje tako na amorfno kot tudi na kristalino celulozo. Zadnji korak pri razgradnji celuloze je hidroliza celobioze, celotrioze in nižjih oligosaharidov do glu-

to the fabric from the soil, form a polysiloxane network in the condensation process by forming an organic-inorganic hybrid nanocomposite structure on the surface of the fibres. The film formed in this way has a thickness of about 10 nm only. Nanoparticles of the soil are distinguished for excellent adhesion on cellulose fibres, which additionally increases during thermal treatment.

Biodegradation is an important process which leads to structural changes of the cellulose fibres, due to the influence of microorganisms. Although bacteria degrade cellulose fibres from the surface towards the inner parts of the fibres, degradation of fibres by fungi proceeds from the cracks on the surface of the fibres or from the cut-off ends of the fibres. In these ways spores of the fungi reach the lumen, from which its further multiplication proceeds, that is from the inner towards the outer layer of fibres. In the biodegradation process microorganisms secrete enzymes which cause the decomposition of cellulose to lower oligosaccharides, cellobiose and glucose through the reactions of hydrolysis and oxidation. The mode of action of enzymes is very specific and strictly defined. That is, endoglucanases randomly attack and hydrolyse the 1→4 β glucosidic bond to produce cello-oligosaccharides. The activity of endoglucanases is confined to amorphous regions of cellulose only. Cellobiohydrolases release disaccharides remains (cellobiose) from the nonreducing ends of a cellulose substrate. Unlike endoglucanases, cellobiohydrolases act on amorphous as well as on crystalline cellulose. The last step in the biodegradation of cellulose is hydrolysis of cellobiose, cellotriose and lower oligosaccharides to glucose, which is determined by the action of β-glucosidases. Considering this, the consequences of the biodegradation of cellulose fibres are therefore important changes in the structure of polysaccharide.

koze, kar je pogojeno z delovanjem β-glukozidaze [4]. Glede na to ima biorazgradnja celuloznih vlaken za posledico pomembne spremembe v strukturi polisaharida.

Namen raziskave je bil proučiti uporabo ATR IR spektroskopije za določitev strukturnih sprememb celuloznih vlaken pri njihovi končni apreturi, kot tudi pri biorazgradnji. Pri tem smo predpostavili, da lahko s podrobno spektrofotometrično analizo opišemo lastnosti nanokompozitnega apreturnega filma, in to kljub njegovi majhni debelini, spremembo kemijskih lastnosti oplemenitenih vlaken, kot tudi časovno odvisnost stopnje razgradnje celuloznega polimera pod vplivom mikroorganizmov.

2 Eksperimentalni del

2.1 Podatki o tkanini

V raziskavi smo uporabili tkanino iz 100-odstotnega bombaža v vezavi platno s ploščinsko maso 162 g/m² ter gostoto osnove 30 niti/cm in gostoto votka 24 niti/cm. Tkanina je bila pred tem beljena in mercerizirana.

2.2 Aplikacija alkoksilana na bombažno tkanino

Med alkoksilani smo uporabili polidimetilsiloksan sečnino (PDMSU) [5] s kemijsko strukturo, prikazano na sliki 1. Pripravili smo 50-odstotno raztopino PDMSU v etanolu, kateri smo dodali 0,1 M HCl, tako da je lahko stekla hidroliza PDMSU. Molarno razmerje PDMSU/H₂O je bilo 1 : 6, in sicer ena molekula vode na vsako skupino OEt. Raztopino smo razredčili do 4-odstotne koncentracije PDMSU in jo nanесли na tkanino po impregnirnem postopku s polnim omakanjem in 15-minutnim toplozračnim sušenjem v laboratorijskem razpenjalnem sušilniku pri temperaturi 140 °C.

2.3 Pralna obstojnost PDMSU apreturnega filma

Pralno obstojnost PDMSU apreturnega filma na bombažni tkanini smo določili s pralnim testom po standardu ISO 105-C01:1989 (E). Pranje smo izvedli v Launder-Ometru v kopelnem razmerju 1 : 50, ob dodatku 5 g/l standardnega pralnega praška, 30 minut pri temperaturi 40 °C ter pH kopeli 7. Po petnajstkratnem pranju smo tkanino večkrat sprali z destilirano vodo ter jo posušili pri sobni temperaturi.

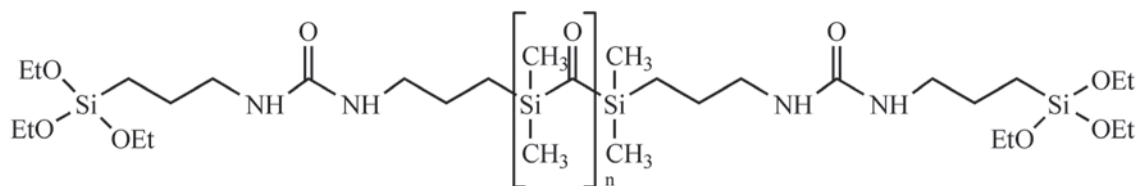


Figure 1: Chemical structure of PDMSU.

The aim of this work was to investigate the use of ATR IR spectroscopy for determining the structural changes of cellulose fibres after final finishing, as well as after biodegradation. At this point, we have presumed that by detailed spectrophotometrical analysis the properties of nanocomposite film, despite its small thickness, the change of chemical properties of modified fibres, as well as the time dependence for the degree of biodegradation of the cellulose polymer by microorganisms can be described.

2 Experimental

2.1 Materials

Plane-wave 100 % cotton fabric with a mass of 162 g/m², warp density of 30 yarns/cm and weft density of 24 yarns/cm was used in the experiments. In the pre-treatment processes the fabric was bleached and mercerised.

2.2 Application of alkoxyxilane on cotton fabric

Among alkoxyxilanes the polydimethylsiloxane urea (PDMSU) [5], with chemical structure shown in figure 1, was used in the experiment. The PDMSU precursor was diluted in ethanol to a concentration of 50 %, whereas its hydrolysis was performed by the addition of 0,5 M HCl. The PDMSU/H₂O molar ratio was 1 : 6, namely, one water molecule for each –OEt group. Less concentrated solution, i.e. 4 %, was used for the impregnation of cotton fabric, which proceeded by full immersion and drying at 150 °C for 15 minutes.

2.3 Wash fastness of PDMSU film

Wash fastness of the PDMSU film on a cotton fabric was determined according to the standard ISO 105-C01:1989 (E) in a Launder-Ometer for 30 minutes. Coated fabric samples were washed for 15 cycles in a soap solution of concentration of 5 g/l at pH 7, previously heated to 40 °C, to give a liquor ratio of 50 : 1. After washing, the sample was rinsed several times in distilled water and dried at room temperature.

2.4 Biorazgradnja bombažne tkanine

Pri biorazgradnji bombažne tkanine smo uporabili test z zakopom po standardu SIST EN ISO 11721-2:2003. Vzorce bombažne tkanine smo za 3, 6, 9 in 12 dni zakopali v humusno ilovico, bogato z mikroorganizmi. Vlažnost zemlje je bila stalna in je znašala 60 ± 5 %, pH je bil med 4,0 in 7,5. Po določenem inkubacijskem času smo proučevane vzorce izkopalili iz zemlje, jih rahlo sprali pod tekočo vodo ter jih za 30 minut potopili v 70-odstotni etanol. Po sterilizaciji smo vzorce posušili na zraku, nato pa še sedem ur v sušilniku pri temperaturi 105 °C do konstantne mase.

2.5 FT-IR spektroskopija

FT-IR spektroskopijo proučevanih bombažnih vzorcev smo izvedli na Bruker IFS 66/S spektrofotometeru, opremljenem z ATR celico (SpectraTech). Spektre proučevanih bombažnih vzorcev smo posneli na ATR celici z Ge kristalom (n = 4,0) in na ATR celici z diamantom (n = 2). Spektre smo posneli pri valovnih dolžinah od 4000 do 600 nm.

Pri spektralni analizi vzorcev po določenem času biorazgradnje smo ATR IR spektre le-teh normalizirali na OH trak pri 1200 cm⁻¹, ki je neobčutljiv na spremembe okolice [6].

3 Rezultati z razpravo

Na sliki 2 je prikazan ATR IR spekter proučevane bombažne tkanine. V njem so vidni naslednji trakovi: 3500–3200 cm⁻¹, ki pripada O–H valenčnemu nihanju vode, 2980–2800 cm⁻¹, ki pripada C–H raztezanju, 1640 cm⁻¹, ki je posledica HOH deformacijskega nihanja molekul vode, ter trakovi v spektralnem območju 1500–800 cm⁻¹, ki pripadajo različnim C–H, O–H, C–O in C–O–C nihanjem glukozidnega obroča in so prstni odtis celuloze. Njihova valovna števila so zbrana v preglednici 1 [7–11].

3.1 Spektralna analiza celuloze modificirane s PDMSU

Da bi lahko določili spremembe v kemijski strukturi celuloznih vlaken po njihovem plemenitju s PDMSU, smo najprej opravili spektralno analizo samega polisiloksanskega filma. ATR IR spekter nehidroliziranega PDMSU, prikazan na sliki 3, jasno razkriva njegovo kemijsko strukturo. Tako v območju 1300–600 cm⁻¹ nastanejo trakovi Si–O–Si razteznih nihanj pri 1081 in 1021 cm⁻¹ [12, 13], trakovi Si–OEt skupin pri 1166, 1100 in 957 cm⁻¹ [14–17] ter trakovi metilnih skupin pri 1260 in 800 cm⁻¹ [12,13]. V območju 1800–1300 cm⁻¹ nastanejo trakovi, ki pripadajo sečninskim skupinam v PDMSU, značilni tudi za spektre poliamidov in različnih ureasilov [18–21]. S hibridno strukturo ustreza absorpcijska trakova sta pri valovnem številu 1635 cm⁻¹ (Amid I) in pri 1572 cm⁻¹ (Amid II). Na sliki 4 je prikazan ATR IR spekter bombažne tkanine, apretirane s PDMSU. Medtem ko so na njem dobro vidni trakovi PDMSU pri 1260 cm⁻¹ ($\delta(\text{Si}-\text{CH}_3)$), 798 cm⁻¹ ($\nu(\text{Si}-\text{CH}_3)$) in CH₃ raztezna niha-

2.4 Biodegradation of cotton fabric

Biodegradation of cotton fabric was carried out by the soil burial test, according to the SIST EN ISO 11721-2:2003 standard. Cotton fabric samples were buried in commercial grade compost, rich in microorganisms, for periods of 3, 6, 9 and 12 days. The water content of the soil was 60 ± 5 % of its maximum moisture retention capacity. It was held constant during the experiment by spraying it with water. The pH of the soil was between 4.0 and 7.5. After the defined incubation time, the samples were removed from the test soil, lightly rinsed with running tap water and immersed in 70 % ethanol for 30 minutes before air drying. Afterwards the samples were dried in an air dryer at 105 °C for 7 hours until constant mass was reached.

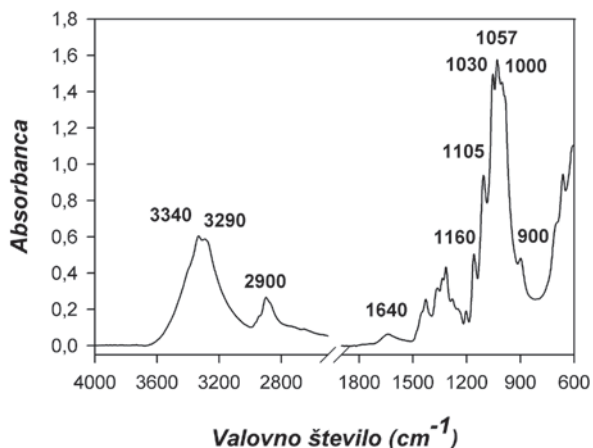


Figure 2: ATR IR spectrum of cotton fabric (for identification of the bands see Table 1).

Table 1: Identification of the bands characteristic for cellulose fibres (ATR IR spectrum).

Wave number [cm ⁻¹]	Vibrational mode ^{a)}	Ref.
3550–3100	$\nu(\text{OH}\cdots\text{O})$	7–10
2980–2800	$\nu(\text{CH}_2)$; $\nu(\text{CH}_3)$	
1644	$\delta(\text{OHO})$	7–11
1429	$\delta(\text{CH}_2)$; $\delta(\text{CH}_3)$	
1368	$\delta(\text{C-H})$, $\delta(\text{CH}_2)$; $\delta(\text{CH}_3)$	
1337*	$\nu(\text{C-O})$; $\delta(\text{OH})$	8
1335	$\delta(\text{CH}_2)$	7–10
1316	$\delta(\text{C-H})$; $\delta(\text{CH}_2)$	
1280	$t(\text{CH}_2)$	7–9
1235*	$\delta(\text{C-OH})$	
1200*	$\delta(\text{C-OH})$; $\delta(\text{C-CH})$	7, 9
1160*	$\nu_{\text{as}}(\text{C-C})$	
1105*	$\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$	7–9
1057	Asimetrical stretching of glucosidic ring in plane	8
1030	$\nu(\text{C-OH})$ 2° alcohol	7–9
1000–986	$\nu(\text{C-OH})$ 1° alcohol	
900	$\nu_{\text{as}}(\text{C}_1\text{-O-C}_4)$	

^{a)} ν – valence; ν_{as} – valence asymmetrical; ν_s – valence symmetrical; δ – deformational; t – bending.

* the bands belong to connected $\nu(\text{C-C-C})$, $\nu(\text{C-O-C})$, $\nu(\text{C-O})$ and $\delta(\text{OH})$ vibrations.

2.5 FT-IR spectroscopy

The FT-IR spectra of studied cotton samples were obtained on a Bruker IFS 66/S spectrophotometer, equipped with an attenuated total reflection (ATR) cell (SpectraTech). The spectra of studied samples were recorded on an ATR cell with a Ge crystal ($n = 4.0$) and on an ATR cell with a diamond crystal. The spectra were recorded over the range $4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$.

The ATR IR spectra were normalized to the OH absorption band at 1200 cm^{-1} , which is insensitive to environmental changes, in spectral analysis of the studied samples after the defined biodegradation time [6].

3 Results and discussion

In figure 2 the ATR IR spectrum of studied cotton fabric is shown. From the spectrum the following absorption bands could be observed: $3500-3200 \text{ cm}^{-1}$, due to O-H valent vibration of water, $2980-2800 \text{ cm}^{-1}$, due to C-H stretching, 1640 cm^{-1} , due to deformation vibration of water molecules and absorption bands in the $1500-800 \text{ cm}^{-1}$ spectral region, which occurred as a result of C-H, O-H, C-O and C-O-C vibration in glucosidic ring and represents the finger print of cellulose. Their wave numbers are shown in table 1 [7-11].

3.1 Spectral analysis of cellulose modified by PDMSU

In order to determine the chemical changes of cellulose after its modification, the spectral analysis of PDMSU film was performed. ATR IR spectrum of nonhydrolyzed PDMSU, shown in figure 3, clearly revealed its chemical structure. Therefore, in the $1300-600 \text{ cm}^{-1}$ spectral region absorption bands at 1081 and 1021 cm^{-1} [12, 13], due to Si-O-Si stretching vibrations, bands at 1166 , 1100 and 957 cm^{-1} [14-17], characteristic for Si-OEt groups and the methyl absorption bands at 1260 and 800 cm^{-1} [12,13] could be seen. In the $1800-1300 \text{ cm}^{-1}$ spectral region the bands characteristic for urea moieties in PDMSU were observed. These bands are also found in the spectra of polyamides and various ureasils [18-21]. Absorption bands with corresponding hybrid structure occurred at 1635 cm^{-1} (Amide I) and 1572 cm^{-1} (Amide II).

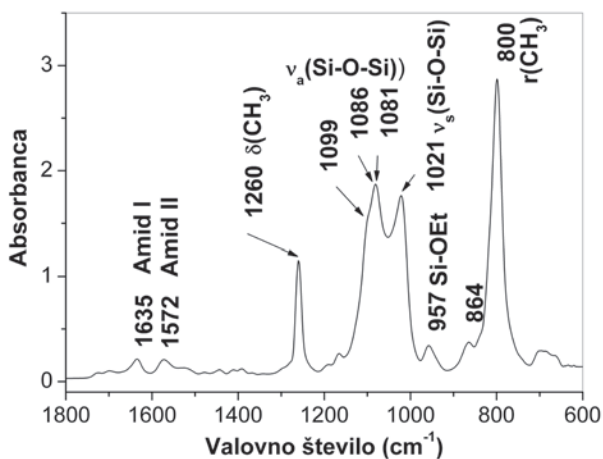


Figure 3: ATR IR spectrum of nonhydrolyzed PDMSU.

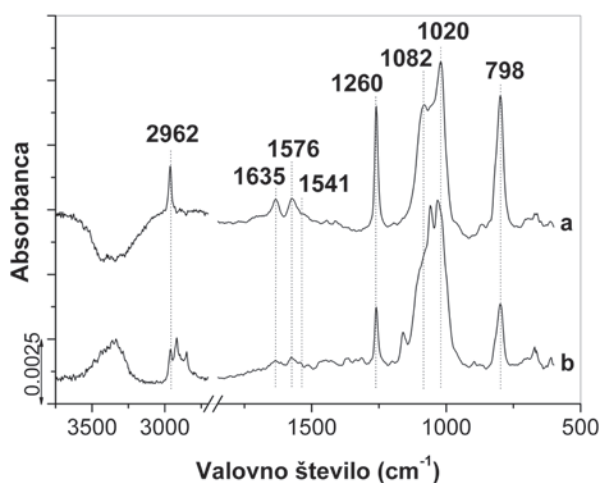


Figure 4: Diferencial ATR IR spectrum, given by subtracting the ATR IR spectrum of cotton fabric from the ATR IR spectrum of cotton fabric modified by PDMSU. a) unwashed sample, b) 15 times washed sample.

nja pri 2962 cm^{-1} , pa so raztezna nihanja $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$ in $\nu_{\text{s}}(\text{Si-O-Si})$ pri 1095 in 1020 cm^{-1} , ki pripadajo poli(dimetilsiloksanski) verigi, zasenčena s trakovi celuloze. Slednja dva trakova ($\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$ in $\nu_{\text{s}}(\text{Si-O-Si})$) sta lepo izražena na spektru, ki ga dobimo, če spekter neapretirane bombažne tkanine odštejemo od tkanine, apretirane s PDMSU (slika 4). Znatna intenziteta trakov in majhen šum potrjujeta, da lahko kljub majhnemu nanosu PDMSU z analizo ATR IR spektrov na bombažni tkanini določimo kemijske lastnosti proučevane nanokompozitne apreture.

Z analizo ATR IR spektrov lahko spremljamo tudi pralno obstojnost apreturnega filma na celuloznih vlaknih. Iz razlike spektrov, dobljene z odštevanjem spektra neapretirane bombažne tkanine od spektra 15-krat prane apretirane bombažne tkanine, je jasno viden

In figure 4 the ATR IR spectrum of cotton fabric modified by PDMSU is shown. It revealed the bands of PDMSU at 1260 cm^{-1} ($\delta(\text{Si}-\text{CH}_3)$), 798 cm^{-1} ($\nu(\text{Si}-\text{CH}_3)$) and the CH_3 stretching band at 2962 cm^{-1} , meanwhile the $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$ and $\nu_{\text{s}}(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$ stretching bands belonging to the poly(dimethylsiloxane) chain modes at 1095 and 1020 cm^{-1} were blurred by the band of the cotton fabric. The latter two bands were well observed on the spectra obtained by subtracting the spectrum of cotton from the spectrum of cotton modified by PDMSU (figure 4).

By spectral analysis of ATR IR spectra, wash fastness of PDMSU film on cellulose fibres can be studied. From difference spectra obtained by subtracting the spectrum of cotton from the spectra of 15-times washed cotton fabric modified by PDMSU, the course of degradation of the impregnation can be provided. The comparison of spectra a and b in figure 4, namely revealed that repetitive washing caused a decrease of the bands characteristic of PDMSU (2962 , 1260 , 798 cm^{-1}). The region between 1200 and 1000 cm^{-1} could not be considered in spectral analysis, due to the coincidence of absorption bands of PDMSU and cellulose. In this region the structural changes of PDMSU were obscured by the changes of cotton fabric caused by the ingress and absorption of water as a result of repetitive washing. During washing the hydration of cellulose as well as PDMSU film occurred, which could be confirmed by the increase of negative intensity band of the $\nu(\text{H}-\text{O}\cdots\text{H})$ stretching mode in the $3500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ region (figure 4b). Furthermore, washing also affected the urea sites in the $1800\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ region, as shown in figure 4. By the decrease of intensity of the Amide I band at 1635 cm^{-1} and the Amide II band at 1576 cm^{-1} , the appearance of a new Amide II band at 1576 cm^{-1} could be observed from the spectrum. Meanwhile the decrease of the intensity of the 1635 and 1576 cm^{-1} band reflected the loss of the PDMSU film from the surface of the fibres after repetitive washing, the appearance of the 1541 cm^{-1} band confirmed the breaking or relaxation of the hydrogen bonding between urea groups and most likely between the urea groups and cellulose. Considering this, the washing caused degradation of PDMSU

proces razgradnje PDMSU nanosa po večkratnem pranju. Iz primerjave spektrov a in b na sliki 4 je namreč razvidno, da se po 15-kratnem pranju zmanjša intenziteta trakov, ki so značilni za PDMSU (2962 , 1260 in 798 cm^{-1}). Zaradi prekrivanja absorpcijskih trakov PDMSU in celuloze v območju $1200\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ le-teh ne moremo vključiti v spektralno analizo. V tem območju so namreč strukturne spremembe PDMSU filma zasenčene s spremembami, ki jih večkratno pranje povzroči na bombažni tkanini in so povezane z adsorpcijo in vstopom molekul vode v celulozna vlakna. Nastanek pozitivnega traku v območju $3500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, ki pripada $\nu(\text{H}-\text{O}\cdots\text{H})$ razteznim nihanjem vode (slika 4b), kaže na to, da je z večkratnim pranjem prišlo do hidratacije celuloze kot PDMSU filma. Iz slike 4 je tudi razvidno, da je pranje vplivalo tudi na trakovne sečnine v območju $1800\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$. Ob zmanjšanju intenzitete trakov Amida I pri 1635 cm^{-1} in Amida II pri 1576 cm^{-1} je na spektru jasno viden tudi nov trak Amida II pri 1541 cm^{-1} . Medtem ko zmanjšanje intenzitete trakov pri 1635 in 1576 cm^{-1} kaže na to, da se je PDMSU film pri večkratnem pranju počasi izpiral s površine vlaken, pa pojav traku pri 1541 cm^{-1} potrди prekinitev ali relaksacijo vodikovih vezi med skupinami sečnine in najverjetneje tudi med sečnino in celulozo. Iz tega lahko sklepamo, da se je med pranjem razgradnja PDMSU filma na bombažni tkanini začela pri molekulah sečnine, kar je vplivalo na njene medmolekulske interakcije s celuloznim substratom.

3.2 Spektralna analiza strukturnih sprememb celuloze pri biorazgradnji

Dosedanje raziskave so pokazale, da pride pri biorazgradnji celuloznih vlaken do znatnih strukturnih sprememb, katerih posledica je znižanje povprečne stopnje polimerizacije in s tem pretirne trdnosti vlaken [22–24]. Te ugotovitve smo potrdili z analizo spektrov, ki je omogočila še dodatno razložiti spremembe v kemijski strukturi celuloze, do katerih je prišlo pod vplivom delovanja mikroorganizmov.

Iz ATR IR spektrov prikazanih na sliki 5, je razvidno, da se z naraščajočim časom biorazgradnje zmanjšuje intenziteta trakov pri 3340 cm^{-1} , ki pripada OH razteznim nihanjem vode, 2918 ter 2853 cm^{-1} , ki jih pripisujemo $\nu(\text{CH}_2)$ in $\nu(\text{CH}_3)$ razteznim nihanjem, kot tudi intenziteta trakov v območju prstnega odtisa celuloze ($1500\text{--}800\text{ cm}^{-1}$) pri 1456 , 1429 , 1370 , 1360 , 1335 , 1315 , 1280 , 1247 , 1235 , 1160 , 1105 , 1057 , 1030 in 1000 cm^{-1} , ki izhajajo iz prisotnih C–C, C–H in C–O razteznim nihanjem ter nihanjem glukozidnega obroča [10, 25]. Iz zmanjšanja intenzitete teh trakov, še posebej pa trakov pri valovnih številih 3340 , 1429 , 1370 , 1335 in 1315 cm^{-1} , iz katerih se ocenjuje stopnja kristalnosti [6, 26], smo ugotovili zmanjšanje kristalnosti celuloznih vlaken med biorazgradnjo. Še posebej je značilno tudi zmanjšanje traku pri 900 cm^{-1} (po šestih dnevih) ter njegova razširitev (po 12 dnevih). Stopnjo kristalnosti ponavadi kvantitativno ovrednotimo z indeksom kristalnosti (I_k). V literaturi se najpogosteje omenjajo trije

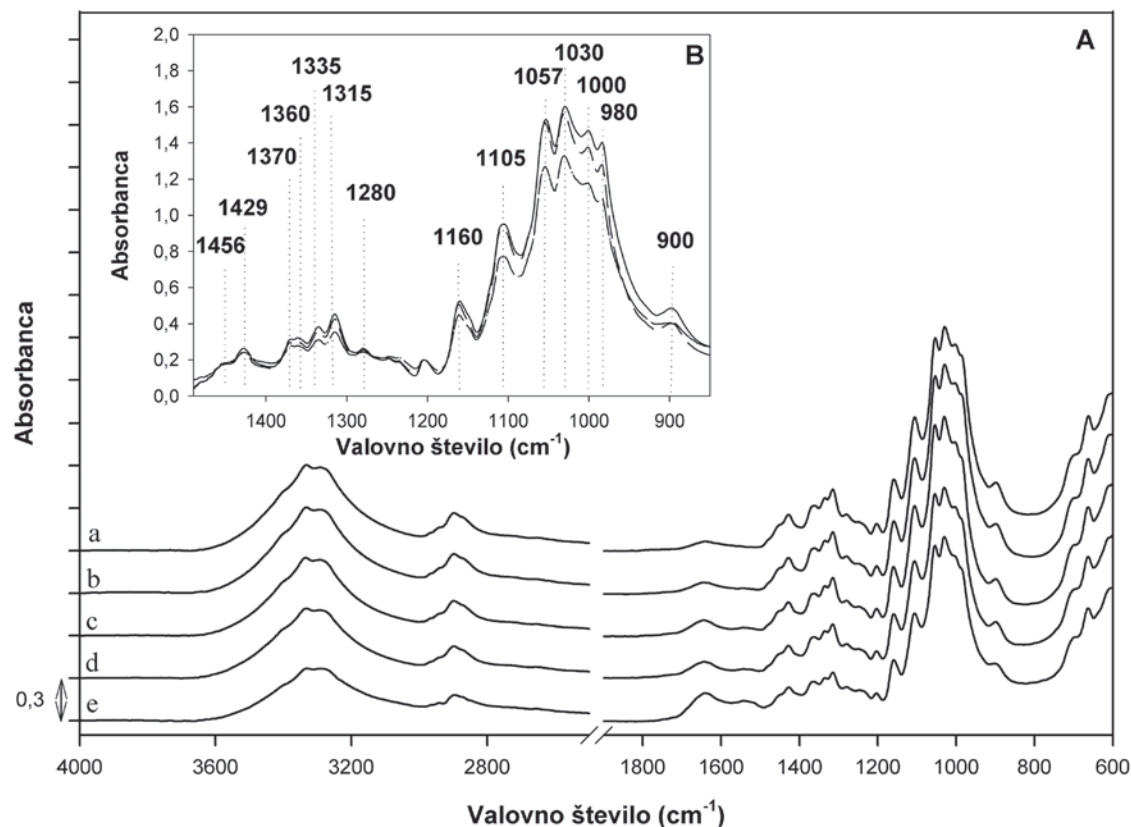


Figure 5: A) ATR IR spectrum of cotton fabric after different biodegradation period. a – 0 day, b – 3 days, c – 6 days, d – 9 days, e – 12 days. B) ATR IR spectrum of cotton fabric after different biodegradation period, normalized to the absorption band at 1200 cm^{-1} : — 0 day, — — 6 days, — · 12 days.

film on cotton fibres, which definitely started at the urea sites and therefore affected the cellulose-urea interface bonding.

3.2 Spectral analysis of structural changes of cellulose after biodegradation

Previous studies have shown that biodegradation of cellulose fibres caused a decrease in degree of polymerization and consequently a decrease in the breaking strength of fibres [22–24]. These findings were confirmed by the spectral analysis, which provided additional explanation of chemical changes of cellulose which occurred by the action of microorganisms.

ATR IR spectra in figure 5 show that by increasing the biodegradation time, the intensity of the bands at 3340 cm^{-1} , due to the OH stretching vibration, 2918 and 2853 cm^{-1} , due to $\nu(\text{CH}_2)$ and $\nu(\text{CH}_3)$ stretching vibration, as

načini določitve vrednosti I_k , in sicer po Nelsonu in O'Connorju [26, 27] iz razmerij jakosti absorpcijskih trakov pri 1429 cm^{-1} (CH_2 upogibanje) in 893 cm^{-1} (C–O raztezanje), ter 1372 cm^{-1} (nihanje C–H skupine celuloznega obroča) in 2900 cm^{-1} (C–H raztezanje), ter po Hullemanu [6] iz razmerja jakosti absorpcijskih trakov pri 1280 cm^{-1} (CH upogibanje) in 1200 cm^{-1} (–OH upogibanje). Čeprav se ti načini uporabljajo predvsem za določitev spremembe stopnje kristalnosti celuloze pri njenih transformacijah iz ene v drugo kristalno modifikacijo, smo jih s pridom uporabili tudi za spremljanje biorazgradnje celuloze. Presenetljivo (slika 6) vrednost I_k ne glede na način njene določitve [6, 26, 27] narašča z naraščajočim časom zakopa. To pomeni povečevanje stopnje kristalnosti, in to kljub temu, da se kristalnost celuloze med biorazgradnjo zmanjša. Ti rezultati so smiselni, saj mikroorganizmi hkrati napadejo in razgrajujejo tako amorfni kot kristalini del celuloze. Hitrejša razgradnja manj urejenega amorfnega dela celuloze, ki omogoča lažje in hitrejšo prodiranje encimov v primerjavi z visoko urejenim kristalnim delom celuloze, pa je lahko vzrok za povečevanje vrednosti I_k z naraščajočim časom biorazgradnje [4].

Encimi, ki jih sproščajo bakterije in glive med biorazgradnjo,

well the intensity of the bands in the cellulose finger print region ($1500\text{--}800\text{cm}^{-1}$) at 1456 , 1429 , 1370 , 1360 , 1335 , 1315 , 1280 , 1247 , 1235 , 1160 , 1105 , 1057 , 1030 and 1000 cm^{-1} , due to the C-C, C-H and C-O stretching vibration and vibration of glucosidic ring, decreased [10, 25]. The decrease in these bands, especially the bands at 3340 , 1429 , 1370 , 1335 and 1315 cm^{-1} , from which the degree of crystallinity can be evaluated [6, 26], indicated that the degree of crystallinity of cellulose fibres decreased during biodegradation. This additionally confirmed the characteristic decrease in the 900 cm^{-1} band (after 6 days) and its broadening (after 12 days).

The degree of crystallinity is usually quantitatively evaluated by the crystallinity index (I_k). In literature three methods of I_k determination are most often documented, namely by the Nelson and O'Connor method [26, 27] from the proportion of the intensity of absorption band at 1429 cm^{-1} (CH_2 bending) and 893 cm^{-1} (C-O stretching) as well as from the 1372 cm^{-1} (vibration of C-H group of cellulose ring) and 2900 cm^{-1} (C-H stretching), and by the Hulleman method [6] from the proportion of the intensity of the absorption bands at 1280 cm^{-1} (CH bending) and 1200 cm^{-1} (-OH bending). For the study of biodegradation of cellulose these methods were used despite the fact that they are mostly used for the determination of changes of degree of crystallinity of cellulose after its transformation from one into another crystalline modification. Surprisingly, the values of I_k increased with increasing the biodegradation time, in spite of the method used for its determination. This meant that the degree of crystallinity increased despite the fact that crystallinity of cellulose decreased after the biodegradation process. These results can be explained since microorganisms simultaneously attack and degrade the amorphous as well as crystalline region of cellulose. A quicker degradation of less ordered amorphous region of cellulose, which enables easier and faster penetration of microorganisms in comparison to the well ordered crystalline region of cellulose, could be the reason for increasing the I_k values with increasing the biodegradation time [4].

During the biodegradation enzymes produced

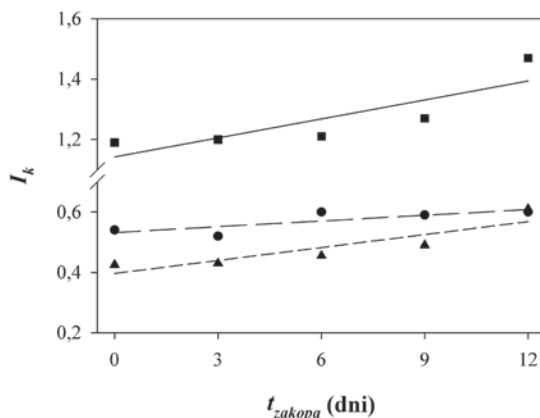


Figure 6: Dependence of crystallinity index, I_k , from burial time of cotton fabric sample. Method of I_k determination: -●- proportion of intensity of the bands at 1429 and 898 cm^{-1} , -■- proportion of intensity of the bands at 1372 and 2900 cm^{-1} , -▶- proportion of intensity of the bands at 1280 and 1200 cm^{-1} .

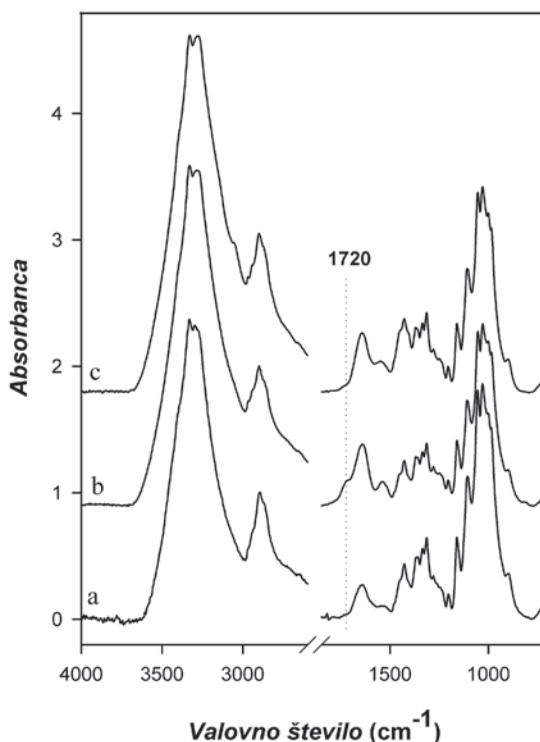


Figure 7: ATR IR spectrum of buried cotton fabric. a – untreated sample, b – sample treated with HCl vapor, c – sample treated with NH_3 vapor.

povzročijo tako hidrolitično kot oksidativno razgradnjo celuloze. Medtem ko ima hidrolitična razgradnja celuloze za posledico cepitev $1\rightarrow4$ β glukozične vezi ter tvorbo aldehydskih skupin, se pri

by various bacteria and fungi in soil catalyse the hydrolytic as well as oxidative degradation of cellulose macromolecules. While the hydrolytic degradation results in the breaking of (1 \rightarrow 4) β -glycosidic bonds, and the occurrence of the formation of aldehyde groups; the oxidative degradation of cellulose results in the opening of the β -D-glucopyranose rings, causing the formation of carboxylic as well as aldehyde groups [4]. These bands are located in the region from 1750 to 1617 cm^{-1} [11, 28]. The presence of carboxylic groups in the structure of degraded cellulose was proved by a few minutes' exposure of fabric to HCl vapour. In an HCl atmosphere, the protonation of carboxylate groups results in the rise of the absorption band at 1720 cm^{-1} , which disappears again when the fabric is exposed to the NH_3 vapour (Figure 7). The presence of hydrolytic and oxidative damages of cellulose was also confirmed by the decrease of intensity of bands in the 1150–900 cm^{-1} region, due to a decreased number of 1 \rightarrow 4 β glucosidic bond and β -D-glucopyranose ring, as well as a decrease in the band at 2900 cm^{-1} , resulting from a decreased number of CH groups.

A comparison of the ATR IR spectra of cellulose after different biodegradation periods (figure 8) also showed that the intensity of the band at 1640 cm^{-1} increased with the increased burial time. Simultaneously a new band at 1548 cm^{-1} appeared beside it. The position and shape of these bands were not representative for the spectral absorption of the aldehyde or carboxylic functional groups which are produced during the microbial degradation of cellulose. They seem to be more related to the Amides I and II [29]. Their appearance in the cellulose structure could be explained by the presence of secondary polyamides originating from the proteins which are produced during the growth of microorganisms on the fibres, and could be irreversibly adsorbed. Therefore, greater microbial growth on cotton fibres resulted in an increase of the absorption bands at 1640 and 1548 cm^{-1} and increased with the time of burial, which consequently reflected in a greater biodegradation.

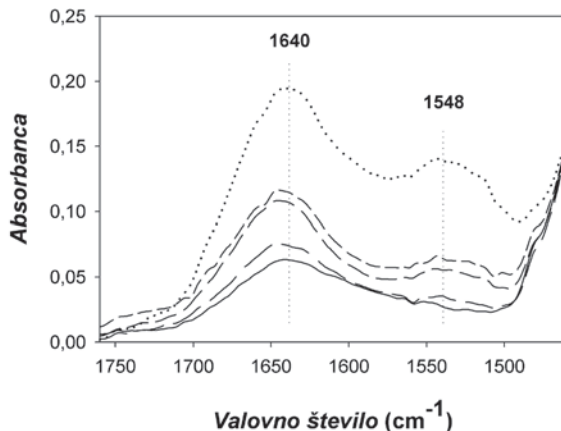


Figure 8: ATR IR spectrum of cotton fabric after different biodegradation period in the 1760 – 1460 cm^{-1} region. — 0 day, — — 3 days, - - 6 days, --- 9 days, 12 days

oksidativni razgradnji cepi β -D-glukopiranozni obroč, pri čemer nastanejo tako aldehydne kot karboksilne skupine [4]. Le-te imajo trak v območju 1750–1617 cm^{-1} [11, 28]. Prisotnost karboksilnih skupin v strukturi razgrajene celuloze smo dokazali z nekajminutno obdelavo bombažne tkanine s HCl hlapci [8]. Pri tem je prišlo do protonacije karboksilne skupine, zaradi česar je nastal nov trak pri valovnem številu 1720 cm^{-1} . Slednji je ponovno izginil, ko smo tkanino izpostavili hlapom NH_3 (slika 7). Prisotnost hidrolitičnih in oksidacijskih poškodb celuloze potrjuje tudi zmanjšanje intenzitete trakov v območju 1150–900 cm^{-1} zaradi zmanjšanja števila 1 \rightarrow 4 β glukozidnih vezi ter β -D-glukopiranoznih obročev in zmanjšanje traku pri 2900 cm^{-1} , ki je posledica zmanjšanja števila CH skupin (slika 4).

Iz primerjave ATR IR spektrov celuloze po različnih časih biodegradacije (slika 8) je tudi razvidno, da intenziteta traku pri valovni dolžini 1640 cm^{-1} narašča s časom zakopa, ob njem pa nastane tudi nov trak pri 1548 cm^{-1} . Tako lega kot tudi oblika obeh trakov ni tipična za aldehydno oziroma karboksilno skupino, ki nastaneta med mikrobo razgradnjo. Veliko bolj ustrezata trakovom Amida I in Amida II [29]. Njun pojav v spektru celuloze smo razložili s prisotnostjo sekundarnih poliamidov, izvirajočih iz proteinov, ki nastajajo med rastjo mikroorganizmov in so se ireverzibilno adsorbirali na celulozna vlakna [28]. Večanje stopnje rasti mikroorganizmov na bombažnih vlaknih se odraža z večanjem intenzitete absorpcijskih trakov pri 1640 in 1548 cm^{-1} in se povečuje s časom zakopa, kar kaže na povečanje biorazgradnje.

4 Conclusions

In the research, the possibility of the use of ATR IR spectroscopy in the study of structural changes of cellulose fibres was studied. On the basis of spectral analysis of cotton fabric modified by PDMSU the bands characteristic for nanocomposite impregnation were determined. From the changes in intensity of these bands after repetitive washing the degree of nanocomposite film degradation was evaluated. The changes in cellulose macromolecule, which occurred during biodegradation process, were studied by ATR IR spectroscopy. On the basis of intensity changes of the bands in the cellulose finger print regions the crystallinity change of the fibres was determined. The presence of carboxylic groups resulting from hydrolytic damage of the fibres was also proven. The appearance of new bands, characteristic for Amide I and Amide II, were explained by the microbial growth on degraded fibres.

Acknowledgments

Authors thank Helena Spreizer for the help with FT-IR measurements.

This work was supported by the Slovenian Research Agency within the Programme P2-0213 and P1-0030, as well as the funding programme of young researches B. Tomšič, A. Vilčnik, J. Vince, M. Fir and V. Jovanovski.

4 Sklepi

V raziskavi smo proučili možnost uporabe ATR IR spektroskopije pri študiju strukturnih sprememb celuloznih vlaken. Na podlagi spektralne analize bombažne tkanine, apretirane s PDMSU, smo določili trakove, značilne za nanokompozitno prevleko. Iz spremembe intenzitete teh trakov po večkratnem pranju smo sklepali na stopnjo razgradnje nanokompozitnega filma. Z ATR IR spektroskopijo smo natančno proučili spremembe v makromolekuli celuloze, ki so nastale med biorazgradnjo. Na podlagi spremembe intenzitete trakov v območju prstnega odtisa celuloze po različnih časih biorazgradnje smo določili spremembo kristalinitete vlaken. Prav tako smo dokazali prisotnost karboksilnih skupin kot posledico hidrolitičnih poškodb vlaken. Na novo nastala trakova, značilna za Amid I in Amid II, smo razložili z rastjo mikroorganizmov na razgrajenih vlaknih.

Zahvala

Avtorji se zahvaljujejo Heleni Spreizer za pomoč pri FT-IR meritvah. Raziskavo je finančno podprla Agencija za raziskovalno dejavnost RS v okviru Programov P2-0213 in P1-0030 ter financiranja mladih raziskovalcev B. Tomšič, A. Vilčnik, J. Vince, M. Fir in V. Jovanovskega.

5 Literatura

1. SCHRADER, B. Infrared and Raman spectroscopy: methods and applications. Weinheim (ect) : VCH, cop. 1995, p. 787.
2. BRINKER, C.J. and SCHERER, G.W. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Boston [etc.] : 1990, Academic Press, p. 908.
3. SZOSTAK – KOTOWA, J. Biodeterioration of textiles. International Biodeterioration & Biodegradation, 2004, vol. 53, pp. 156–170.
4. CLARKE A. J. Biodegradation of cellulose: enzymology and biotechnology. Lancaster : Technomic publishing co., 1997, p. 272.
5. LAVRENČIČ ŠTANGAR, U.; OREL, B.; VINCE, J.; JOVANSKI, V.; SPREIZER, H.; ŠURCA VUK, A.; HOČEVAR, S. Silicotungstic acid/organically modified silane proton-conducting membranes. J. Solid State Electrochem., 2005, vol. 9 (2), pp. 106–113.
6. HULLEMAN S. H. D., van HAZENDONK J. M. and van DAM J. E. G. Determination of crystallinity in native cellulose from higher plants with diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy. Carbohydrate research, 1994, vol. 261, pp. 163–172.

7. GARSIDE, P. and WYETH, P. Identification of cellulosic fibres by FTIR spectroscopy - Thread and single fibre analysis by attenuated total reflectance. *Studies in Conservation*, 2003, vol. 48 (4), pp. 269–275.
8. CHUNG C., LEE M. and CHOE E. K. Characterization of cotton fabric scouring by FT-IR ATR spectroscopy. *Carbohydrate Polymers*, 2004, vol. 58, pp. 417–420.
9. EDWARDS, H. G. M., FARWELL, D. W., WEBSTER, D. FT Raman microscopy of untreated natural plant fibres. *Spectrochimica Acta Part A*, 1997, vol. 53, pp. 2383–2392.
10. PRONIEWICZ, L. M., PALUSZKIEWICZ C., WESELUCHA-BIRCZYNSKA, A., MAJCHERCZYK, H., BARANSKI, A. and KONIECZNA, A. FT-IR and FT-Raman study of hydrothermally degraded cellulose. *Journal of Molecular Structure*, 2001, vol. 596, pp. 163–169.
11. ALL, M. Spectroscopic studies of the ageing of cellulosic paper. *Polymer*, 2001, vol. 42, pp. 2893–2900.
12. SMITH, A. L. and ANDERSON, D. R. Vibrational-spectra of me_2sicl_2 , me_3sicl , $\text{me}_3\text{siosime}_3$, $(\text{me}_2\text{sio})_3$, $(\text{me}_2\text{sio})_4$, $(\text{me}_2\text{sio})_x$, and their deuterated analogs. *Appl. Spectrosc.*, 1984, vol. 38, pp. 822–834.
13. WRIGHT, N. and HUNTER, M. J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, vol. 69, pp. 803–809.
14. INNOCENZI, P. Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films: a spectra-microstructure overview. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003, vol. 316, pp. 309–319.
15. RUBIO, F.; RUBIO, J.; OTEO, J. L. A FT-IR study of the hydrolysis of tetraethylorthosilicate (TEOS). *Spectroscopy Letters*, 1998, vol. 31, pp. 199–219.
16. IGNATYEV, I. S., LAZAREV, A. N., TENISHEVA, T. F. and SHCHEGOLEV, B. F. Molecular-structure, force-field and vibrational-spectra of tetramethoxysilane. *Journal of Molecular Structure*, 1991, vol. 244, pp. 193–202.
17. GNADO, J., DHAMELINCOURT, P., PÉLÉGRIS, C., TRAI-SNEL, M., LE MAGUER MAYOT, A. Raman spectra of oligomeric species obtained by tetraethoxysilane hydrolysis-polycondensation process. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1996, vol. 208, pp. 247–258.
18. CARLOS, L. D., SÁ FERREIRA, R. A. and de ZEA BERMUDEZ, V. V. *Handbook of Organic-Inorganic Hybrid Materials and Nanocomposites*; Nalwa, H. S., Ed.; American Scientific Publishers: Stevenson Ranch, 2003; vol. 1, pp. 353–380.
19. de ZEA BERMUDEZ, V.; CARLOS, L. D.; ALCÁCER, L. Sol-gel derived urea cross-linked organically modified silicates. 1. Room temperature mid-infrared spectra. *Chemistry of Materials*, 1999, vol. 11, pp. 569–580.
20. CARLOS, L. D., SÁ FERREIRA, R. A., PEREIRA, R. N., ASSUNÇÃO, M. and de ZEA BERMUDEZ, V. White-light emission of amine-functionalized organic/inorganic hybrids: Emitting centers and recombination mechanisms. *Journal of*

- Physical Chemistry B, 2004, vol. 108, pp. 14924–14932.
21. NUNES, S. C., de ZEA BERMUDEZ, V., OSTROVSKII, D. and CARLOS, L.D. Di-ureasil ormolytes doped with Mg²⁺ ions. Part 2. Cationic and anionic environments. *Solid State Ionics*, 2005, vol. 176, pp. 1601–1611.
 22. BUSCHLE – DILLER, G., ZERONIAN, S. H., PAN, N. and YOON, Y. Enzymatic hydrolysis of cotton, linen, ramie and viscose rayon fabrics. *Textile Research Journal*, 1994, vol. 64 (5) pp. 270–279.
 23. SUH, H., DUCKETT K. and BHAT G. Biodegradable and tensile properties of cotton/cellulose acetate nonwovens. *Textile Research Journal*, 1996, vol. 66 (4), pp. 230–237.
 24. SALERNO-KOCHAN, R. and SZOSTAK-KOTOWA, J. Biodegradation of cellulose textiles. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 2001, vol. 9 (3), pp. 69–72.
 25. FENGEL D. Characterization of Cellulose by Deconvoluting the OH Valency Range in FTIR Spectra. *Holzforchung*, 1992, vol. 46, pp. 283–288.
 26. NELSON M. L. and O'CONNOR R. T. Relation of Certain Infrared Bands to Cellulose Crystallinity and Crystal Lattice Type. Part II. A New Infrared Ratio for Estimation of Crystallinity in Celluloses I and II. *Journal of Applied Polymer Science*, 1964, vol. 8, pp. 1325–1341.
 27. O'CONNOR, R. T., DuPRE, E. F. and Mitcham, D. Applications of infrared absorption spectroscopy to investigations of cotton and modified cottons. Part I: Physical and crystalline modifications and oxidation. *Textile Research Journal*, 1958, vol. 28, pp. 382–392.
 28. SOCRATES, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*. New York: John Wiley & Sons, LTD, 2001, p. 347.
 29. VINCE, J., OREL, B., VILČNIK, A., FIR, M., SURCA VUK, A., JOVANOVSKI, V. and SIMONČIČ, B. Structural and Water-Repellent Properties of a Urea/Poly(dimethylsiloxane) Sol-Gel Hybrid and Its Bonding to Cotton Fabric. *Langmuir*, 2006, vol. 22 (15), pp. 6489–6497.

Pectinases as agents for bioscouring

Review

Received April 2007 • Accepted May 2007

Abstract

The enzymes pectinases are gaining in importance in the textile industry. They are being used as an agent in scouring of cotton, such treatment of textile is called bioscouring. Several processes of scouring have been developed on industry level, however their use has not yet come to practical use. The treatment is carried out at considerably low temperatures in a weak acid or in alkaline medium, depending on the sort of pectinases. The pectinases decompose the pectin in the upper layer of cotton fibres to smaller water soluble molecules. Due to a specific activity of the pectinases, damages do not occur in the cellulose chains. Moreover, other non-cellulosic substances are easily removed from the cotton fibres by degradation of pectin. The absorption is sufficient for the following procedures of treatment. Waste waters are not charged with harmful chemicals.

Key words: enzymes, pectinases, scouring, cellulose fibres.

Vodilni avtor/Corresponding Author:

dr. Petra Forte Tavčer

tel.: +386 1 200 32 93

e-mail: petra.forte@ntf.uni-lj.si

Polonca Preša and Petra Forte Tavčer

Oddelek za tekstilstvo, Naravoslovnotehniška fakulteta,
Univerza v Ljubljani

Pektinaze kot sredstvo za bioizkuhavanje

Pregledni znanstveni članek

Poslano april 2007 • Sprejeto maj 2007

Izvleček

Encimi pektinaze v tekstilni industriji pridobivajo čedalje večji pomen. Uporablja se jih kot sredstvo za izkuhavanje bombaža, obdelava se imenuje bioizkuhavanje. Tako je že tudi na industrijski ravni razvitih več postopkov izkuhavanja, ki pa v praksi še niso povsem zaživel. Obdelava poteka pri razmeroma nizki temperaturi v šibko kislem ali alkalnem mediju, kar je odvisno od vrste pektinaz. Pektinaze razcepijo pektin v vrhni plasti bombažnih vlaken na manjše vodotopne molekule. Zaradi specifičnega delovanja pektinaz ne pride do poškodb celulozne verige. Z razgradnjo pektina se lažje odstranijo tudi ostale necelulozne snovi iz bombažnega vlakna. Vpojnost je zadostna za sledeče postopke obdelave. Odpadne vode niso obremenjene s škodljivimi kemikalijami.

Ključne besede: encimi, pektinaze, izkuhavanje, celulozna vlakna

1 Uvod

V zadnjih letih na številna industrijska področja prodira biotehnologija. Biotehnologija je aplikacija živih organizmov in njihovih komponent v industrijske postopke in proizvode. Leta 1981 je Evropska federacija za biotehnologijo definirala biotehnologijo kot združeno uporabo biokemije, mikrobiologije in kemičnega inženiringa z namenom izkoriščanja biokultur [1]. Biotehnologija ima korenine že daleč v zgodovini. Že v prvi polovici 19. stoletja so encime uporabljali pri pripravi pijač. Neizmeren napredek industrijske biotehnologije v zadnjih dvajsetih letih, predvsem v molekularni biologiji, proteinskem inženiringu in fermentacijski tehno-

1 Introduction

In the last few years biotechnology has been making its way into many areas of industry. Biotechnology is the application of life organisms and their components into industrial processes and products. In 1981 the European Federation of Biotechnology defined biotechnology as an applied use of biochemistry, microbiology and chemical engineering with the purpose of exploiting biocultures [1]. Biotechnology has its roots further back in history. In the first half of the 19th century enzymes were used in preparing drinks. The immense progress of industrial biotechnology in the last twenty years, especially in molecular biology, protein engineering and fermentation technology, enhanced the development of new uses of enzymes in the food industry, the use spread into the areas of detergents, paper and leather industry, natural polymer modification, organic chemical synthesis, diagnostics ... In the last few years the use of enzymes experienced an increase in the textile industry as well. Today it offers a wide variety of alternative, environment and fibre friendly procedures which are replacing or improving the existing classical technological procedures. Different researches in the textile biotechnology have proven that enzymes can be efficient in treating natural cellulose fibres. Cellulases, proteases, amylases, catalases, pectinases, peroxidases and lactases are the enzymes that can replace aggressive chemicals [2].

2 Cotton fibre

A mature cotton fibre is composed of several concentric layers and a central area called lumen. A cuticle, a primary cell wall, intermediary wall as well as secondary cell wall follow each other from the outer to the inner part of the fibre. The whole cotton fibre contains 88 to 96.5 % of cellulose, the rest are noncellulosic substances, called incruste [3, 4]. Pectins, waxes, proteins, minerals and other organic substances are classified as noncellulosic substances. The larger part of these substances is found in the cuticle and the primary cell wall. Their quantity decreases as we proceed towards the secondary cell. During the growth of the fi-

logiji, je pospešil razvoj novih uporab encimov v živilski industriji, uporaba pa se je razširila tudi na področje detergentov, papirne in usnjarske industrije, naravne polimerne modifikacije, organske kemične sinteze, diagnosticiranja ... V zadnjih letih je uporaba encimov doživela velik vzpon tudi v tekstilni industriji. Danes nudi široko področje alternativnih, okolju in vlaknom prijaznih postopkov, ki zamenjujejo ali izboljšujejo klasične tehnološke postopke. Različne raziskave v tekstilni biotehnologiji so dokazale, da so encimi lahko učinkoviti pri obdelavi naravnih celuloznih vlaken. Celulaze, proteaze, amilaze, katalaze, pektinaze, peroksidaze in lakaze so encimi, ki lahko nadomestijo agresivne kemikalije [2].

2 Bombažno vlakno

Zrelo bombažno vlakno sestavlja več koncentričnih plasti in sredinski prostor, imenovan lumen. Od zunaj navznoter si tako sledijo kutikula, primarna celična stena, vmesna stena in sekundarna celična stena. Celotno bombažno vlakno vsebuje od 88 do 96,5 % celuloze, ostalo so različne necelulozne snovi, ki se s skupnim imenom imenujejo inkrusti [3, 4]. Med necelulozne snovi se uvrščajo pektini, voski, proteini in minerali ter ostale organske snovi. Večji del teh snovi se nahaja v kutikuli in primarni celični steni. Proti sekundarni celični steni se njihova količina manjša. Necelulozne snovi, predvsem voski, ščitijo vlakna med rastjo pred izgubo vode, insekti in drugimi zunanjimi vplivi, ki bi vlakna lahko poškodovali. Ščitijo pa jih tudi pred mehanskimi poškodbami med predelavo. Pektin, ki ga je v bombažnih vlaknih od 0,4 do 1,2 %, deluje kot vezivo – lepilo med celuloznimi in neceluloznimi snovmi. Z njegovo odstranitvijo se lažje odstranijo tudi vse ostale necelulozne snovi. Za dobro učinkovitost beljenja, barvanja in drugih obdelav je namreč potrebno necelulozne snovi odstraniti.

Danes uveljavljeni postopki bioizkuhavanja temeljijo na razgradnji pektina z encimi pektinazami. Zato bomo v članku podrobno opisali zgradbo pektina in delovanje pektinaz.

2.1 Pektinske substance

Pektinske substance so generično poimenovane kompleksne polisaharidne makromolekule [5] z veliko in zelo različno molekulsko maso, negativnim nabojem ter kislim značajem. Primarno verigo sestavljajo z α -(1,4) vezjo povezane molekule α -D-galakturonske kisline. Stranske verige vsebujejo tudi molekule L-ramnoze, arabinoze, galaktoze in ksiloze, ki so vezane z glavno verigo preko prvega in drugega ogljikovega atoma. Strukturno formulo primarne verige pektina – poligalakturonske kisline prikazuje slika 1.

Homogalakturonski del polimera se imenuje »linearno« področje, področje bogato s stranskimi verigami pa »razvejano« področje [6]. Shematska predstavitev gladkih in razvejanih področij je prikazana na sliki 2.

Karboksilne skupine galakturonskih kislin so delno zaestrene z

bres noncellulosic substances, especially waxes, protect them against the loss of water, insects and other outside influences that might damage the fibres. Furthermore, they also protect them against mechanical damage that can occur as a result of processing. Pectin, there is 0.4 to 1.2 % of pectin in cotton fibres, acts as an adhesive, a glue between the cellulose and noncellulosic substances. By removing pectin, it is easier to remove all other noncellulosic substances. For bleaching, dyeing and other processing to be as effective as possible, noncellulosic substances need to be removed.

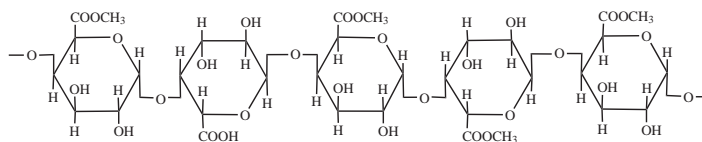
The processes of bioscouring that are in use today are based on the decomposition of pectin by the enzymes called pectinases. Therefore, the structure of pectin as well as the activity of pectinases will be closely examined in the article.

2.1 Pectin substances

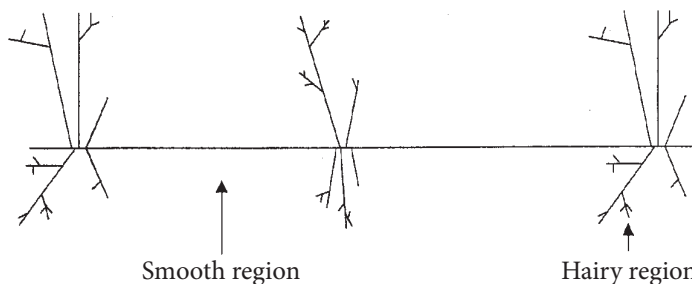
Pectin substances are generically called the complex polysaccharide macromolecules [5] with high and varying molecular mass. They are negatively charged and acidic. The primary chain is composed with α -(1,4) linked molecules of α -D-galacturonic acid. The side chains also contain molecules of L-rhamnose, arabinose, galactose and xylose that are connected to the main chain through their first and the second carbon atom. The structural formula of the primary chain of pectin – the polygalacturonic acid is shown in picture 1.

The homogalacturonan parts of the polymer are referred as »smooth« regions while the rhamnose-rich zones are called »hairy« regions [6]. The schematic representation of the »smooth« and the »hairy« regions is shown in picture 2.

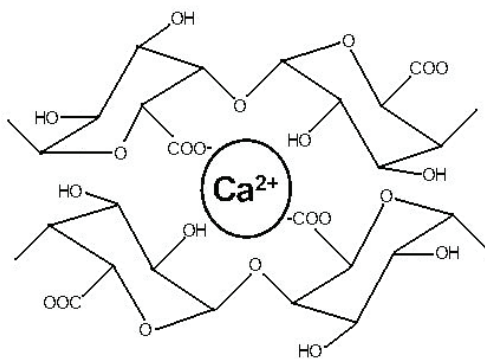
The carboxyl groups of galacturonic acid are partially esterified by methyl groups and partially or completely neutralized by calcium, potassium, magnesium, iron, ammonium or other ions. Some of the hydroxyl groups on the second and the third carbon atom can be acetylated [7–9]. Molecules with an increased number of negatively charged groups are straighter than esterified ones and therefore more likely to form a Ca^{2+} bridge. The phenomenon of the Ca^{2+} bridge, shown in picture 3, is demonstrated as the egg box model as proposed by Grant et al [10]. With the help of electrostatic interactions



Picture 1: Structural formula of the polygalacturonic acid.



Picture 2: Schematic structure of »smooth« and »hairy« regions of pectin [6].



Picture 3: Egg box model showing bonding of pectins with Ca^{2+} ions [12].

metilnimi skupinami in delno ali v celoti nevtralizirane s kalcijevimi, kalijevimi, magnezijevimi, železovimi, amonijevimi ali drugimi ioni. Nekatere hidroksilne skupine na drugem in tretjem ogljikovem atomu pa so lahko acetilirane [7–9]. Molekule z večjim številom negativno nabitih skupin so bolj ravne kot molekule z zaestrenimi skupinami in se v večji meri povežejo z ioni Ca^{2+} . Pojav povezovanja z ioni Ca^{2+} , ki je prikazan na sliki 3, je Grant s sodelavci [10] opisal kot model »jajčne škatle« (egg box model). S pomočjo elektrostatskih interakcij se povežejo nezaestrene ali nizko zaestrene galakturonske skupine z negativnim nabojem in kalcijevi ioni s pozitivnim nabojem. Kalcijev ion poveže pektin tudi z ostalimi polisaharidi. Oblikuje koordinacijsko vez med hidroksilno skupino polisaharida in ionsko vez s karboksilno skupino pektina. Odstranitev kalcijevega iona pospeši razpad pektinskih substanc, bogatih s kalcijem [11].

Divalentne kovinske soli pektina so v vodi netopne, topijo pa se v raztopini natrijevega hidroksida. Pri tem nastane pektinska kislina

unesterified or slightly esterified galacturonic groups with negative charge and calcium ions with positive charge form bonds. A calcium ion also bonds pectin with other polysaccharides. It forms a coordination bond between the hydroxyl group of the polysaccharide and an ionic bond with the carboxyl group of pectin. The removal of the calcium ion enhances the decomposition of the pectin substances rich in calcium [11].

Bivalent metal salts are not soluble in water; however, they are solubilized in sodium hydroxide solutions, either by the formation of pectic acid or by an exchange between bivalent metallic ions and sodium cations. They can be also hydrolysed by suitable enzyme systems (pectinases). Compared to cellulose and hemicellulose, pectin is much more reactive [2–4, 13].

Pectin substances can be classified into four main types according to the type of modification of the main chain [7, 8]:

- 1. protopectin is water insoluble pectin substance, which is the basic component of the pectin complex in plants. Upon hydrolysis pectin or pectinic acid are formed.*
- 2. pectic acid is the soluble polygalacturonic acid that contains negligible amount of methoxyl groups. Normal or acid salts of pectic acid are called pectates.*
- 3. pectinic acid is the polygalacturonan chain that contains less than 75 % methylated galacturonate units. Normal or acid salts of pectic acid are referred to as pectinates. Pectinic acid has the property of forming a gel with sugar or acid or, if suitably low in methyl content, with certain other compounds such as calcium salts.*
- 4. pectin (polymethyl galacturonate) is the polymeric material in which, at least, 75 % of the carboxyl groups of galacturonate units are esterified with methanol. In cell wall it may be interlined with other structural polysaccharides and proteins to form insoluble protopectin.*

3 Enzymes

Enzymes are biological catalysts that accelerate the rate of chemical reactions [2]. The reaction happens with lower activation energy which is

na ali pride do izmenjave med dvovalentnim kovinskim ionom in natrijevim kationom. Hidrolizirajo jih tudi primerni encimski sistemi (pektinaze). V primerjavi s celulozo in hemicelulozo je pektin bolj reaktiven [2–4, 13].

Pektinske substance se glede na vrsto modifikacije glavne verige delijo v štiri glavne tipe [7, 8]:

1. protopektin je vodonetopna pektinska substanca, ki je osnovna sestavina pektinskega kompleksa v rastlinah. Pri hidrolizi nastane pektin ali pektinska kislina.
2. pektinska kislina je topna poligalakturonska kislina, ki vsebuje zanemarljiv delež metoksilnih skupin. Normalne ali kisle soli pektinske kisline se imenujejo pektati.
3. pektininska kislina je molekula poligalakturonske kisline, ki vsebuje manj kot 75 % karboksilnih skupin galakturonskih enot zaestrenih z metanolom. Normalna ali kislina sol pektinske kisline se imenuje pektinat. Pektininska kislina lahko formira gel s sladkorjem in kislino, v primeru nizke koncentracije metilnih skupin pa z določenimi drugimi komponentami, kot so na primer kalcijeve soli.
4. pektin (polimetilni galakturonat) je polimerna snov, kjer je vsaj 75 % ali več karboksilnih skupin galakturonskih enot zaestrenih z metanolom. V celični steni se lahko poveže z drugimi polisaharidi in proteini, ki skupaj tvorijo netopen protopektin.

3 Encimi

Encimi so biološki katalizatorji, ki pospešujejo hitrost kemičnih reakcij [2]. Reakcija poteka z manjšo aktivacijsko energijo, kar dosežejo z oblikovanjem intermedijata encim – substrat. Na substrat se vežejo s kombinacijo vodikovih in ionskih vezi ter hidrofobnimi in Van der Waalsovimi interakcijami. Kovalentne vezi nastanejo le občasno [2]. Pri sami reakciji se encimi ne porablajo, ne postanejo del končnega produkta reakcije, temveč spreminjajo le kemične vezi drugih spojin. Vsak encim katalizira specifično reakcijo [14]. Po zaključku reakcije se sprostijo in lahko ponovno sodelujejo v naslednji biokemijski reakciji. Preprosta reakcija, kjer se substrat A preoblikuje v produkt B, reakcija pa je katalizirana z encimom E, je lahko predstavljena na naslednji način:



Encim substrat veže in ga dogradi ali pa razcepi na manjše molekule. Vsaka vrsta encima deluje specifično in je prilagojena za točno določeno nalogo.

Encimi se med seboj ločijo glede na obliko molekule in porazdelitev naboja aktivnega mesta. Aktivno mesto je področje, kjer poteče kataliza in je le majhen del encima. Zagotoviti mora, da se substrat veže ter da ostale molekule ne motijo katalize. E. Fischer je že leta 1890 ponazoril obliko aktivnega mesta encima in komplementar-

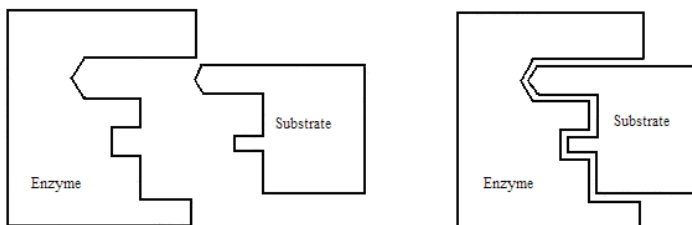
reached by forming an intermediate enzyme – substrate. Enzymes bind to substrates by a combination of hydrogen and ionic bonds, as well as by hydrophobic and Van der Waals interactions. Covalent bonds are only occasionally formed [2]. In the reaction itself the enzymes are not used up, they do not become a part of the final product of the reaction, but only change the chemical bonds of other compounds. Each enzyme catalyses a specific reaction [14]. At the end of the reaction they are released and can participate again in the next biochemical reaction. A simple reaction, where substrate A is transformed into product B and the reaction is catalysed by enzyme E, can be represented in a following way: (Equation 1).

The enzyme substrate bond and upgrades it or splits it into smaller molecules. Each type of enzyme works specific and it is adapted for precise and define reaction.

Enzymes are distinguished according to the form of the molecule and the charge distribution of the active side. The active side is an area where catalyses occurs and is just a small part of the enzyme. It must provide an environment where the substrate can bond and other molecules do not interfere with catalyses. E. Fisher, as far back as 1890, illustrated the shape of the active side of the enzyme and the complementary of the substrate and thus explained the specifics of enzyme action, which has become known as the 'lock and key' model. The active side of the enzyme, the lock, with an accurately defined rigid structure can only suit a substrate, the key, which is adapted only to it.

Enzymes differ from chemical catalysts in several important characteristics [2]:

- enzymes catalysed reactions are several times faster than chemically catalysed ones. Compared to the non-catalysed reaction the rates is from 10^8 to 10^{10} higher [15],
- enzymes have far greater reaction specificity than chemically catalysed reactions and rarely form byproducts,
- enzymes catalyse a reaction under mild reaction conditions: the temperature is below $100\text{ }^\circ\text{C}$, the atmospheric pressure and a pH of around 7 are needed.



Picture 4: Schematic representation of the 'lock and key' mechanism [15].

nost substrata in na ta način razložil specifičnost encimskega delovanja. To je postalo znano kot model ključavnice in ključa. Aktivno mesto encima (ključavnica) s točno definirano togo strukturo se lahko prilaga le k substratu (ključ), ki je prilagojen le zanj.

Od kemičnih katalizatorjev se encimi razlikujejo v več pomembnih značilnostih [2]:

- encimsko katalizirane reakcije so nekajkrat hitrejše kot kemično katalizirane reakcije. V primerjavi z nekatalizirano reakcijo je hitrost za od 10^8 do 10^{10} -krat večja [15],
- encimi imajo veliko večjo specifičnost reakcije kot kemično katalizirane reakcije in redko tvorijo stranske produkte,
- encimi katalizirajo reakcijo pod zelo milimi reakcijskimi pogoji: temperatura je pod $100\text{ }^\circ\text{C}$, uporablja se atmosferski tlak in pH okoli 7.

3.1 Kemična zgradba encimov

Glede na kemično zgradbo encime uvrščamo med proteine. Proteine sestavlja en ali več polipeptidov, ki so sestavljeni iz zaporedja določenih aminokislin, med seboj povezanih s peptidno vezjo. V polipeptidih se pojavlja okoli 20 različnih aminokislin. Imajo sredinski (α) ogljikov atom, na katerega so vezane primarna amino skupina ($-\text{NH}_2$), karboksilna skupina ($\text{O}=\text{CR}-\text{OH}$ ali $-\text{COOH}$), vodikov atom (H) in stranska polarna ali nepolarna skupina. Polarne skupine, kot so $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$, $-\text{CONH}_2$, so ionskega karakterja, hidrofilne in vodotopne. V vodnih raztopinah so lahko stabilizirane z vodikovimi vezmi. Nahajajo se večinoma na površini encima. Nepolarne skupine (arilne in alkilne verige), ki se nahajajo v notranjosti encima, pa so relativno vodonetopne in bolj topne v organskih topilih.

Peptidna vez, ki združuje aminokislino v polipeptide, nastane z odstranitvijo vode. Je toga in planarne strukture, ostale vezi polipeptida pa lahko prosto rotirajo. Zaradi zmanjšanja steričnega vpliva med sosednjimi stranskimi verigami nastanejo intermolekulske vodikove vezi. Nastala polipeptidna veriga ima prosto eno karboksilno in eno amino skupino [2]. Edina kovalentna vez, poleg glavne poliamidne vezi, so $-\text{S}-\text{S}-$ disulfidni mostovi. Celotna struktura je stabilizirana z velikim številom relativno šibkih Van der Waalsovih interakcij alifatske verige, $\pi-\pi$ kompleksom aromatskih enot ali vezmi med nabitimi deli molekule.

3.1 Chemical structure of enzymes

According to their chemical structure enzymes are classified as proteins. Proteins consist of one or more polypeptides and each polypeptide is a chain of amino acids linked together by peptide bonds. 20 different amino acids could be found in polypeptides. They have a central (α) carbon atom to which is attached a primary amino group ($-\text{NH}_2$), a carboxyl group ($\text{O}=\text{CR}-\text{OH}$ or $-\text{COOH}$), a hydrogen atom (H) and a side polar or nonpolar group or chain. Polar groups such as $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$, $-\text{CONH}_2$ are ionic, hydrophilic and water soluble. They may be stabilized by hydrogen bonding in aqueous solution. They are mostly found on the surface of the enzyme. Nonpolar groups (aryl and acyl chains) that are found in the inner part of the enzyme are relatively insoluble in water, but more soluble in organic solvents.

The peptide bond that bonds the amino acids into polypeptides is formed by removing water. It is rigid and of planar structure, while the other polypeptide bonds can rotate freely. Due to decrease in steric influence between the neighbouring side chains, intermolecular hydrogen bonds are formed. The formed polypeptide chain has one free carboxyl and one free amino group [2]. The only covalent bond besides the main polyamide bond is the $-\text{S}-\text{S}-$ disulphide bridges. The whole structure is stabilised by a large number of relatively weak Van der Waals interactions of aliphatic chain, $\pi-\pi$ complex of aromatic units or bonds between the charged parts of the molecule.

The surface of the enzyme is coated with a layer of water which is strongly bonded. The remaining water, approximately 5 to 10 % compared to the entire weight of a dry enzyme, is referred to as structural water. It is a typical part of an enzyme that is needed to maintain the three-dimensional structure of the enzyme (and consequently its activity) and is considerably different in its physical form from the mass water in the solution that it is coated by. The rotation of the bonded water is very limited and cannot freely reorientate during freezing. A radical drying of the enzyme (in a chemical sense) forces the molecule to change its configuration and thus lose its activity.

Površina encima je prevlečena s plastjo vode, ki je močno vezana. Preostala voda, približno 5 do 10 % glede na celotno težo suhega encima, se imenuje strukturna voda. Je značilen del encima, ki je potreben, da se obdrži tridimenzionalna struktura encima (in s tem njegova aktivnost) in se v fizični obliki močno razlikuje od masne vode v raztopini, ki ga obdaja. Rotacija vezane vode je zelo omejena in se ne more prosto preorientirati med zmrzovanjem. Temeljito sušenje encima (v kemičnem smislu) sili molekulo, da spremeni konfiguracijo in tako izgubi aktivnost.

3.2 Pektinaze

Pektinolitični encimi ali pektinaze so heterogena skupina sorodnih encimov, ki hidrolizirajo pektinske substance, prisotne predvsem v rastlinah [7]. Po mednarodni nomenklaturi se glede na specifičnost reakcij uvrščajo v tretjo skupino (EC3) – hidrolaze [14]. Reakcijo katalizirajo s pomočjo vode po naslednji enačbi:



Pektinaze proizvajajo številni mikroorganizmi, kot so na primer bakterije in glive. Skoraj vsi komercialni proizvodi pektinaz se pridobivajo iz gliv, v industrijski proizvodnji pektinolitičnih encimov najpogosteje uporabljajo glive vrste *Aspergillus niger* [7]. Ta vrsta mikroorganizma ima status GRAS (Generally Regarded As Safe), kar pomeni, da so iz njih proizvedeni metaboliti varni za uporabo. Iz njih se lahko proizvajajo številne vrste pektinaz, vključno s polimetilgalakturonazami, poligalakturonazami in pektinesterazami. Proizvajajo pa jih tudi iz drugih mikroorganizmov, kot so *Penicillium frequentans*, *Mucor pusillus* in drugih. Njihova stabilnost je najboljša v območju pH med 5 in 6. S pomočjo gensko spremenjenih mikroorganizmov (predvsem različnih vrst organizmov *Bacillus*) so razvili tudi alkalne pektinaze, ki so stabilne v območju pH med 8 in 9. Glavni proizvajalci komercialnih produktov pektinaz so Novozymes (Nizozemska), Novartis (Švica), Roche (Nemčija) in Biocon (Indija) [16]. Produkta pektinaz lahko zasledimo pod različnimi imeni. Kisle pektinaze tržijo pod naslednjimi komercialnimi imeni: Forylase KL – Cognis, Viscozyme 120 L – Novozymes, Pectinase P9179, Pectinase p3026 – Sigma Chemical Co., Pectinase 62L – Biocatalysts, Multifect pectinase PL – Genencor International, Beisol HP – CHT; alkalne pektinaze pa pod naslednjimi komercialnimi imeni: Bioprep 3000L, Pulpzyme HC, Scourzyme L – Novozymes, Baylase EVO – Bayer, Unizim PEC – Collo-Center SA, Beisol PRO – CHT, ter številnimi drugimi imeni.

3.3 Uporaba pektinaz

Pektinaze spadajo med prve namensko uporabljene encime. Pri pripravi vin in sokov so jih komercialno uporabili že daljnega leta 1930. Šele leta 1960 so kemično naravo rastlin bolj raziskali, zaradi česar je postala uporaba encimov bolj smotrna [8]. S poznavanjem strukture pektinskih substanc in mehanizma, s katerim pektinoli-

3.2 Pectinases

The pectinolytic enzymes or pectinases are a heterogeneous group of related enzymes that hydrolyse pectin substances present mainly in plants [7]. According to an international nomenclature they are classified into the third group (EC3) – hydrolases [14] due to the specifics of the reactions. The reaction is catalysed with the help of water (Equation 2).

The pectinases are produced by numerous microorganisms such as bacteria and fungi. Almost all of the commercial products of the pectinases are extracted from fungi, in industrial production of pectinolytic enzymes fungi *Aspergillus niger* [7] are most commonly used. This type of microorganism has a GRAS (Generally Regarded As Safe) status meaning that the produced metabolites are safe for use. Numerous types of pectinases can be produced from them including polymethylgalacturonases, polygalacturonases and pectinesterases. They can also be produced from other types of microorganisms, such as *Penicillium frequentans*, *Mucor pusillus* and others. Their stability is best in the pH range between 5 and 6. With the help of genetic changed microorganisms the alkaline pectinases were produced, they are active in the pH range between 8 and 9. The leading producers of the commercial products of pectinases are Novozymes (Netherlands), Novartis (Switzerland), Roche (Germany) and Biocon (India) [16]. Products of pectinases are found under different names. Acid pectinases are marketed under the following commercial names: Forylase KL – Cognis, Viscozyme 120 L – Novozymes, Pectinase P9179, Pectinase p3026 – Sigma Chemical Co., Pectinase 62L – Biocatalysts, Multifect pectinase PL – Genencor International, Beisol HP – CHT; and alkaline pectinases under the following commercial names: Bioprep 3000L, Pulpzyme HC, Scourzyme L – Novozymes, Baylase EVO – Bayer, Unizim PEC – Color-Center SA, Beisol PRO – CHT as well as numerous other names.

3.3 The application of pectinases

Pectinases were some of the first enzymes to be used in homes. Their commercial application was first observed in 1930 for the preparation of wines and fruit juices. Only in 1960s

tični encimi razgrajujejo pektinske substance, se je uporaba močno povečala [16]. Tako so v današnjem času pektinaze med encimi, ki imajo najboljšo perspektivo za nadaljnjo uporabo. Pomembno vlogo predstavljajo v živilski industriji pri proizvodnji sokov, obdelavi odpadnih vod, fermentaciji kave in čaja, pripravi živalske krme in ekstrakciji citronskega olja, v papirni industriji in za druge različne biotehnoške aplikacije [7]. V tekstilni industriji uporabljajo pektinaze kot sredstvo za izkuhanje bombaža ter pri biopripravi stebelnih vlaken, kot so lan, ramija in juta [14].

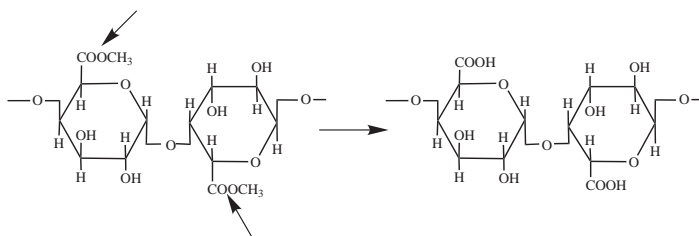
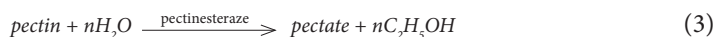
3.4 Vrste pektinaz

Pektinaze se delijo na tri skupine [8]:

- glede na vrsto substrata, ki ga razgrajujejo: pektin, pektinska kislina, oligo-D-galakturonat,
- glede na vrsto reakcije, s katero katalizirajo razgradnjo: transeliminacija ali hidroliza,
- glede na razcep, ki je lahko naključni (endo- tip pektinaz) ali na koncu verige (ekso- tip pektinaz).

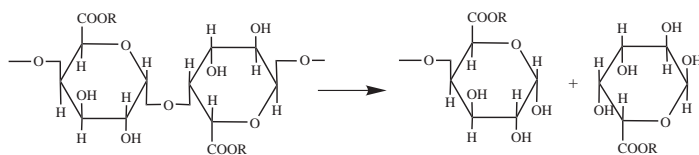
Pektinske substrate razgrajujejo naslednji tipi encimov [2, 7, 16–18]:

- pektinesteraze (EC 3.1.1.11) katalizirajo deesterifikacijo metilne skupine polimetilgalakturona, nastane pektinska kislina (pektat) in etanol:



Picture 5: Schematic representation of the place of attack of the pectinesterases and formation of the pectic acid [7, 16].

- poligalakturonaze katalizirajo hidrolizo 1,4- α -glikozidne vezi v poligalakturonatu z vpeljavo vode preko kisikovega mostu. Delijo se na dve skupini glede na vrsto napada polimera: endopoligalakturonaze (EC 3.2.1.15) hidrolizirajo pektinsko kislino naključno, medtem ko eksopoligalakturonaze (EC 3.2.1.67)



Picture 6: Schematic representation of the cleavage of the polygalacturonic acid with polygalacturonases [7, 16]. $R = H$ for the polygalacturonase (EC 3.2.1.15) and $R = \text{CH}_3$ for the polymethylgalacturonases.

was the chemical nature of plant tissues become apparent and with this knowledge, researcher began to use a greater range of enzymes more efficiently [8]. By learning about the structure and mechanisms of the pectin substances by which pectinolytic enzymes degrade pectin substances, their application has increased considerably [16]. Thus, pectinases are today among the enzymes with the best perspective for further application. They play an important role in the production of juices in food industry, in processing of the waste waters, the fermentation of coffee and tea, the preparation of animal forage and extraction of citric oil, in paper industry and have other biotechnological applications [7]. In the textile industry pectinases are used as agents in cotton scouring and in the biopreparation of bast fibers such as flax, ramie and jute [14].

3.4 Types of pectinases

Pectinases are classified into three groups [8]:

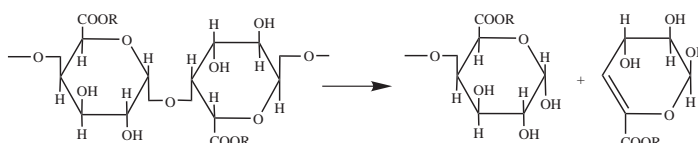
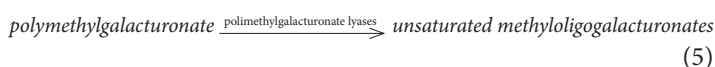
- according to the type of substrate they degrade into: pectin, pectic acid or oligo-D-galacturonate,
- according to the type of reaction used to catalyse the degradation: trans-elimination or hydrolysis,
- according to the cleavage that can be random (endo- type of pectinases) or at the end of the chain (endwise or exo- type of pectinases).

The pectic substrates are degraded by the following types of enzymes [2, 7, 16-18]:

- pectinesterases (EC 3.1.1.11) catalyze deesterification of the methoxyl group of polymethylgalacturonate to release pectic acid (pectate) and ethanol (Equation 3 and Picture 5).
- polygalacturonases catalyse the hydrolytic cleavage of 1,4- α -glycosidic bonds of polygalacturonate with introduction of water across the oxygen bridge. They can be classified into two groups according to the type of attack of the polymer: endopolygalacturonases (EC 3.2.1.15) caused random cleavage while exopolygalacturonases (EC 3.2.1.67) caused sequential cleavage from non-reducing end of the pectin chain (Picture 6).
- pectin lyases cleave polygalacturonate or pectin chains via β -elimination resulting in the formation of a double bond between C4 and

cepijo na koncu verige, običajno iz nereducirajočega konca pektinske kisline.

- pektin liaze cepijo poligalakturonate ali pektinske verige preko β -eliminacije, nastane dvojna vez med četrtnim in petim ogljikovim atomom na nereducirajočem koncu, CO_2 se izloči. Obstajajo trije glavni tipi liaz: endopoligalakturonat liaze (EC 4.2.2.2), ki naključno cepijo poligalakturonske verige, eksopoligalakturonat liaze (EC 4.2.2.9), ki cepijo na koncu verige poligalakturonata in nastajajo nenasičeni galakturonati ter endopolimetilgalakturonat liaze (EC 4.2.2.10), ki cepijo pektin naključno, pri čemer nastajajo nenasičeni metiloligogalakturonati. Reakcije, katalizirane z liazami, so lahko prikazane na sledeči način:

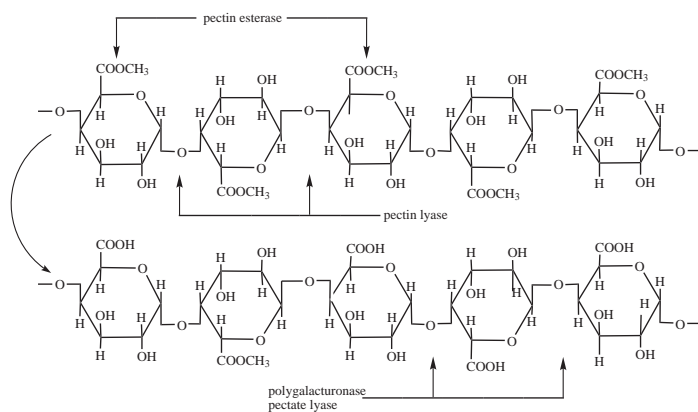


Picture 7: Schematic representation of the cleavage of pectin with pectin lyases [7, 16]. $R = H$ for the polygalacturon lyases and $R = \text{CH}_3$ for the pectin lyases (EC 4.2.2.10).

- protopektinaze katalizirajo raztapljanje protopektina z naslednjo reakcijo:



Delijo se na osnovi reakcijskega mehanizma na A-tip protopektinaz, te reagirajo z notranjim delom, to je poligalakturonskim kislim področjem protopektina, ter na B-tip protopektinaz, te pa reagirajo z zunanjim delom, to je polisaharidnimi verigami, ki lahko povezu-



Picture 8: Illustration of action sites of different pectinases on pectin [19].

C5 at the non-reducing end, CO₂ is liberated. There are three main types of lyases: endopolygalacturonate lyases (EC 4.2.2.2), which randomly cleave polygalacturonate chains, exopolygalacturon lyases (EC 4.2.2.9), which cleave at the chain end of polygalacturonate yielding unsaturated galacturonates and endopolymethylgalacturonate lyases (EC 4.2.2.10), which randomly cleave pectin producing non-saturated methyloligogalacturonates.

The reactions catalysed by lyases can be represented in the following way: (Equation 4, Equation 5 and Picture 7).

– protopectinases catalyze the solubilization of protopectin with the following reaction: (Equation 6).

They split on the basis of a reaction mechanism of A-type protopectinases which react with the inner site, i.e. the polygalacturonic acid region of protopectin, whereas B-type protopectinases react on the outer side, i.e. on the polysaccharide chains that may connect the polygalacturonic acid chain and cell wall constituents.

The mixture of all the enzymes almost entirely degrades pectin to the galacturonic acid. Picture 8 shows areas of the attack of different pectinases enzymes on pectin. Pictures 6, 7 and 8 show that the pectinases catalyze the degradation of 1,4- α -glycosidic bond in pectin causing the polygalacturonic acid to break into smaller water soluble units.

3.5 Measuring the activity of pectinases

For determining the activities of pectinases different procedures can be used, depending on the type of pectinases [7, 17, 20, 21]. Protopectinase activities are assayed by measuring the amount of pectic substance liberated from protopectin by the carbazole-sulphuric acid method. The pectin concentration is measured as D-galacturonic acid from its standard curve. One unit of polypectinase activity is defined as the enzyme that liberates pectin substance corresponding to 1 μ mol D-galacturonic acid per millilitre of reaction mixture under assay conditions.

The activity of polygalacturonases can be determined by measuring the rate of increase in number of reducing groups with colorimetric methods or arsenmolybdate-copper meth-

jejo poligalakturonsko kislino verigo in konstrukcijo celične stene.

Mešanica vseh encimov skoraj v celoti razgradi pektin do galakturonske kisline. Slika 8 prikazuje mesta napada različnih pektinaznih encimov na pektin.

Iz slik 6, 7 in 8 je razvidno, da pektinaze katalizirajo razpad 1,4- α -glikozidne vezi v pektinu. Pri tem razpade poligalakturonska kislina v manjše vodotopne enote.

3.5 Merjenje aktivnosti pektinaz

Za določanje aktivnosti pektinaz se lahko uporabijo različni postopki, kar je odvisno od tipa pektinaz [7, 17, 20, 21]. Aktivnost protopektinaz se določa z merjenjem količine pektinske substance, ki se sprošča iz protopektina, s karbazol-žvepleno kislino metodo. Koncentracija pektina se določa kot sproščena D-galakturonska kislina s pomočjo umeritvene krivulje. Ena enota aktivnosti protopektinaze je definirana, ko encim sprosti 1 μ mol D-galakturonske kisline na mililiter reakcijske mešanice pri preučevanih pogojih.

Aktivnost poligalakturonaz se lahko določa z merjenjem hitrosti naraščanja reducirajočih skupin s kolorimetrično metodo in arsenomolibdat-bakrovo metodo. Ena enota aktivnosti poligalakturonaz je definirana, ko encim sprosti 1 μ mol ml⁻¹ min⁻¹ galakturonske kisline pri standardnih pogojih. Uporabna je tudi metoda znižanja viskoznosti raztopine pektina. Enota encimske aktivnosti je najpogosteje izbrana kot količina potrebnega encima, ki povzroči določeno znižanje viskoznosti v enoti časa.

Najbolj primerna metoda za merjenje aktivnosti pektinaz je merjenje porasta absorbanca raztopine pektina, na katero je učinkovita znana koncentracija pektinaz pri 235 nm. Enota encimske aktivnosti je definirana kot količina encima, ki sprosti 1 μ mol nenasičenega produkta na minuto pri preučevanih pogojih. Uporabni sta tudi metodi merjenja reducirajočih skupin in redukcije viskoznosti raztopine pektina.

4 Izkuhanje

4.1 Alkalno izkuhanje

Najbolj razširjen postopek za odstranitev primesi iz bombaža je postopek izkuhanja z NaOH (klasično ali alkalno izkuhanje). Postopek poteka pri visoki temperaturi v kopeli, ki vsebuje do 4 % NaOH, različne tenzide in emulgirna sredstva. Pri tem postopku se učinkovito odstranijo voski, pektini, hemiceluloza in proteini iz kutikule ter primarne stene bombažnih vlaken. S površine vlaken se odstranijo tudi prah, različne kovinske soli, kemijske in proce-sne nečistoče, delno pa se odstranijo tudi nezrela vlakna in semenske luščine. Poleg naštetih prednosti pa ima postopek tudi slabosti. Na vlaknih lahko v alkalnem ob stiku z zračnim kisikom nastaja oksiceluloza. V primeru neenakomerne koncentracije raztopine je izkuhanje neegalno, mestoma pa lahko pride celo do mercerizacije bombažnega vlakna. Po končanem postopku je potrebno

od. One unit of enzyme activity is defined as the enzyme releases $1 \mu\text{mol ml}^{-1} \text{min}^{-1}$ galacturonic acid under standard assay conditions. The decrease in viscosity of the substrate solution is a useful method as well. The unit of enzyme activity is mostly selected as the amount of enzyme required for attaining a certain decrease of viscosity per unit time.

The most convenient method of following the activity of lyases is to measure the increase in absorbance at 235 nm. One unit of enzyme activity is defined as the amount of enzyme that releases $1 \mu\text{mol}$ of unsaturated product per minute under assay conditions. Reducing group methods and viscosity reduction method are also useful in determining the lyase activity.

4 Scouring

4.1 Alkaline scouring

The most commonly used procedure for removing noncellulosic material from cotton is the procedure of scouring with NaOH (classical or alkaline scouring). The procedure is performed at a high temperature in a bath that contains up to 4 % NaOH, different surfactants and emulsifier agents. Waxes, pectins, hemicellulose and proteins from the cuticle and the primary wall of the cotton fibres are efficiently removed in this procedure. Dust, different metal salts, chemical and processing impurities are also removed from the surface of the fibres, and partly also immature fibres and seed husks. Besides all the advantages mentioned, the procedure has some disadvantages. In the alkaline medium in contact with oxygen from the air oxycellulose can be formed on fibres. In cases when the solution is irregular, the scouring is unequal since mercerisation of the cotton fibre can occur randomly. Having concluded the procedure, the fabric needs to be thoroughly rinsed and neutralised, with a considerable amount of water used in the process. Salts formed in neutralisation needs special procedures of cleaning. Due to high temperature a lot of energy is consumed in the process.

The efficiency of scouring is evaluated by determining residues of the different types of impurities, especially waxes and pectin that are found on the fibres. Cracks are formed on the fibres,

tkanino temeljito izpirati in nevtralizirati, za kar se porabi velika količina vode. Pri nevtralizaciji nastajajo tudi soli, ki potrebujejo specialne postopke čiščenja. Zaradi visoke temperature se porabi tudi velika količina energije.

Učinkovitost izkuhavanja se ovrednoti z določevanjem preostanka različnih tipov nečistoč, predvsem voskov in pektina, ki se nahajajo na vlaknih. Na vlaknih nastanejo razpoke, kutikula in primarna stena se odstranita. Fina struktura vlakna se ne spremeni, le malenkostno se spremeni stopnja kristaliničnosti bombaža. Največja sprememba na bombažni tkanini je izguba mase. Dolžina tkanine se zaradi skrčenja med vrenjem skrajša, zato se spremenita gostota in pretržna sila, ki se običajno povečata. Najpomembnejša sprememba pa je povečana omočljivost, ki je nujna lastnost za dobro in enakomerno beljenje, barvanje in končne obdelave. Omočljivost mora biti dobra ne samo v prostorih med vlakni, temveč tudi v notranjosti vlakna [13].

4.2 Bioizkuhavanje

Bioizkuhavanje je postopek izkuhavanja bombaža, kjer se namesto alkalije uporablja ekološko sprejemljivejše encime pektinaze. Postopek poteka pri temperaturi do $60 \text{ }^\circ\text{C}$, maksimalno eno uro. Glede na tip pektinaz je kopel rahlo kislila ali rahlo alkalna. V kopel je priporočljivo dodajati neionski tenzid in, odvisno od tipa pektinaz, kompleksant. Postopek je osnovan na dejstvu, da pektin deluje kot vrsta cementa ali lepila, ki stabilizira primarno steno bombažnih vlaken. Pri delovanju pektinaz nastane med pektinazo in pektinom kompleks, kar povzroči hidrolizo pektinskih substanc. Rezultat te delne hidrolize je razcep vezi med kutikulo in celuloznim telesom [22]. Zunanje plasti se destabilizirajo in se v sledečih postopkih izpiranja odstranijo. Encimi se sprostijo in se ponovno povežejo s pektinom. Postopek se ponavlja, dokler encim ne uničimo kemično, s spremembo pH ali temperature [23]. Z odstranitvijo pektina, ki v vlaknih deluje kot lepilo med celuloznim in neceluloznim delom, pa se odstranijo tudi ostale necelulozne snovi. Postopek bioizkuhavanja da na otip mehkejša vlakna kot konvencionalno izkuhavanje, vendar je stopnja beline slabša in postopek ni primeren za odstranjevanje semenskih primesi in noplekov [2]. Potencialne prednosti, ki delajo encimatsko izkuhavanje komercialno privlačno, vključujejo boljšo kakovost vlaken (boljši otip in višjo trdnost), manj odpadne vode, prihranke energije in kompatibilnost z drugimi postopki, opremo in materiali [12].

4.3 Razvoj in pogoji bioizkuhavanja

Začetne študije encimskih obdelav za izkuhavanje oziroma čiščenje bombažnih vlaken, ki so jih izvajali nemški raziskovalci [24–27], so vključevale pektinaze, proteaze in lipaze, ki delujejo na bombažne nečistoče, ter celulaze, ki hidrolizirajo celulozno verigo. Sledili so številni drugi raziskovalci: Li, Hardin, Hartzell, Buchert, Traore in Karapinar s sodelavci [22, 19, 28–31]. Ugotovili so, da so najučinkovitejše celulaze in pektinaze, manj lipaze in najmanj pro-

cuticle and the primary cell are removed. The fine structure of the fibre does not change, only the degree of crystallinity of cotton is slightly changed. The most noticeable change in the cotton fabric is the loss of mass. The length of the fabric shortens during boiling due to shrinking, causing the increasing of density and the tearing force. The most important change is the increased wettability which is a necessary property for a successful and even bleaching, dyeing and final treatment. The wettability needs to be good not only in spaces between the fibres but in the inner parts of the fibre as well [13].

4.2 Bioscouring

Bioscouring is a procedure of scouring of cotton where ecologically more acceptable pectinases enzymes are used instead of alkali. The procedure is in progress for one hour maximum at a temperature of 60 °C. Considering the type of pectinases the bath may be slightly acidic or alkaline. It is recommendable to add the non-ionic surfactant into the bath and, depending on the type of the pectinases, a sequestering agent. The procedure is based on a fact that pectin acts as a type of cement or glue that stabilises the primary cell of the cotton fibres. When the pectinases are active a complex is formed between the pectinases and the pectin which causes the hydrolysis of the pectin substances. The result of this hydrolysis is a split of the bond between the cuticle and the cellulose body [22]. The outer layers are destabilised and removed in the following procedures of rinsing. The enzymes are released and bond again with the pectin. The procedure is repeated until the enzyme is not destroyed chemically, with the change in pH or in the temperature [23]. By removing pectin, which acts as a glue between the cellulose and noncellulose part, other noncellulose substances are removed. The procedure of bioscouring gives softer fibres than conventional scouring, however the degree of whiteness is lower and the procedure is not appropriate for removing seed-coat fragments [2]. The potential advantages that make the enzyme scouring commercially appealing, are a higher quality of the fibres (softer to the touch and better strength), less waste waters, economy of energy and compatibility with other procedures, equipment and materials [12].

teaze. Na osnovi svojih študij so zaključili, da preprost postopek s pektinazami v prisotnosti neionskega tenzida zadošča za doseganje dobre vpojnosti [23, 30, 32–41]. Izkuhanje s pomočjo celuloze se kljub dobri vpojnosti materiala ni razširilo, ker je na vlaknih prišlo do prevelikih poškodb [29].

Prve raziskave s pektinazami kot sredstvom za izkuhanje bombaža so bile narejene za optimiziranje pogojev njihovega delovanja. Na aktivnost encimov vpliva koncentracija encimov v kopeli, čas in temperatura obdelave, pH kopeli, dodatki v kopel in mehansko delovanje.

Koncentracija pektinaz

Zaradi zelo različnih encimskih pripravkov se dodana količina pektinaz od raziskave do raziskave močno razlikuje. Koncentracije so običajno nizke, od 0,05 do 2 % glede na maso vlaken. Povečanje koncentracije nad predpisano (optimalno) vrednost ne pospešiti niti ne izboljša učinkovitosti obdelave.

Temperatura

Temperatura bioizkuhanja je v primerjavi s klasičnim izkuhanjem veliko nižja, saj je optimalna temperatura od 40 do 60 °C [22, 36, 37], nad to temperaturo pektinaze izgubijo svojo aktivnost, ker višja temperatura encime uniči. Vendar pa tako nizka temperatura ne zadošča za odstranjevanje voskov, ki imajo točko tališča nad 70 °C. Za boljšo odstranitev primesi se zato najpogosteje priporoča dvig temperature kopeli po končanem izkuhanju. Drug razlog dviga temperature je tudi deaktiviranje encimov. Same pektinaze sicer do celuloznih vlaken niso škodljive, vendar pogosto encimski preparati vsebujejo tudi sledi celuloze, ki pa bi na vlaknih lahko povzročile poškodbe. Hartzell in Hsieh [28] sta za boljšo odstranitev hidrofobnih primesi pred bioizkuhanjem izvedli 3-krat po 2-minutno predobdelavo v vodi pri 100 °C. Ta predobdelava je imela podobne pozitivne učinke na bioizkuhanje s pektinazo kot dodatek celuloze v izkuhalno kopel. Lenting [42] pa je za boljšo odstranitev hidrofobnih snovi predlagal višjo temperaturo izpiralne kopeli. Pri tem se hkrati s hidrofobnimi snovmi učinkovito odstranijo tudi razgrajeni ostanki pektina.

pH kopeli

Poleg temperature je ključnega pomena za aktivnost in stabilnost encima tudi pH okolja. Večina encimov je aktivna v območju pH med 5 in 9. Aktivni so v širšem območju pH, pri ekstremni vrednosti pa se tridimenzionalna oblika encimov poruši in encimi izgubijo svoje katalitično obnašanje. Alkalno ali kislo okolje je odvisno od tipa pektinaz [35, 37, 43]. Poznane so namreč kisle pektinaze, ki delujejo v rahlo kislem mediju (pH med 4 in 6), in alkalne pektinaze, ki delujejo v rahlo alkalnem mediju (pH med 7 in 9), na bombaž pa podobno učinkujeta obe vrsti pektinaz [44, 45]. V kislem pride do razpada pektinske strukture že brez dodatka pektinaz, kar je pogosto razlog boljšega delovanja kislinskih pektinaz v primerjavi z alkalnimi pektinazami [46].

4.3 The development and conditions of bioscouring

The starting studies of enzyme treatment for scouring that is, cleaning of cotton fibres, were carried out by German researchers [24–27], and they included pectinases, proteases and lipases that act upon impurities and cellulases which hydrolyse the cellulose chain. Many other researchers followed in their path: Li, Hardin, Hartzell, Buchert, Traore and Karapinar with colleges [22, 19, 28–31]. They established that cellulases and pectinases are the most effective ones, lipases less with proteases being the least effective. On the basis of their studies they concluded that a simple procedure with pectinases in presence of non-ionic surfactant is sufficient to attain good absorbency [23, 30, 32–41]. Scouring by cellulases has not widened in spite of good absorbency of the material since the damage to the fibres was too noticeable [29].

The first researches including pectinases as agents for scouring cotton were carried out to optimise the conditions of their activity. The concentration of the enzymes in the bath as well as time and temperature of treatment, pH of the bath, additives in the bath and the mechanical treatment all influence on the activity of the enzymes.

Concentration of pectinases

Due to a wide variety of enzyme solutions, the added amount of pectinases strongly differs from research to research. The concentrations are usually low, from 0.05 to 2 % according to the weight of the fibres. The increase of concentration above the optimal value neither enhances nor improves the efficacy of the treatment.

Temperature

The temperature of bioscouring is much lower compared to classic scouring, the optimal temperature is from 40 to 60 °C [22, 36, 37]. Above the mentioned temperature the pectinases lose their activity since a higher temperature destroys the enzymes. However, a temperature that is too low does not suffice for removing the waxes, which have a melting point above 70 °C. A raise in temperature of the bath after completing the scouring is recommended for a better removal of the noncellulosic ma-

Čas delovanja

V začetnih raziskavah so dolge čase obdelave izpostavljali kot glavno slabost encimskega izkuhavanja [41]. Z razvojem novejših pektinaz pa so se skrajševali tudi časi obdelav. Tako sedanje oblike pektinaz potrebujejo za svoje delovanje od 30 do 60 minut [35, 47]. Lenting in Zwier [48] celo trdita, da je v kombinaciji z učinkovitim izpiranjem zadosten čas obdelave že nekaj minut.

Dodatki v kopel

Velik vpliv na odstranjevanje neceluloznih nečistoč imajo tudi dodani tenzidi, vendar je pri dodajanju tenzida v kopel potrebna pazljivost. Anionski tenzidi lahko tvorijo komplekse s proteini in vplivajo na strukturo. Kationski tenzidi podobno vplivajo na proteine, vendar z manjšo afiniteto. Katalitično aktivnost encimi običajno zadržijo v raztopini z neionskimi tenzidi (neionski tenzidi se s proteini ne povežejo), razen če koncentracija tenzida v raztopini v veliki meri preseže kritično micelno koncentracijo [40]. Neionski tenzidi so kompatibilni z encimi in ne rušijo njihove tridimenzionalne strukture. Pospešijo učinke izkuhavanja zaradi zmanjšanja površinske napetosti vlaken in lažje penetracije encima v mikropore in razpoke vlaken. Nenazadnje tenzid povleče encim nazaj v kopel, kjer je ponovno na razpolago za nadaljnje katalitično delovanje [39, 40, 43, 44]. Tenzidi sodelujejo tudi pri odstranitvi voskov in maščob [44, 49].

Topnost encimov poveča nizka koncentracija soli. Pri velikih koncentracijah soli pride do velikega števila interakcij med soljo in vodo, kar povzroči zmanjšanje interakcij med proteinom in vodo, posledica pa je izločanje encima iz raztopine [2]. Izogibati se moramo encimskih inhibitorjev, kot so težke kovine in ionski detergenti, ter produktov na osnovi formaldehida, ker deaktivirajo encim [2, 40].

Ena izmed možnosti za izboljšanje degradacije pektina je tudi dodatek kompleksanta. Znano je, da imajo kalcijevi ioni pomembno vlogo v strukturi pektina, ioni Ca^{2+} povezujejo nezaestrene molekule pektina. Z odstranitvijo tega iona se struktura pektina destabilizira, kar omogoča pektinazam lažji dostop do mest napada. Csiszar s sodelavci [50] je preučevala vpliv EDTA na delovanje pektinaz. Pri pH 5 je neaktiven, ker je pri tej vrednosti pH manj disociiran in je koncentracija kompleksov, ki nastanejo med kompleksantom in kalcijevim ionom, nizka. V nevtralnem mediju, še bolj pa v rahlo alkalnem mediju, ta kompleksant veže kalcijeve ione v večji meri, kar povzroči boljši razcep kompleksov pektina. Pri višji vrednosti pH je namreč moč kompleksiranja EDTA večja. Boljše delovanje EDTA v alkalnem ter zato boljše razgradnjo pektinskih substanc sta potrdila tudi Gamble [51] in Preša [46]. Losonczy s sodelavci [11] je preučevala dvostopenjsko obdelavo bombaža: najprej je obdelala bombaž v raztopini kompleksanta (EDTA), ki ji je sledila obdelava z encimi pektinazami. Ugotovila je, da se pri predobdelavi kalcijevi ioni odstranijo in da se struktura pektina poruši, vendar pa se tako odprta struktura proti koncu pred-

terial. A second reason for raising the temperature is also the deactivating of the enzymes. The pectinases alone are not harmful to the cellulose fibres, however, enzyme preparations often contain traces of cellulases which could be damaging to the fibres. Hartzell and Hsieh [28] have carried out a two-minute pre-treatment in water at 100 °C three times to allow a better removal of hydrophobic alloy. The mentioned pre-treatment had similar positive effects on bi-scouring with pectinases as an additive of cellulases into the scouring bath. Lenting [42] suggested a higher temperature of the rinsing bath for a better removal of hydrophobic substances. The degraded residue of pectin is successfully removed with the hydrophobic substances in the procedure itself.

pH of the baths

Beside the temperature, the pH of the environment is crucial for the activity and stability of the enzyme. The majority of enzymes are active in the pH range between 5 and 9. They are active in a wider pH range, however, at extreme values the three-dimensional form of the enzymes collapses and the enzymes lose their catalytic behaviour. Alkaline or acidic environment depends on the type of pectinases [35, 37, 43]. Acidic pectinases that function in a slightly acidic medium (pH between 4 and 6), as well as alkaline pectinases that function in a slightly alkaline medium (pH between 7 and 9) are known, both types have similar effects on cotton [44, 45]. In acidic medium the pectin structure degrades without adding the pectinases which is often the reason for a better functioning of the acidic pectinases over the alkaline pectinases [46].

Time of functioning

In the starting researches, longer times of treatment were pointed out as the main disadvantage of the enzyme scouring [41]. By developing new pectinases, the times of treatment have shortened. Thus, the present forms of pectinases need 30 to 60 minutes for their functioning [35, 47]. Lenting and Zwier [48] also claim that a few minutes of treatment are enough in combination with an effective rinsing.

obdelave sesede in ponovno zapre, kar povzroči, da je površina za napad encimov še bolj nedostopna. Pri istočasnem delovanju encima in EDTA so ugotovili, da kompleksant encimu pomaga pri razgradnji pektina. Encimi hidrolizirajo naravne polimere v substratu. Pri tem zrahljajo strukturo, kar povzroči, da je kovinski ion bolj dostopen in ga EDTA zato lažje kompleksira. EDTA izboljša učinkovitost komercialnih ksilanaz in kislih pektinaz in pospeši odstranitev nečistoč iz bombažne tkanine in degradacijo semen-skih ostankov. Uporaba EDTA v raztopini encima prav tako znatno vpliva na učinkovitost sledečih kemičnih postopkov [11, 52]. Kljub dobrim rezultatom pri istočasnem delovanju kompleksanta in pektinaz, je pri izbiri kompleksanta potrebna pazljivost. Premočni kompleksanti vežejo tudi kovinski ion, ki je prisoten v določenih vrstah encimov, t. i. metalo encimih (npr. Bioprep 3000L). Odstranitev tega kovinskega iona s kompleksantom poruši strukturo encima, kar povzroči deaktivacijo encima [11, 18, 42, 46, 49]. Zato priporočajo uporabo šibkejših kompleksantov, kot so fosfatni, silikatni ali karbonatni kompleksanti [49].

Gibanje kopeli

Pri bioizkuhanju bombaža pektinaze prodirajo v vlakna skozi kutikulo na mestih, kjer so razpoke in mikropore, in katalizirajo reakcijo hidrolize pektinskih molekul. Mešanje zrahlja vezi med primarno in sekundarno steno bombaža, kar povzroči, da na površini vlaken nastane več mikropor in razpok [40]. Zaradi tega encim lažje prodira v notranjost vlaken. Ko je biološko lepilo odstranjeno, se ostale necelulozne snovi primarne stene sprostijo in raztopijo, dispergirajo ali emulgirajo s tenzidi in šibkimi kompleksanti v bioizkuhalni kopeli. Hartzell-Lawson in Durant [47] trdita, da vpeljava mešanja v postopek izkuhanja s pektinazami močno poveča vpojnost bombažne tkanine. Mešanje, v obliki mešanja kopeli s tkanino ali kot trenje tkanine s tkanino, optimizira pektinazni postopek. Skrajša se čas obdelave in zmanjša se količina potrebnih pektinaz za doseganje dobre vpojnosti tkanine. Izmed naštetih dejavnikov je stopnja mehničnega dela najmanj pomemben dejavnik [30], vendar nekoliko izboljša učinke encimov pri izkuhanju [36, 40].

5 Vpliv bioizkuhanja na nadaljnje postopke plemenitenja

Po bioizkuhanju so bombažna vlakna temnejša kot po alkalnem izkuhanju. Pogosto so bioizkuhana vlakna celo za nekaj enot temnejša kot surova, neizkuhana vlakna [46]. Pri nadaljnjem beljenju z vodikovim peroksidom so ugotovili, da se po beljenju z vodikovim peroksidom boljša stopnja beline doseže na alkalno izkuhanem vzorcu kot na bioizkuhanem vzorcu, vendar je potrebno upoštevati, da so alkalno izkuhana vlakna zelo občutljiva za oksidi-

Additives in the bath

Added surfactants also have a big influence on removing noncellulosic impurities, however, caution is advised when adding surfactant. Anionic surfactants can form complexes with proteins and influence the structure. Cationic surfactants have a similar influence on proteins, however, with a lower affinity. Enzymes usually retain their catalytic activity in a solution with non-ionic surfactants (non-ionic surfactants do not bond with proteins), unless the concentration of the surfactants in the solution exceeds the critical micelle concentration [40]. Non-ionic surfactants are compatible with enzymes and do not break their three-dimensional structure. They accelerate the effects of scouring due to lowering the surface tension of the fibres and an easier penetration of the enzyme into micropores and cracks of the fibres. Ultimately, the surfactants pull the enzyme back into the bath where it is available for further catalytic activity [39, 40, 43, 44]. Surfactants take an active part in removing waxes and grease [44, 49].

The solubility of enzymes increases with a lower concentration of the salts. At high concentrations of salts a great number of interactions between the salt and water occur, which causes a decrease in interactions between the protein and water, the consequence being the elimination of the enzyme from the solution [2]. Enzyme inhibitors such as heavy metals and ionic detergents as well as product on the basis of formaldehyde need to be avoided since they deactivate the enzyme [2, 40].

One of the possibilities of improving the degradation of pectin is also the addition of the chelating agent. It is well known that calcium ions play an important part in the structure of the pectin, the Ca^{2+} ions bond the nonestrified molecules of pectin. By removing the ion, the structure of the pectin is destabilised which enables the pectinases an easier access to the areas of attack. Csiszar and colleges [50] studied the influence of EDTA on the functioning of the pectinases. At pH 5 it is inactive, since it is less dissociated at this lower value of the pH and the concentration of the complexing species that occur between the chelating agent and the calcium ion is low as well. In a neutral medium, or even more in a slightly alkaline medium, this

dativne poškodbe med beljenjem. Pride do večjih poškodb kot na vzorcih, izkuhanih s pektinazami [53, 54]. Losonczi s sodelavci [39] in Forte s sodelavci [55] trdijo, da se bioizkuhana vlakna lažje belijo, saj je razlika v stopnji beline pred in po beljenju bioizkuhanih vlaken večja kot razlika v stopnji beline alkalno izkuhanih vlaken pred in po beljenju.

Nekaj raziskovalcev je preučevalo možnosti kombiniranja bioizkuhavanja s predhodnim ali naslednjim postopkom. Zadostno omočljivost so dosegli s kombinacijo encimskega razškrobljenja in bioizkuhavanja [42, 45]. Tzanov s sodelavci [44] je za izkuhavanje uporabil razškrobilno kopel, ki je bila v sledečem belilnem postopku z glukoza oksidazami pomemben vir glukoze. Glukoza oksidaze v vodni raztopini ob prisotnosti glukoze proizvajajo vodikov peroksid iz v vodi raztopljenega kisika. Stopnja beline dosežena pri tem postopku je nižja od stopnje beline vlaken beljenih po klasičnem postopku z vodikovim peroksidom.

Pektinaze, kisle in alkalne, se lahko v isti kopeli kombinirajo tudi s peroksiocetno kislino. Pri tem postopku istočasno poteka izkuhavanje in beljenje bombaža. Pektinaze in peroksiocetna kislina delujeta pri podobnih delovnih pogojih (temperatura 50–60 °C, času 40–60 minut, pH 5–8). Zaradi razmeroma nizke delovne temperature nastanejo prihranki pri porabi energije. Prihranki pa nastanejo tudi pri porabi vode in časa, saj se izkuhavanje in beljenje vršita v isti kopeli istočasno. Vpojnost tako obdelanih vlaken je zadostna za sledeče postopke, primerljiva s klasično peroksidno beljenimi vzorci pa je tudi stopnja beline [46, 55–59].

Obarvanje z direktnimi in reaktivnimi barvili je bilo učinkovito in egalno na različno izkuhanih tkaninah [23, 30, 33, 39, 46, 54, 60]. Eters [61] ni opazil nobene statistično značilne razlike med navze-manjem barvila, ravnotežjem izčrpanja in globino barvnega tona med tkaninami, ki so bile alkalno izkuhane ali bioizkuhane. Možen razlog dobrega navzemanja je, da tudi nizka koncentracija alkalije v barvalni kopeli spremeni morfologijo bombaža, kar poveča substantivnost nekaterih barvil. Nasprotno pa Losonczi s sodelavci [39] trdi, da se klasično izkuhana tkanina obarva svetleje kot bioizkuhana. Po predhodnem beljenju različno izkuhanih tkanin pa tudi pri svetlih obarvanjih ni opaziti razlik. Obdelave z in brez encima ne vplivajo na enakomernost obarvanja.

6 Zaključek

Bioizkuhavanje ima kar nekaj prednosti zaradi katerih ga lahko priporočimo kot primeren postopek za izkuhavanje [32, 38, 62, 63, 64]. Je enostaven, ponovljiv in varen postopek. Odstranitev pektinskih komponent iz bombaža v zadostni meri izboljša hidrofilnost vlaken in olajša penetracijo barvila ter drugih sredstev v vlakno. Naravne lastnosti bombažnega vlakna se ohranijo, otip je mehkejši kot po klasičnem izkuhavanju. Vlakna so manj poškodovana. Bioizkuhavanje lahko uporabljamo tudi za mešanice bombaža s svilo,

chelating agent bonds calcium ions more strongly which enhances a better split of the pectin complexes. At higher pH values the strength of EDTA complexing is higher. A better activity of the EDTA in the alkaline and therefore a better degradation of the pectin substances were certified by Gamble [51] and Preša [46]. Losonczy and colleges [11] studied a two-way treatment of cotton. First, she treated cotton in a chelating agent solution (EDTA) followed by a treatment with the enzymes pectinases. She discovered that in pretreatment the calcium ions are removed and the structure of pectin destroyed, however, such open structure collapses and closes again towards the end of the pretreatment, which makes the surface of the enzymes even more inaccessible for attack. In simultaneous activity of the enzyme and the EDTA the chelating agent helps the enzyme in pectin degradation. Enzymes hydrolyse the natural polymers in the substrate while loosening the structure causing the metal ion to be more accessible so EDTA can complex it more easily. EDTA improves the efficacy of commercial xylanases and acidic pectinases and accelerates the removal of impurities from the cotton fabric as well as the degradation of the seed-coat fragments. The use of EDTA in a solution can considerably influence the efficacy of the following chemical procedures [11, 52].

Despite the good results in simultaneous activity of the chelating agent and the pectinases, caution is advisable in choosing the chelating agent. Chelating agents that are too strong also bond the metal ion, which is present in some types of enzymes, the so called metallo enzymes, for example Bioprep 3000L. The removal of this metal ion with the chelating agent destroys the structure of the enzyme which causes a deactivation of the enzyme [11, 18, 42, 46, 49]. Therefore, the use of weaker chelating agents, such as phosphate, silicate and carbon chelating agents [49], is recommended.

Movement of the bath

In bioscouring, the cotton pectinases penetrate into the fibres through the cuticle in places where there are cracks and micropores, and catalyse the reaction of hydrolysis of the pectin molecules. The mixing loosens the bonds be-

volno ali kašmirjem; pri močno alkalnih pogojih klasičnega izkuhavanja namreč na teh vlaknih pride do poškodb.

Iz tekstilnih obdelovalnih postopkov se odstrani natrijev hidroksid ali se njegova poraba močno zmanjša. Zaradi nižje pH kopeli je potrebno manj izpiranja, kar ima za posledico krajše čase obdelave in manjšo porabo vode. Prihranki nastanejo tudi pri porabi energije, saj bioizkuhavanje poteka pri nižji temperaturi. V primeru barvanja temnih odtenkov je možno direktno barvanje brez vmesnega beljenja.

Odpadne vode so manj onesnažene, nižje so tako vrednosti KPK izkuhalnih kopeli zaradi manjše porabe kemikalij kot tudi vrednosti BPK zaradi manjše izgube mase vlaken.

Vendar pa ima bioizkuhavanje tudi nekaj slabosti. Zaradi razmeroma nizke temperature obdelave se voski ne odstranijo v celoti. Dosežena stopnja beline je nižja kot na alkalno izkuhani in celo na razškrobljeni tkanini. Zaradi nizkega pH semenski ostanki ne nabreknejo in se pri beljenju težje razbarvajo. Pri skladiščenju encimov je potrebno paziti, da so posode dobro zaprte, da ne vstopi voda. Za podaljšanje življenjske dobe encimov je potrebno encime skladiščiti v hladnem prostoru.

Literatura

1. WARKE, V.V. in CHANDRATRE, P.R. Application of biotechnology in textiles. *Man-made Textiles in India*, 2003, vol. XLVI, no. 4, p. 142–146.
2. *Textile processing with enzyme*. Edited by A. Cavaco-Paulo in G. M. Gübitz. Cambridge: Woodhead Publishing, 2003, p. 17–18, 30–34, 51–52, 90–95, 110, 124–125, 129–131, 158–169.
3. RIJAVEC, T. *Tekstilna vlakna : lastnosti in uporaba : skripta*. 1. izdaja. Ljubljana : Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za tekstilstvo, 2002, str. 7–19.
4. KARMAKAR, S.R. *Textile Science and Technology 12 : Chemical Technology in the Pretreatment processes of textiles*. Elsevier: Amsterdam, 1999, p. 3–8, 72–75, 86–89, 160, 168–173, 188–190.
5. RIDLEY, B.L., O'NEILL M.A. in MOHNEN, D. Pectins: structure, biosynthesis, and oligogalacturonide-related signaling. *Phytochemistry*, 2001, vol. 57, no. 6, p. 929–967.
6. PEREZ, S., MAZEAU, K. in HERVÉ DU PENHOAT, C. The three-dimensional structure of pectic polysaccharides. *Plant physiology and Biochemistry*, 2000, vol. 38, no. 1–2, p. 37–55.
7. JAYANI, R.S., SAXENA, S. in GUPTA, R. Microbial pectinolytic enzymes: a review. *Process Biochemistry*, 2005, vol. 40, no. 9, p. 2931–2944.
8. KASHYAP, D.R., VOHRA, P.K., CHOPRA, S. in TEWARI, R. Applications of pectinases in the commercial sector: a review. *Bioresource Technology*, 2001, vol. 77, no. 3, p. 215–227.
9. GAMBLE, G.R. Variation in surface chemical constituents of

tween the primary and the secondary wall of the cotton causing more micropores and cracks to appear on the surface of the fibres [40]. This enables the enzyme to penetrate more easily into the inner part of the fibres. When the biological glue is removed, other noncellulose substances of the primary wall are freed and they dissolve, disperse in a different substance and emulsion in a different liquid with surfactants and weak chelating agents in a bioscouring bath. Hartzell-Lawson and Durant [47] claim that introducing agitation into the procedure of scouring with the pectinases strongly enhances the absorption of the cotton fabric. Agitation, in the form of agitation bath with the fabric or as fabric-to-fabric agitation, optimises the pectinase procedure. The time of treatment is shortened and the amount of pectinases needed to attain good absorption of the fabric is lowered. Among the mentioned factors, the degree of mechanic work is the least important factor [30], however, it somehow improves the effects of enzymes in scouring [36, 40].

5 Influence of bioscouring on further finishing procedures

After the bioscouring the cotton fibres are darker than after alkaline scouring. Bioscoured fibres are often several units darker than raw, unscoured fibres [46]. In further bleaching with hydrogen peroxide, it was established that a better degree of whiteness can be attained on alkaline scoured sample than on the bioscoured one, however, it need to be taken into account that alkaline scoured fibres are very sensitive to oxidative damage during bleaching. More significant damage occurs compare to the samples scoured with pectinases [53, 54]. Losonczi and colleges [39] and Forte and colleges [55] claim that bioscoured fibres are bleached more easily since the difference in the degree of whiteness before and after the bleaching of bioscoured fibres is bigger than the difference in the degree of whiteness of the alkaline scoured fibres before and after the bleaching.

Several researchers examined the possibilities of combining bioscouring with previous and following procedure. They achieved an adequate wettability by combining enzymes desizing and

cotton (*Gossypium hirsutum*) fiber as a function of maturity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, vol. 51, no. 27, p. 7995–7998.

10. GRANT, G.T., MORRIS, E.R., RESS, D.A., SMITH, P.J.C. in THOM, D. Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: the egg-box model. *Febs Letters*, 1973, vol. 32, no. 1, p. 195–198.
11. LOSONCZI, A., CSISZÁR, E., SZAKÁCS, G. in BEZÚR, L. Role of the EDTA chelating agent in bioscouring of cotton. *Textile Research Journal*, 2005, vol. 75, no. 5, p. 411–417.
12. AGRAWAL, P.B. The performance of cutinase and pectinase in cotton scouring : doktorska disertacija. University of Twente, Nizozemska, 2005, p. 33–35.
13. Handbook of fiber science and technology : volume I : chemical processing of fibers and fabrics : fundamentals and preparation : part A. Edited by M. Lewin and S.B. Sello. New York ; Basel : Marcel Dekker, 1983, p. 111–125.
14. HOLME, I. Enzymes for innovative textile treatments. *Textiles magazine*, 2004, vol. 31, no. 3, p. 8–14.
15. FABER, K. *Biotransformations in organic chemistry : a textbook*. 2nd edition. Berlin [etc.] : Springer-Verlag, 1995, p. 2, 10.
16. GUMMADI, S.N. in PANDA, T. Purification and biochemical properties of microbial pectinases : a review. *Process biochemistry*, 2003, vol. 38, no. 7, p. 987–996.
17. MUTLU, M., SARIOĞLU, K., DEMIR, N., ERCAN, M.T. in ACAR, J. The use of commercial pectinase in fruit juice industry. Part I: viscosimetric determination of enzyme activity. *Journal of food engineering*, 1999, vol. 41, no. 3–4, p. 147–150.
18. KLUG-SANTNER, B.K., SCHNITZHOFER, W., VRŠANSKÁ, M., WEBER, J., AGRAWAL, P.B., NIERSTRASZ, V.A. in GUEBITZ, G.M. Purification and characterization of new bioscouring pectate lyase from *Bacillus pumilus* BK2. *Journal of Biotechnology*, 2006, vol. 121, no. 3, p. 390–401.
19. LI, Y. in HARDIN, I.R. Treating cotton with cellulases and pectinases: effect on cuticle and fiber properties. *Textile Research Journal*, 1998, vol. 68, no. 9, p. 671–679.
20. GADRE, R.V., VAN DRIESSCHE, G., VAN BEEUMEN, J. in BHAT, M.K. Purification, characterisation and mode of action of an endo-polygalacturonase from the psychrophilic fungus *Mucor flavus*. *Enzyme and microbial technology*, 2003, vol. 32, no. 2, p. 321–330.
21. KOBAYASHI, T., HATADA, Y., HIGAKI, N., LUSTERIO, D.D., OZAWA, T., KOIKE, K., KAWAI, S. in ITO, S. Enzymatic properties and deduced amino acid sequence of a high-alkaline pectate lyase from an alkaliphilic *Bacillus* isolate. *Biochimica et Biophysica Acta – General subjects*, 1999, vol. 1427, no. 2, p. 145–154.
22. LI, Y. in HARDIN, I.R. Enzymatic scouring of cotton: effects on structure and properties. *Textile Chemist and colorist*, 1997, vol. 29, no. 8, p. 71–76.

bioscouring [42, 45]. Tzanov and colleagues [44] used a desizing bath for scouring and it proved to be an important source of glucose in the following procedure with the glucose oxydases. The glucose oxydases produce hydrogen peroxide in water solutions in the presence of glucose from oxygen dissolved in water. The degree of whiteness attained in this procedure is lower than the degree of whiteness of the fibres bleached in a classic procedure with hydrogen peroxide.

Pectinases, acidic as well as alkaline, can also be combined with peracetic acid in the same bath. Pectinases and peracetic acid function at similar working conditions (temperature 50–60 °C, time 40–60 minutes, pH 5–8). Due to relatively low working temperature, energy is economised. The quantity of water and time are also economised since scouring and bleaching occur simultaneously in the same bath. The absorption of fibres thus treated is sufficient for the following procedures, the degree of whiteness is also comparable with classically peroxide bleached samples [46, 55–59].

Dyeing with direct and reactive dyes was efficient and equal on fabrics that were differently scoured [23, 30, 33, 39, 46, 54, 60]. Eiters [61] did not notice any statistically significant difference between the rate of uptake, equilibrium exhaustion, or colour depth on the cotton substrate between the two fabrics that were either alkaline scoured or bioscoured. A possible reason for good absorption is that even a low concentration of alkali in the dyeing bath changes in morphology of the cotton which increases the substantivity of some dyes. On the contrary Losonczy and colleagues [39] claim that classically scoured fabric compared to bioscoured fabric has a lighter colour. After previous bleaching of differently scoured fabric, no differences can be noticed in lighter dyeing. Treatments with or without the enzyme do not affect the evenness of the dyeing.

6 Conclusion

Due to several advantages of bioscouring, it can be recommended as an adequate procedure for scouring [32, 38, 62, 63, 64]. It is a simple, repeatable and safe procedure. The removal of pectin components from cotton adequately im-

23. ETTERS, J.N., CONDON, B.D., HUSAIN, P.A. in LANGE, N.K. Alkaline pectinase: key to cost-effective, environmentally friendly preparation. *American Dyestuff Reporter*, 1999, vol. 88, no. 6, p. 19–23.
24. SCHACHT, H., KESTING, W. IN SCHOLLMAYER, E. *Perspektiven Enzymatischer Prozesse in der Textilveredlung. Textilveredlung*, 1995, vol. 30, p. 237–243.
25. RÖßNER, U. Enzytischer Abbau von Baumwollbegleitsubstranzten. *Melliand Textileberichte*, 1993, vol. 74, no. 2, p. 144–148.
26. RÖßNER, U. Enzyme in der Baumwollvorbehandlung. *Textilveredlung*, 1995, vol. 30, no. 3–4, p. 82–88.
27. BACH, E. Kinetische Untersuchungen zum Einfluß der enzymatisch katalysierten Hydrolyse von Pektin und Cellulose auf die Vorbehandlung von Baumwolle. *Doktorska disertacija*, Duisburg, 1993.
28. HARTZELL, M.M. in HSIEH, Y. Enzymatic scouring to improve cotton fabric wettability. *Textile Research Journal*, 1998, vol. 68, no. 4, p. 233–241.
29. BUCHERT, J., PERE, J., PUOLAKKA, A., in PERTTI, N. Scouring of cotton with pectinases, proteases, and lipases. *Textile Chemist and Colorist & American Dyestuff Reporter*, 2000, vol. 32, no. 5, p. 48–52.
30. TRAORE, M.K. in BUSCHLE-DILER, G. Environmentally friendly scouring processes. *Textile Chemist and Colorist & American Dyestuff Reporter*, 2000, vol. 32, no. 12, p. 40–43.
31. KARAPINAR, E. in SARIISIK, M.O. Scouring of cotton with cellulases, pectinases and proteases. *Fibers & Textiles in Eastern Europe*, 2004, vol. 12, no. 3, p. 79–82.
32. GALANTE, Y. in FORMANTICI, C. Enzyme applications in detergency and in manufacturing industries. *Current Organic Chemistry*, 2003, vol. 7, no. 13, p. 1399–1422.
33. ETTERS, J.N. Cotton preparation with alkaline pectinase: an environmental advance. *Textile Chemist and colorist & American Dyestuff Reporter*, 1999, vol. 1, no. 3, p. 33–36.
34. ANIS, P. in EREN, H.A. Comparison of alkaline scouring of cotton vs. alkaline pectinase preparation. *AATCC Review*, 2002, vol. 2, no. 12, p. 22–26.
35. ALY, A.S., MOUSTAFA, A.B., HEBEISH, A. Bio-technological treatment of cellulosic textiles. *Journal of Cleaner Production*, 2004, vol. 12, no. 7, p. 697–705.
36. JORDANOV, I. in MANGOVSKA, B. Optimiranje enzimatskog iskuhanja i njegova usporedba s alkalnim iskuhanjem. *Tekstil*, 2001, vol. 50, no. 10, p. 501–508.
37. CALAFELL, M. in GARRIGA, P. Effect of some process parameters in the enzymatic scouring of cotton using an acid pectinase. *Enzyme and Microbial Technology*, 2004, vol. 34, no. 3–4, p. 326–331.
38. JORDANOV, I. in MANGOVSKA, B. Enzimatsko i alkalno iskuhanje pamučnih pređa i pletiva. *Tekstil*, 2003, vol. 52, no. 3, p. 104–110.

proves the water absorbencies of the fibres and facilitates the penetration of the dye and other substances into the fibre. Natural qualities of the cotton fibre are preserved, the fabric is softer to the touch than after classic scouring. Fibres are also less damaged. Bioscouring can also be used for mixtures of cotton and silk, wool and cashmere; in severe alkaline conditions of classic scouring, damage occurs on these fibres.

Sodium hydroxide is removed from the textile treatment procedures or its use is considerably lowered. Due to a lower pH of the bath, less rinsing is needed, what results in shorter times of treatment and lower use of water. Energy is economised as well, since the bioscouring occurs at a lower temperature. Direct dyeing without the intermediary bleaching is possible in the case of dyeing dark shades.

Waste waters are less polluted, the KPK values of the scouring baths are thus lower due to the economised use of chemicals as well as BPK values due to a smaller loss of the fibre weight.

However, bioscouring has a few disadvantages. Due to a relatively low treatment temperature, the waxes are not entirely removed. The attained degree of whiteness is lower compared to alkaline scoured or even desized fabric. Due to a lower pH the seed-coat fragments do not swell and are not so decolorized in bleaching. In storing the enzymes, one needs to make sure the containers are well closed preventing the water to enter. Enzymes need to be stored in a cool place if longer life period is to be attained.

39. LOSONCZI, A., CSISZAR, E., SZAKACS, G. in KAARELA, O. Bleachability and dyeing properties of biopretreated and conventionally scoured cotton fabrics. *Textile Research Journal*, 2004, vol. 74, no. 6, p. 501–508.
40. LI, Y. in HARDIN, I.R. Enzymatic scouring of cotton – surfactants, agitation and selection of enzymes. *Textile Chemist and colorist*, 1998, vol. 30, no. 9, p. 23–29.
41. SAWADA, K., TOKINO, S., UEDA, M. in WANG, X.Y. Bioscouring of cotton with pectinase enzyme. *Journal of the Society of Dyers and Colorists*, 1998, vol. 114, no. 11, p. 333–336.
42. LENTING, H.B.M. in WARMOESKERKEN, M.M.C.G. A fast, continuous enzyme-based pretreatment process concept for cotton containing textiles. *Biocatalysis and Biotransformation*, 2004, vol. 22, no. 56, p. 361–368.
43. HARTZRELL-LAWSON, M.M. in HSIEH, Y. Characterizing the noncellulosic in developing cotton fibers. *Textile Research Journal*, 2000, vol. 70, no. 9, p. 810–819.
44. TZANOV, T., CALAFELL, M., GUEBITZ, G.M. in CAVACOPAULO, A. Bio-preparation of cotton fabrics. *Enzyme and Microbial Technology*, 2001, vol. 29, no. 6–7, p. 357–362.
45. YACHMENEV, V.G., BERTONIERE, N.R. in BLANCHARD, E.J. Effect of sonication on cotton preparation with alkaline pectinase. *Textile Research Journal*, 2001, vol. 71, no. 6, p. 527–533.
46. PREŠA, P. Možnosti združevanja bioobdelav bombaža v enokopelni postopek. Doktorska disertacija, Ljubljana, 2007.
47. HARTZELL-LAWSON, M. in DURANT, S.K. The efficiency of pectinase scouring with agitation to improve cotton fabric wettability. *Textile Chemist and colorist & American Dyestuff Reporter*, 2000, vol. 32, no. 8, p. 86–90.
48. LENTING, H.B.M. in ZWIER, E. Identifying important parameters for a continuous bioscouring process. *Textile Research Journal*, 2002, vol. 72, no. 9, p. 825–831.
49. DURDEN, D.K., ETTERS, J.N., SARKAR, A.K., HENDERSON, L.A. in HILL, J.E. Advances in commercial biopreparation of cotton with alkaline pectinase. *AATCC Review*, 2001, vol. 1, no. 8, p. 28–31.
50. CSISZAR, E., LOSONCZI, A., SZAKACS, G., RUSZNAK, I., BEZÚR, L. in REICHER, J. Enzymes and chelating agent in cotton pretreatment. *Journal of Biotechnology*, 2001, vol. 89, no. 2 – 3, p. 271–279.
51. GAMBLE, G.R. Effects of elevated temperatures on the chemical properties of cotton fiber pectin. *Textile Research Journal*, 2003, vol. 73, no. 2, p. 157–160.
52. CSISZÁR, E., LOSONCZI, A., SZAKÁCS, G., BEZÚR, L., KUSTUS, K. Influence of EDTA complexing agent on biopreparation of linen fabric. *Biocatalysis and Biotransformation*, 2004, vol. 22, no. 5/6, p. 369–374.
53. BUSCHLE-DILLER, G., EL MOGAHZY, Y., INGLESBY, M.K. in ZERONIAN, S.H. Effects of scouring with enzymes, organic solvents, and caustic soda on the properties of hydrogen

- peroxide bleached cotton yarn. *Textile Research Journal*, 1998, vol. 68, no. 12, p. 920–929.
54. MANGOVSKA, B. in JORDANOV, I. Bleaching and dyeing of enzymatic scoured cotton knitted fabrics. V 1st international textile, clothing & design conference – Magic World of Textiles: zbornik predavanj in posterjev. Edited by Z. Dragčević. Zagreb : Faculty of Textile Technology University of Zagreb, 2002, p. 301–305.
 55. FORTE TAVČER, P. in ZABRET, A. Nove, okolju prijazne možnosti izkuhanja in beljenja bombaža za sanitetne izdelke. *Tekstilec*, 2005, vol. 48, št. 4–6, p. 93–97.
 56. FORTE TAVČER, P. in PREŠA, P. Obrada pamuka s pektinazama i perocetnom kiselinom. *Tekstil*, 2004, vol. 53, no. 3, p. 110–118.
 57. FORTE TAVČER, P., KRIŽMAN, P. in PREŠA, P. Combined bioscouring and bleaching of cotton fibers. *Journal of Natural Fibers*, 2006, vol. 3, no. 2–3, p. 83–97.
 58. FORTE TAVČER, P., KRIŽMAN, P. in KOVAČ, F. Combined pretreatment of cotton fibers with acid pectinases and peracetic acid. V 2st international textile, clothing & design conference – Magic World of Textiles: zbornik predavanj in posterjev. Edited by Z. Dragčević. Zagreb : Faculty of Textile Technology University of Zagreb, 2004, p. –357.
 59. PREŠA, P., KRIŽMAN, P. in FORTE TAVČER, P. pH adjustment at combined bioscouring and bleaching. V 3rd international textile, clothing & design conference – Magic World of Textiles: zbornik predavanj in posterjev. Edited by Z. Dragčević. Zagreb : Faculty of Textile Technology University of Zagreb, 2004, p. 327–331.
 60. CANAL, J.M., NAVARRO, A., CALAFELL, M., RODRIGUEZ, C., CABALLERO, G., VEGA, B., CANAL, C. in PAUL, R. Effect of various bioscouring systems on the accessibility of dyes into cotton. *Coloration Technology*, 2004, vol. 120, no. 6, p. 311–315.
 61. ETTTERS, J.N., SARKAR, A.K. in HENDERSON, L.A. The influence of biopreparation of cotton with alkaline pectinase on dyeing properties. *AATCC Review*, 2001, vol. 1, no. 5, p. 22–24.
 62. LANGE, N. K., LIU, J., HUSAIN, P. in CONDON, B. Biopreparation of cotton. V *AATCC International Conference, Book of papers*, 1998, p. 463–471.
 63. JORDANOV, I. in MANGOVSKA, B. Enzymatic scouring of yarns for towels. V 1st international textile, clothing & design conference – Magic World of Textiles: zbornik predavanj in posterjev. Edited by Z. Dragčević. Zagreb : Faculty of Textile Technology University of Zagreb, 2002, p. 278–282.
 64. ZULIĆ, D. in GRANCARIĆ, A.M. Alkalne pektinaze za iskuhanje pamuka. *Tekstil*, 2002, vol. 51, no. 3, p. 128–135.

Influence of the nonionic surfactant structure on surfactant-surfactant interactions

Original Scientific Paper

Received March 2007 • Accepted June 2007

Abstract

This paper presents the influence of the structure of nonionic surfactant on interactions between a cationic surfactant and the micelle of a nonionic surfactant in aqueous solution at 25 °C. Cationic surfactant dodecyltrimethylammonium bromide (DTA) and seven nonionic surfactants of different structure--Brij 30 (BR30), Brij 35 (BR35), Brij 56 (BR56), Brij 58 (BR58), Brij 700 (BR700), Triton X-100 (TX100) and Tween 20 (TW20)--were used in this research. Interactions have been studied by means of potentiometry, based on the use of ion-selective membrane electrode sensitive to free DTA surfactant cations. The equilibrium constant, κ_p , and the standard free energy change, ΔG_p° , for surfactant-surfactant complex formation, were determined. The results show that the strength of binding of DTA surfactant cations into the micelle of nonionic surfactant is dependent upon the length and shape of both hydrophilic and hydrophobic groups of the nonionic surfactant. A nonionic surfactant with shorter hy-

Vodilni avtor/Corresponding Author:

dr. Mateja Kert

tel.: +386 1 200 32 33

e-mail: mateja.kert@ntf.uni-lj.si

dr. Barbara Simončič

tel.: +386 1 200 32 31

e-mail: barbara.simoncic@ntf.uni-lj.si

Mateja Kert, Barbara Simončič

Oddelek za tekstilstvo, Naravoslovnotehniška fakulteta,
Univerza v Ljubljani

Vpliv strukture neionskega tenzida na interakcije tenzid-tenzid

Izvirni znanstveni članek

Poslano marec 2007 • Sprejeto junij 2007

Izvleček

V prispevku je predstavljen vpliv strukture neionskega tenzida na interakcije med kationskim tenzidom in micelom neionskega tenzida v vodni raztopini pri temperaturi 25 °C. V raziskavo so vključeni kationski tenzid dodeciltrimetilamonijev bromid (DTA) in sedem neionskih tenzidov različnih struktur, in sicer Brij 30 (BR30), Brij 35 (BR35), Brij 56 (BR56), Brij 58 (BR58), Brij 700 (BR700), Triton X-100 (TX100) in Tween 20 (TW20). Interakcije so proučevane po potenciometrični metodi z uporabo ionoselektivne membranske elektrode, občutljive na proste katione tenzida DTA. Določeni sta ravnotežna konstanta, κ_p , in sprememba standardne proste energije, ΔG_p° , nastanka kompleksa tenzid-tenzid. Izsledki raziskave kažejo, da je jakost vezanja kationa tenzida DTA v micel neionskega tenzida odvisna od velikosti in oblike tako hidrofilne kot tudi hidrofobne skupine neionskega tenzida. Neionski tenzid s krajšo hidrofilno polioksietilensko skupino tvori šibkejše interakcije s kationom tenzida DTA kot neionski tenzid z daljšo hidrofilno skupino pri enaki dolžini hidrofobne verige. Prav tako tvori neionski tenzid z daljšo hidrofobno verigo močnejše interakcije s kationom tenzida DTA kot neionski tenzid s krajšo hidrofobno verigo pri enaki velikosti hidrofilne skupine. Razvejanje hidrofobne ali hidrofilne skupine neionskega tenzida zmanjša jakost medmolekulskih interakcij. Iz tega sledi, da so za vključitev kationa DTA v micel neionskega tenzida pomembne tako elektrostatske interakcije, ki potekajo med kvarternim dušikovim atomom tenzida DTA in polioksietilensko skupino neionskega tenzida, kot tudi hidrofobne interakcije med ogljikovodikovima verigama obeh tenzidov.

Ključne besede: kationski tenzid, neionski tenzid, medmolekulske interakcije, jakost interakcij, vpliv strukture, termodinamika, potenciometrija.

drophilic polyoxyethylene group forms weaker interactions with a DTA surfactant cation than a nonionic surfactant with a longer hydrophilic group, with the length of their hydrophobic groups being equivalent. A nonionic surfactant with a longer hydrophobic chain also forms stronger interactions with a DTA surfactant cation than a nonionic surfactant with a shorter hydrophilic chain, assuming the magnitude of their hydrophilic groups is the same. Branching of both the hydrophilic and hydrophobic group of a nonionic surfactant reduces the strength of intermolecular interactions. It can thus be concluded that the electrostatic interactions occurring between a quaternary ammonium atom of a DTA surfactant and polyoxyethylene group of a nonionic surfactant as well as the hydrophobic interactions occurring among hydrocarbonium chains of both surfactants are important for incorporation of DTA cations into the micelle of a nonionic surfactant.

Key words: cationic surfactant, nonionic surfactant, intermolecular interactions, strength of interactions, the influence of the structure, thermodynamics, potentiometry.

1 Introduction

The dyeing of both natural and synthetic fibres often leads to uniform distribution of dye along the fibre, which is the consequence of physical and chemical differences in the fibre, an inappropriate dyeing process, or inappropriate machinery [1]. One of the ways in which unevenness of dyeing could be avoided is to use surface active agents (surfactants) as levelling agents in the dyebath. Their task is to slow down dye adsorption from the dyebath onto the fibre, which is an important condition for levelness in dyed textiles. Apart from levelling action, surfactants also perform other functions in the dyebath, i.e. increase wettability of the fibres, prevent foaming of the dyebath and increase dissolution of poorly dissolvable dye.

Surfactants used as levelling agents in the dyeing process could be divided into ionic, nonionic and zwitterionic in terms of their ionic activity [1–3]. The most frequently represented levelling agents cited in the literature are nonionic sur-

1 Uvod

Pri barvanju naravnih in sintetičnih vlaken se pogosto srečujemo z neegalnim obarvanjem, ki je posledica fizikalnih in kemijskih razlik v vlaknu, neustreznega postopka barvanja ali neustrezne strojne opreme [1]. Eden od načinov, s katerimi se lahko izognemo neegalnemu obarvanju, je uporaba površinsko aktivnih snovi (tenzidov) kot egalizirnih sredstev v barvalni kopeli. Njihova naloga je upočasniti adsorpcijo barvila iz kopeli na vlakna, kar je pomemben pogoj za enakomerno obarvanje tekstilij. Poleg egalizirnega delovanja opravljajo tenzidi še druge funkcije v barvalni kopeli, in sicer povečajo omočljivost vlaken, preprečijo penjenje barvalne kopeli ter povečajo topnost v vodi slabo topnih barvil.

Tenzide, ki se pri barvanju uporabljajo kot egalizirna sredstva, delimo glede na ionsko aktivnost na anionske, kationske, neionske in amfoterne [1–3]. Kot najpogosteje zastopana egalizirna sredstva se v literaturi navajajo neionski tenzidi [4–10], katerim sledijo ionski [4, 7, 11, 12] in amfoterni [13–15]. Izbira tenzida kot egalizirnega sredstva je odvisna od ionske narave barvila in vlaken ter postopka in pogojev barvanja.

Posebno mesto imajo med egalizirnimi sredstvi mešanice tenzidov. Le te morajo biti skrbno pripravljene s tenzidi, ki v mešanicah delujejo vzajemno. Na učinkovitost egalizirnega delovanja mešanice tenzidov neposredno vpliva njihova ionska aktivnost, HLB vrednost in koncentracija. V mešanicah lahko uporabimo tenzide enake ali različne ionske aktivnosti. Med slednjimi imajo velik tehnološki pomen mešanice kationskega in neionskega tenzida v raztopini anionskega barvila oziroma mešanice anionskega in neionskega tenzida v raztopini kationskega barvila. Pri pripravi takšnih mešanic je koncentracija ionskega tenzida nižja od kritične koncentracije nastanka micelov (c.m.c.), tako da egalizirno delujejo tenzidni ioni, koncentracija neionskega tenzida pa je večja od c.m.c., kar omogoča, da pri egalizirnem delovanju hkrati sodelujejo tudi miceli neionskega tenzida. Ker sta oba tenzida substantivna do barvila, njuno egalizirno delovanje temelji na tvorbi kompleksov barvilo-tenzid različnih jakosti. Pri tem interakcije med tenzidoma delujejo kot protiutež interakcijam med barvilom in tenzidom. Od jakosti interakcij tenzid-tenzid je odvisna jakost interakcij barvilo-tenzid in s tem učinkovitost egalizirnega delovanja. Zato je dobro poznavanje interakcij tenzid-tenzid v raztopini, predvsem pa dejavnikov, ki vplivajo nanje, pogoj za pravilno izbiro mešanice tenzidov kot egalizirnega sredstva, kot tudi za razumevanje njenega egalizirnega delovanja v barvalni kopeli ob prisotnosti barvila in vlaken.

Dosedanje raziskave interakcij tenzid-tenzid, ki obravnavajo različne mešanice anionskega in neionskega tenzida [16–18] ter kationskega in neionskega tenzida [19–24], so bile usmerjene predvsem v proučevanje sinergističnega delovanja tenzidov v mešanici

factants [4–10], followed by ionic [4, 7, 11, 12] and zwitterionic [13–15]. Selection of a surfactant as a levelling agent is dependent on the ionic character of both dye and fibre, the dyeing process and its conditions.

Mixtures of surfactants occupy a special position among levelling agents. They have to be carefully prepared with surfactants whose activity in the mixtures is mutual. The effectiveness of the levelling action of mixtures of surfactants is directly influenced by their ionic activity, HLB value and concentration. Surfactants of the same or different ionic activity can be used in the mixtures. Among the latter, mixtures of cationic and nonionic surfactants in an anionic dye solution and mixtures of an anionic and nonionic surfactant in a cationic dye solution, respectively, have a huge technological significance. In the preparation of such mixtures, the concentration of the ionic surfactant is lower than the critical micelle concentration (c.m.c.), so that ions act levelly, whilst the concentration of the nonionic surfactant is higher than c.m.c., facilitating micelles of nonionic surfactants to also participate in the levelling action. As both surfactants are substantive to dye, their levelling action is based on dye-surfactant complex formation of different strength. Interactions between two surfactants act to counterbalance against interactions between the dye and the surfactant. The strength of dye-surfactant interactions is dependent on the strength of surfactant-surfactant interactions and, accordingly, the effectiveness of levelling action. That is why familiarity with surfactant-surfactant interactions in the solution and in particular with the factors influencing them is a precondition for the right selection of a mixture of surfactants as a levelling agent and to understand its levelling action in the dye bath, while both dye and fibre are present in it.

Research into surfactant-surfactant interactions dealing with different mixtures of anionic and nonionic surfactant [16–18] and cationic and nonionic surfactant [19–24], conducted so far, was mainly focused on the study of the synergistic action of surfactants in the mixtures and the impact of the structure of ionic surfactant on the strength of intermolecular interactions. It is evident from that research that

in vpliva strukture ionskega tenzida na jakost medmolekulskih interakcij. Iz njih je razvidno, da se tako tenzidni anioni kot kationi vključujejo v strukturo micela neionskega tenzida. Pri tem se tvorijo kompleksi, ki se pri večjih koncentracijah ionskega tenzida lahko obravnavajo kot mešani miceli. Kompleksi, ki nastanejo med ionskim in neionskim tenzidom, imajo površinski naboj. Ker med enakobitimi ioni v kompleksu delujejo elektrostatske odbojne sile, se pri višji koncentraciji ionskega tenzida v micelu zmanjša njegova kompaktnost v primerjavi z enokomponentnimi neionskimi miceli [16]. To so potrdili tudi rezultati meritev površinske napetosti mešanic anionskih tenzidov različnih struktur z neionskim tenzidom TX100 [17], iz katerih je razvidno, da se stopnja sinergističnega delovanja tenzidov v mešanici zmanjšuje z naraščanjem molskega deleža anionskega tenzida. Medtem ko je c.m.c. mešanice tenzidov z majhnim molskim deležem anionskega tenzida nižja kot c.m.c. neionskega tenzida TX100, pa le-ta močno naraste pri molskih deležih anionskega tenzida večjih, od 0,5. Vzrok za to so pripisali odboju v mešanih micelih kar nasprotuje kompleksiranju. Pomembnost delovanja odbojnih elektrostatskih sil med anioni tenzida v micelih potrjuje tudi dejstvo, da že najmanjši dodatek neionskega tenzida TX100 močno zniža c.m.c. mešanice v primerjavi s c.m.c. anionskega tenzida. Iz tega sledi, da dodatek neionskega tenzida v raztopino anionskega tenzida deluje sinergistično. Iz raziskav je tudi razvidno [17, 24], da so interakcije med kationskim in neionskim tenzidom na splošno šibkejše od interakcij med anionskim in neionskim tenzidom. Ta ugotovitev kaže na to, da je učinkovitost polioksietilenske skupine neionskega tenzida večja pri manjših anionskih polarnih skupinah anionskega tenzida kot v primeru voluminoznejših polarnih skupin kationskega tenzida. Tudi delno protoniranje kisika polioksietilenske skupine neionskega tenzida pri določenih pogojih poveča privlačne interakcije z anionsko in ne s kationsko skupino tenzida. Kationski tenzid z daljšo alkilno verigo se lažje vključi v micel neionskega tenzida kot kationski tenzid s krajšo alkilno verigo [24]. Stabilnost kompleksa je odvisna od dolžine alkilne verige kationskega tenzida. Kationski tenzid z daljšo alkilno verigo tvori stabilnejše mešane micelle kot kationski tenzid s krajšo alkilno verigo. Tako je točka motnišča neionskega tenzida, večja v prisotnosti oktaedeciltrimetilamonijevega bromida kot v prisotnosti heksadeciltrimetilamonijevega bromida [24].

Podrobnih podatkov o vplivu strukture neionskega tenzida na jakost interakcij z ionskim tenzidom v literaturi nismo zasledili. Zato je bil namen naše raziskave proučiti vpliv strukture hidrofilne in hidrofobne skupine neionskega tenzida na medmolekulske interakcije v mešanici kationskega in neionskega tenzida. Pri tem smo predpostavili, da HLB vrednost neionskega tenzida pomembno vpliva na jakost kompleksiranja.

both surfactant anions and cations are incorporated into the structure of the nonionic micelle. In that process, complexes are formed which, at a higher concentration of ionic surfactant, can be considered as mixed micelles. Complexes formed between ionic and nonionic surfactant have surface charges. In the complex where there are ions of the same charge the electrostatic repulsion forces act among them. At higher concentration of ionic surfactant in the micelle, the compactness of the micelle structure goes down in comparison with one-component nonionic micelles [16]. This was confirmed by the results of the surface tension of mixtures of anionic surfactants of different structure with nonionic surfactant TX100 [17]. From those results it can be seen that the degree of synergistic action of surfactants in the mixture decreases by increasing the mole fraction of an anionic surfactant. Whilst the c.m.c. of mixture of surfactants with low mole fraction of an anionic surfactant is lower than the c.m.c. of the nonionic surfactant TX100, it strongly increases if the mole fractions of an anionic surfactant is higher than 0.5. The cause for this increase can be ascribed to the repulsion in mixed micelles, which oppose the complex formation. The importance of the activity of repulsive electrostatic forces among surfactant anions in the micelles is also confirmed by the fact that the lowest addition of the nonionic surfactant TX100 strongly decreases the c.m.c. of the mixture in comparison to the c.m.c. of an anionic surfactant. Hence, it follows that the addition of a nonionic surfactant into the solution of an anionic surfactant acts synergistically.

From the studies, it can be seen [17, 24] that interactions between a cationic and a nonionic surfactant are, in general, weaker than those between an anionic and a nonionic surfactant. This finding shows the effectiveness of the polyoxyethylene group of a nonionic surfactant, which is higher in the presence of smaller anionic polar groups of an anionic surfactant than in the case of the bulkiest polar groups of a cationic surfactant. Partial protonation of an oxygen of the polyoxyethylene group increases, under specific conditions, attractive interaction with an anionic and not with the cationic group of surfactant. A cationic surfactant with a longer alkyl

2 Eksperimentalni del

2.1 Tenzidi

Pri eksperimentalnem delu smo uporabili kationski tenzid N-dodeciltrimetilamonijev bromid (DTA) in sedem različnih neionskih tenzidov Brij 30 (BR30), Brij 35 (BR35), Brij 56 (BR56), Brij 58 (BR58), Brij 700 (BR700), Triton X-100 (TX100) in Tween 20 (TW20). Strukturne formule tenzidov so prikazane na sliki 1. Anionski tenzid natrijevdodecil sulfat (SDS) smo uporabili pri pripravi polimerne membrane. Vsi tenzidi so proizvodi Aldrich – Chemical Co. Tenzida DTA in SDS smo očistili s trikratno prekristalizacijo iz acetona. Neionskih tenzidov, ki so bili v obliki visoko koncentrirane tekočine, paste ali granul, naknadno nismo čistili. Vse raztopine smo pripravili v bidestilirani vodi. Koncentracija raztopin neionskih tenzidov je bila višja od c.m.c. in je znašala $5,0 \cdot 10^{-3}$ mol/kg. Ker smo raztopine pripravili s tehtanjem, so koncentracije izražene v mol/kg.

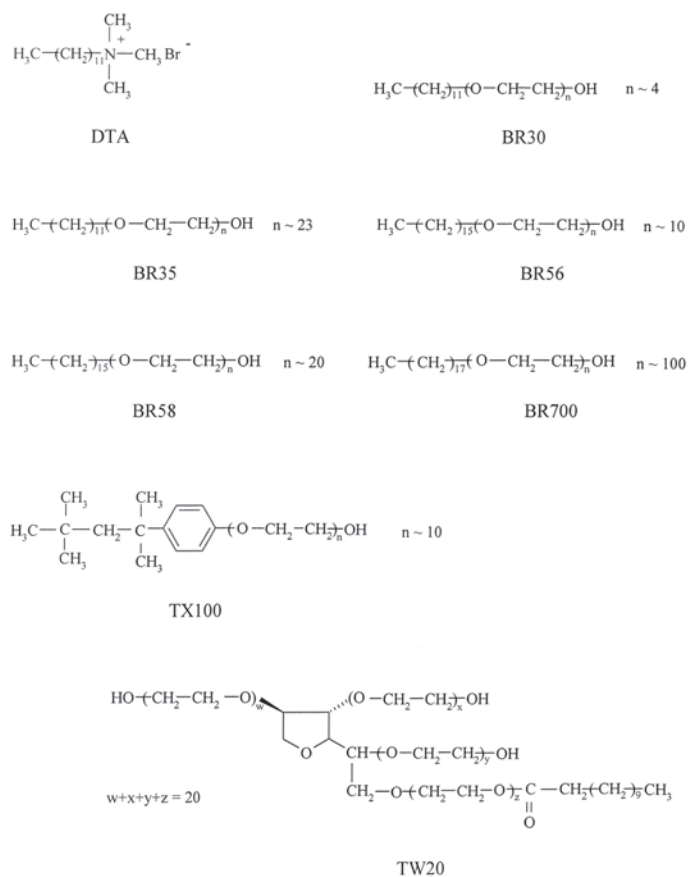


Figure 1: Structural formulae of used surfactants.

2.2 Potenciometrija

Potenciometrične titracije smo izvedli z galvanskim členom in uporabo ionoselektivne membranske elektrode (ISE). Sestava galvanskega člena je naslednja:

chain incorporates into the micelle of a nonionic surfactant more willingly than a cationic surfactant with a shorter alkyl chain [24]. The stability of the complex is dependent on the length of the alkyl chain of the cationic surfactant. A cationic surfactant with a longer alkyl chain forms more stable mixed micelles than a cationic surfactant with a shorter alkyl chain. Thus, the cloud point of the nonionic surfactant is higher in the presence of octadecyltrimethylammonium bromide than in the presence of hexadecyltrimethylammonium bromide [24].

Detailed data about the influence of the structure of a nonionic surfactant on the strength of interactions with an ionic surfactant has not been found in the literature. Therefore the purpose of our research was to study the influence of the structure of both the hydrophilic and hydrophobic group of the nonionic surfactant on intermolecular interactions between a cationic and a nonionic surfactant in the mixture. Thereby, we suppose that the HLB value of the nonionic surfactant significantly affects the strength of complex formation.

2 Experimental

2.1 Surfactants

Cationic surfactant *N*-dodecyltrimethylammonium bromide (DTA) and seven different nonionic surfactants Brij 30 (BR30), Brij 35 (BR35), Brij 56 (BR56), Brij 58 (BR58), Brij 700 (BR700), Triton X-100 (TX100) and Tween 20 (TW20) were used for the experimental work reported in this paper. Structural formulae of the surfactants are given in Figure 1. Anionic surfactant sodium dodecyl sulphate (SDS) was used during the preparation of the polymer membrane. All surfactants are Aldrich – Chemical Co. products. Surfactants DTA and SDS were purified by means of three recrystallizations from acetone. Nonionic surfactants which were in the form of highly concentrated liquid, paste or granule were not purified further. All solutions were prepared in double distilled water. The concentration of the nonionic surfactants was higher than c.m.c. and amounted to $5.0 \cdot 10^{-3}$ mol/kg. Since solutions were prepared by weighing, the concentrations were expressed in mol/kg.

Hg | Hg₂Cl₂ | KCl_(nas.) || merjena raztopina | polimerna membrana | $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol/kg DTA v 0,1m NaCl (notranja referenčna raztopina) | AgCl | Ag.

ISE je vključevala nosilni kompleks DTA-SDS, ki membrani zagotavlja, da je občutljiva za katione tenzida DTA in anione tenzida SDS. ISE smo izdelali sami na podlagi že objavljenih postopkov [25]. Podroben opis priprave ISE in galvanskega člana je predstavljen v literaturnem viru [26].

Meritve napetosti galvanskega člana, E , v odvisnosti od koncentracije tenzida DTA, m_s , so potekale v treh zaporednih korakih: izdelava prve umeritvene krivulje, izdelava titracijske krivulje in izdelava druge umeritvene krivulje.

Meritve za izdelavo umeritvene krivulje smo izvedli tako, da smo v celico nalili 25 ml raztopine NaBr koncentracije $5,0 \cdot 10^{-3}$ mol/kg ter vanjo potopili ISE. Z batno bireto smo nato dodajali osnovno raztopino tenzida DTA, tako da je koncentracija tenzida v merjeni raztopini postopoma naraščala. Pri vsakem dodatku tenzida smo izračunali m_s ter v ravnotežju odčitali E . Meritve odvisnosti E od m_s smo opravili v koncentracijskem območju od $1,0 \cdot 10^{-6}$ do $2,0 \cdot 10^{-2}$ mol/kg tenzida DTA pri temperaturi 25 °C.

Meritve za izdelavo titracijske krivulje smo izvedli na enak način kot za umeritveno krivuljo, le s to razliko, da smo v titracijsko celico nalili 25 ml $5,0 \cdot 10^{-3}$ m raztopine neionskega tenzida BR30, BR35, BR56, BR58, BR700, TX100 ali TW20. Raztopine neionskih tenzidov smo pripravili v $5,0 \cdot 10^{-3}$ m raztopini NaBr.

Po potenciometrični titraciji smo izdelali drugo umeritveno krivuljo, ki je služila za kontrolo prve umeritvene krivulje in za čiščenje membrane.

3 Rezultati meritev in razprava

Na sliki 2 so prikazane krivulje E v odvisnosti od $\log m_s$ tenzida DTA v $5,0 \cdot 10^{-3}$ m raztopini neionskega tenzida BR30, BR35, BR56, BR58, BR700, TX100 in TW20 pri temperaturi 25 °C. Iz slike 2 je razvidno, da so umeritvene krivulje linearne v koncentracijskem območju od $6,0 \cdot 10^{-5}$ do $6,0 \cdot 10^{-3}$ mol/kg tenzida DTA z naklonom 58,5 mV/dekado, kar je v skladu z Nernstovo odvisnostjo [27]:

$$E = E^{\circ} + 2.303 \cdot \frac{R \cdot T}{z_i \cdot F} \log m_{s,F} \quad (1)$$

kjer je E° standardni potencial, R plinska konstanta, T absolutna temperatura, z_i naboj iona, ki vključuje predznak, F Faradayeva konstanta in $m_{s,F}$ koncentracija prostih ionov tenzida. Premosorazmerna odvisnost E od $\log m_s$ pomeni, da je pri vsaki meritvi E stehiometrična koncentracija, m_s , tenzida DTA enaka koncentraciji prostih ionov, $m_{s,F}$, tenzida DTA, ki jih zazna ISE. Na sliki lahko opazimo, da umeritvene krivulje odstopajo od linearno-

2.2 Potentiometry

Potentiometric titrations were carried out by an electrode cell and the use of an ion-selective membrane electrode (ISE) of the following composition:

$Hg | Hg_2Cl_2 | KCl_{(sat.)} || test\ solution | polymer\ membrane | 1.0 \cdot 10^{-4}\ mol/kg\ DTA\ in\ 0.1m\ NaCl\ (inner\ reference\ solution) | AgCl | Ag$

sti pri zelo nizkih koncentracijah tenzida DTA v raztopini zaradi limitne vrednosti odziva elektrode in pri koncentracijah tenzida, višjih od c.m.c., kar je posledica micelizacije tenzida. S slike 2 je tudi razvidno, da titracijske krivulje, ki smo jih dobili v raztopinah neionskih tenzidov BR30, BR35, BR56, BR58, BR700, TX100 in TW20 po obliki in legi odstopajo od umeritvenih krivulj in ležijo pod umeritvenimi krivuljami. Lega titracijskih krivulj pod umeritveno krivuljo pove, da elektroda, ki je občutljiva le na proste

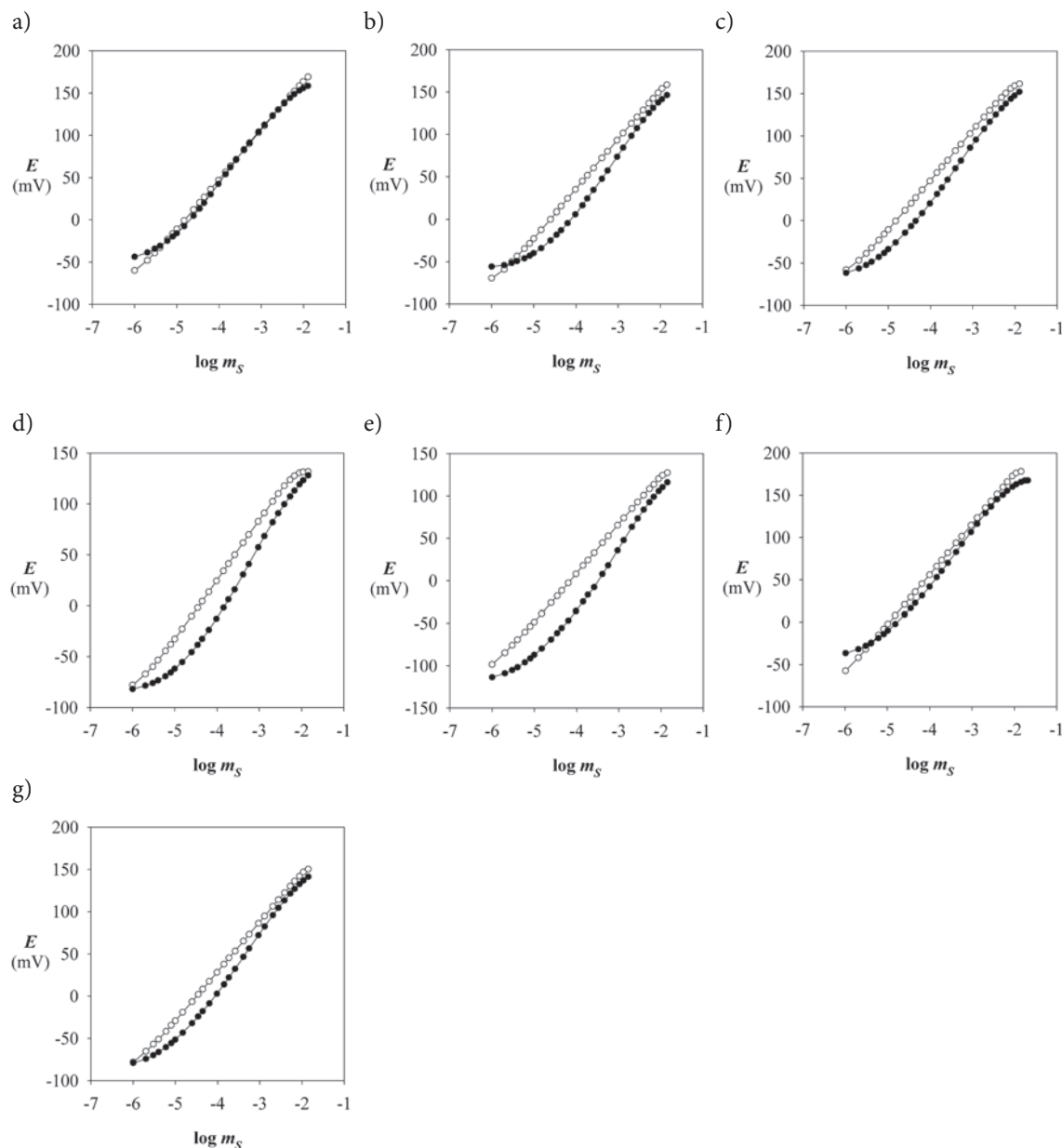


Figure 2: Plot of e.m.f., E , of the cell versus the logarithm of the molal concentration, $\log m_s$ of surfactant DTA in $5.0 \cdot 10^{-3}\ m$ solution of nonionic surfactant at $25\ ^\circ C$. — \circ — \circ — calibration curve, — \bullet — \bullet — titration curve. a) BR30, b) BR35, c) BR56, d) BR58, e) BR700, f) TX100, g) TW20.

ISE includes carried complex DTA-SDS that assure a membrane to be sensitive for both DTA cations and SDS anions. ISE was constructed by us on the basis of already published procedures [25]. The detailed description of the preparation of both ISE and electrode cell is presented in the literature [26].

Measurements of *e.m.f.*, *E*, versus total concentration, m_s , of DTA, were carried out by three consecutive steps: first calibration curve, titration curve and second calibration curve.

Measurements of the calibration curve were carried out by filling the cell with a 25 ml solution of NaBr, concentration $5.0 \cdot 10^{-3}$ mol/kg and dipping the ISE into it. The stock solution of DTA was added into the test solution by means of a bat burette, so that the concentration of surfactant was increasing gradually. With each addition of the surfactant, the m_s was calculated and the *E* was read from the mV-meter at equilibrium. Measurements of *E* versus m_s were done over a concentration range from $1.0 \cdot 10^{-6}$ to $2.0 \cdot 10^{-2}$ mol/kg of the surfactant DTA at 25 °C.

Measurements for generating the titration curve were done in the same manner as the calibration curve, with the only difference that the titration cell was filled up with 25 ml of $5.0 \cdot 10^{-3}$ m solution of the nonionic surfactant BR30, BR35, BR56, BR58, BR700, TX100 or TW20. All solutions of nonionic surfactants were prepared in a $5.0 \cdot 10^{-3}$ m solution of NaBr.

After potentiometric titration, the second calibration curve was done, which served for checking the first calibration curve and for cleaning the membrane.

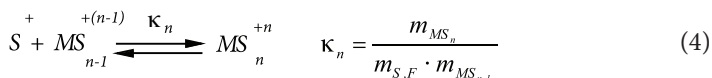
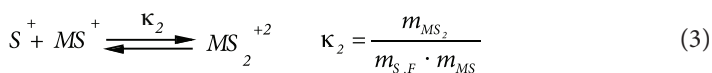
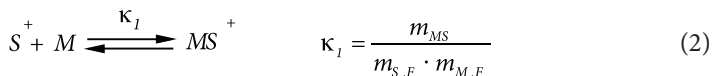
3 Results and discussion

Figure 2 shows curves of *e.m.f.* of the cell, *E*, versus the logarithm of the molal concentration, $\log m_s$, surfactant DTA in $5.0 \cdot 10^{-3}$ m solution of nonionic surfactant BR30, BR35, BR56, BR58, BR700, TX100 in TW20 at 25 °C. It can be seen from Figure 2 that the calibration curves are linear over the concentration range of $6.0 \cdot 10^{-5}$ – $6.0 \cdot 10^{-3}$ mol/kg with a slope of 58,5 mV per decade, which is in compliance with Nernstian behaviour [27]: (Equation 1), where E° is standard potential, *R* is gas constant, *T* is absolute temperature, z_i is charge of

ione tenzida DTA v raztopini, ne zana celotne koncentracije tenzida. Koncentracija prostih ionov tenzida DTA je v tem primeru nižja od stehiometrične koncentracije tenzida DTA. Vzrok za znižanje koncentracije prostih ionov tenzida DTA v raztopini je njegovo vezanje v kompleks z neionskim tenzidom, ki ga elektroda ne zana. Pri zelo nizkih koncentracijah tenzida DTA v raztopini lahko točke titracijske krivulje ležijo tudi nad umeritveno krivuljo, kar je posledica slabše odzivnosti elektrode v raztopini neionskega tenzida.

Iz grafov odvisnosti *E* od $\log m_s$ tenzida DTA smo pri vsaki izmerjeni vrednosti *E*, iz titracijske krivulje odčitali stehiometrično koncentracijo DTA, m_s , iz umeritvene krivulje pa pripadajočo koncentracijo prostih ionov tenzida, $m_{s,F}$. Iz razlike koncentracij m_s in $m_{s,F}$ smo izračunali koncentracijo vezanih ionov tenzida DTA, $m_{s,B}$, v micel neionskega tenzida.

V skladu z izbranim teoretičnim modelom Rossotti in Rossotti [28], ki predpostavlja, da se v razredčenih raztopinah tvorijo le mononuklearni kompleksi s splošno formulo $M_q S_p$, kjer je $q = 1$ in $p = n$ (n je število ligandov vezanih na centralno skupino), smo nastanek kompleksov med kationom tenzida (S^+) in micelom neionskega tenzida (*M*) opisali z naslednjimi ravnotežnimi enačbami, ki opisujejo postopno vezanje liganda (S^+) na centralno skupino (*M*):



V ravnotežnih reakcijah od (2) do (4) predstavlja ligand kation tenzida, S^+ , centralna skupina pa je micel neionskega tenzida, *M*. MS^+ , MS_2^{+2} in MS_n^{+n} so kompleksi z različnim številom, n , vezanih ionov kationskega tenzida, κ_1 , κ_2 , κ_n , so pripadajoče ravnotežne konstante za nastanek kompleksa MS^+ , $m_{s,F}$ in $m_{M,F}$, sta koncentraciji prostih ionov kationskega tenzida in micelov neionskega tenzida, m_{MS^+} , $m_{MS_2^{+2}}$ in $m_{MS_n^{+n}}$ pa so koncentracije nastalih kompleksov.

Stehiometrična koncentracija kationov tenzida, m_s , v raztopini je v skladu s teoretičnim modelom podana kot vsota koncentracij prostih kationov in kompleksov MS^+ različnih velikosti, prisotnih v raztopini. Zapišemo jo lahko takole:

$$m_s = m_{s,F} + m_{MS^+} + 2m_{MS_2^{+2}} + 3m_{MS_3^{+3}} + \dots + nm_{MS_n^{+n}} \quad (5)$$

kjer je upoštevano, da vsak mol kompleksa vključuje n molov vezanega tenzida. V skladu s tem se stehiometrična koncentracija micelov neionskega tenzida izrazi takole:

an ion, including sign, F is the Faraday constant and $m_{s,F}$ is the concentration of the free ions of surfactant. The straight line dependence of E versus $\log m_s$ means that at each measurement of E , the stoichiometric concentration of the surfactant DTA is equal to the concentration of the free ions, $m_{s,F}$, of surfactant DTA, perceived by ISE. From Figure 2 it can be noticed that the calibration curves deviate from linearity at a very low concentration of the surfactant DTA in the solution. This is because of the limit of detection of the ISE. Deviation appears also at surfactant concentration higher than c.m.c., as the consequence of surfactant micellization. Figure 2 also demonstrates that the titration curves, obtained in solutions of nonionic surfactant BR30, BR35, BR56, BR58, BR700, TX100 and TW20, deviate in both the shape and the position from calibration curves and that they lie below calibration curves. The position of the titration curves below the calibration curve implies that the electrode, which is sensitive only to free ions of surfactant DTA in the solution, does not perceive the total concentration of the surfactant. The concentration of free DTA ions in this case is lower than the stoichiometric concentration of DTA. The reason for the decreased concentration of free DTA ions in the solution is in its binding into the complex with the nonionic surfactant, which can not be detected by the electrode. At a very low concentration of DTA in the solution, some points of the titration curve could lie above the calibration curve as a consequence of a poor response of the electrode in the nonionic surfactant solution.

In plots of E versus $\log m_s$ of the surfactant DTA, the stoichiometric concentration, m_s , of the DTA was read from the titration curve and the corresponding concentration of free ions of the surfactant, $m_{s,F}$, was read from the calibration curve at each measured value of E . From the difference between m_s and $m_{s,F}$, the concentration of bound ions, $m_{s,B}$, of DTA into the micelle of nonionic surfactant, were calculated.

In compliance with the theoretical model of Rossotti and Rossotti [28], which presumes that only monomolecular complexes can be formed in diluted solutions with a general formula M_qS_p , where $q=1$ and $p=n$, (n is the number of ligands bound on the central group) the com-

$$m_M = m_{M,F} + m_{MS} + m_{MS_2} + m_{MS_3} + \dots + m_{MS_n} \quad (6)$$

Koncentracija micelov, m_M , v enačbi (6) je enaka:

$$m_M = \frac{m_N - c.m.c.}{\nu} \quad (7)$$

kjer je m_N stehiometrična koncentracija neionskega tenzida, c.m.c. kritična koncentracija za tvorbo micelov in ν micelarno agregacijsko število. V primeru, ko smo predpostavili, da je centralna skupina molekula neionskega tenzida, N , vezana v micel, smo koncentracijo micelov v enačbi (6) izrazili:

$$m_M = m_N - c.m.c. \quad (8)$$

V enačbah (5) in (6) smo koncentracije kompleksov MS^+ različnih oblik izrazili kot produkt med ravnotežno konstanto za nastanek kompleksa MS^+ in koncentracijo prostih kationov tenzida ter enačbi zapisali takole:

$$m_s = m_{s,F} + \kappa_1 m_{M,F} m_{s,F} + 2\kappa_1 \kappa_2 m_{M,F} m_{s,F}^2 + 3\kappa_1 \kappa_2 \kappa_3 m_{M,F} m_{s,F}^3 + \dots \quad (9)$$

$$\dots + (\kappa_1 \kappa_2 \kappa_3 \dots \kappa_n) m_{M,F} m_{s,F}^n = m_{s,F} + m_{M,F} \sum_1^N n \kappa_n m_{s,F}^n$$

$$m_M = m_{M,F} + \kappa_1 m_{M,F} m_{s,F} + \kappa_1 \kappa_2 m_{M,F} m_{s,F}^2 + \kappa_1 \kappa_2 \kappa_3 m_{M,F} m_{s,F}^3 + \dots \quad (10)$$

$$\dots + (\kappa_1 \kappa_2 \kappa_3 \dots \kappa_n) m_{M,F} m_{s,F}^n = m_{M,F} + m_{M,F} \sum_1^N \kappa_n m_{s,F}^n$$

Stopnjo nastanka kompleksa MS^+ smo opisali z ligandovim številom, β , ki izraža povprečno število kationov tenzida, S^+ , ki so vezani v micel neionskega tenzida, M , oziroma na molekulo neionskega tenzida, N , vezano v micel:

$$\beta = \frac{m_{s,B}}{m_M} = \frac{m_s - m_{s,F}}{m_M} \quad (11)$$

ter jo za proučevane mešanice tenzidov predstavili tudi grafično kot izoterme vezanja (sliki 3 in 4).

Z upoštevanjem enačb (9) in (10) smo enačbo (11) zapisali v naslednji obliki:

$$\beta = \frac{\kappa_1 m_{s,F} + 2\kappa_1 \kappa_2 m_{s,F}^2 + 3\kappa_1 \kappa_2 \kappa_3 m_{s,F}^3 + \dots + n \kappa_n m_{s,F}^n}{1 + \kappa_1 m_{s,F} + \kappa_1 \kappa_2 m_{s,F}^2 + \kappa_1 \kappa_2 \kappa_3 m_{s,F}^3 + \dots + \kappa_n m_{s,F}^n} \quad (12)$$

Iz enačbe (12) smo ravnotežno konstanto κ_1 za nastanek kompleksa MS^+ (ravnotežna reakcija 1) izračunali takole:

$$\lim_{m_{s,F} \rightarrow 0} \frac{\beta}{m_{s,F}} = \kappa_1 \quad (13)$$

Vrednost κ_1 v enačbi (13) smo določili grafično, in sicer tako, da smo krivuljo v grafu odvisnosti $\beta/m_{s,F}$ od $m_{s,F}$ ekstrapolirali na koncentracijo $m_{s,F} = 0$ (slika 5).

plex formation between the surfactant cation (S^+) and the micelle of a nonionic surfactant (M) can be represented by means of the following equilibrium equations, describing the gradual binding of ligand S^+ onto central group M : (Equations 2, 3 and 4).

In equilibrium equations from (2) to (4), the ligand represents a surfactant cation, S^+ , and the central group is the micelle of nonionic surfactant, M . MS^+ , MS_2^{+2} and MS_n^{+n} are complexes with different number, n , of bound ions of the cationic surfactant. κ_1 , κ_2 , κ_n , are the corresponding equilibrium constants for MS^+ complex formation. $m_{S,F}$ and $m_{M,F}$ are concentrations of free ions of the cationic surfactant and micelles of the nonionic surfactant. m_{MS^+} , m_{MS_2} and $m_{MS_{n-1}}$ are concentrations of formed complexes.

The stoichiometric concentration of cationic surfactant, S^+ , in the solution, is in accordance with the theoretical model, given as the sum of concentration of free cations and complexes MS^+ of different sizes, presented in the solution. It can be written as follows: (Equation 5), where it is considered that each mol of the complex incorporates n moles of bound surfactant. Therefore the stoichiometric concentration of the micelles of nonionic surfactant can be written as: (Equation 6).

The concentration of micelles, m_M , in Equation (6) is equal: (Equation 7),

where m_N is the stoichiometric concentration of nonionic surfactant, *c.m.c* is its critical micelle concentration and v is its micellar aggregation number. In cases where it is presumed that the central group represents the molecule of nonionic surfactant bound into the micelle, the concentration of micelles in Equation (6), can be expressed as: (Equation 8).

If the concentration of complexes MS^+ of different shapes in Equations (5) and (6) are expressed as the product between equilibrium constant for complex formation and concentration of free surfactant cations, equations (5) and (6) could be written in the following way: (Equations 9 and 10).

The degree of binding or ligand number, β , expresses an average number of surfactant cations, S^+ , bound on the micelle of nonionic sur-

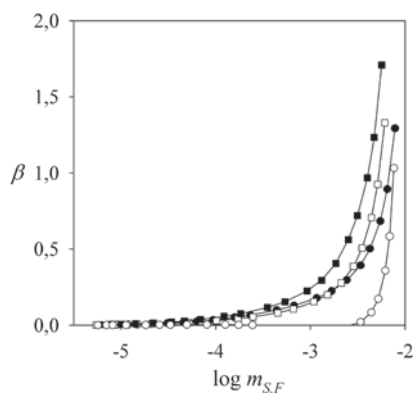


Figure 3: Plot of β vs $\log m_{S,F}$ of surfactant DTA in $5.0 \cdot 10^{-3}$ m solution of nonionic surfactant at 25 °C. —○— BR30, —●— BR35, —□— BR56, —■— BR58

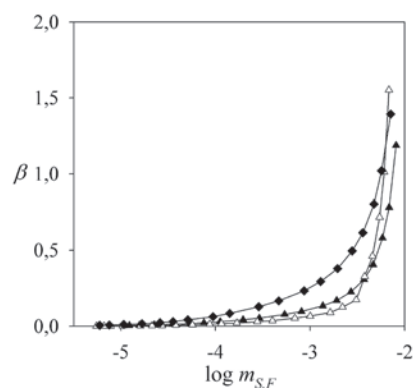


Figure 4: Plot of β vs $\log m_{S,F}$ of surfactant DTA in $5.0 \cdot 10^{-3}$ m solution of nonionic surfactant at 25 °C. —△— TX100, —▲— TW20, —◆— BR700

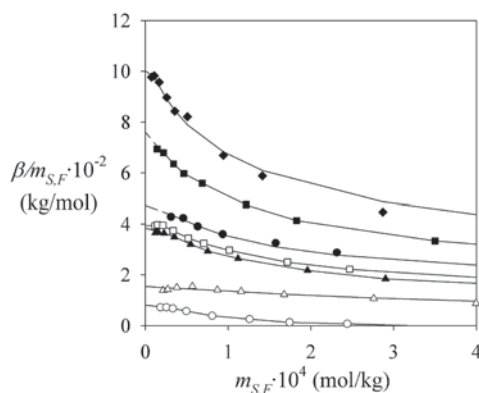


Figure 5: Plot of $\beta/m_{S,F}$ versus molal concentration of free surfactant DTA cations, $m_{S,F}$, in $5.0 \cdot 10^{-3}$ m solution of nonionic surfactant at 25 °C. —○— BR30, —●— BR35, —□— BR56, —■— BR58, —◆— BR700, —△— TX100, —▲— TW20

factant, M , and on the molecule of nonionic surfactant, N , bound in the micelle, respectively: (Equation 11),

and is graphically presented as a binding isotherm for mixtures of the surfactants under consideration (Figure 3 and 4).

Taking into account Equations (9) and (10), equation (11) can be written as: (Equation 12).

The equilibrium constant κ_1 for MS^+ complex formation (equilibrium equation 1) was calculated in the following manner: (Equation 13).

In equation (13), the value of κ_1 was determined graphically by extrapolation of the curve of the plot $\beta/m_{s,F}$ versus $m_{s,F}$ to the concentration, where $m_{s,F} = 0$ (Figure 5).

On the basis of κ_1 , the standard free energy change of the MS^+ complex formation was calculated on the basis of the following equation: (Equation 14).

Values of κ_1 and ΔG_1° are gathered in Table 1.

Adsorption isotherms of binding DTA to nonionic surfactants of different structures, presented in Figure 3 and 4, show no difference between each other in the shape. The degree of binding of the surfactant DTA to the micelle of the nonionic surfactant increases gradually

Na podlagi vrednosti κ_1 smo izračunali spremembo standardne proste energije, ΔG_1° , nastanka kompleksa MS^+ iz naslednje enačbe:

$$\Delta G_1^\circ = -RT \ln \kappa_1 \quad (14)$$

Vrednosti κ_1 in ΔG_1° smo zbrali v preglednici 1.

Iz slik 3 in 4 je razvidno, da se adsorpcijske izoterme vezanja tenzida DTA na neionske tenzide različnih struktur po obliki med seboj bistveno ne razlikujejo. Stopnja vezanja tenzida DTA na micel neionskega tenzida postopoma narašča z naraščajočo koncentracijo kationskega tenzida v raztopini.

Iz preglednice 1 je razvidno, da vrednosti κ_1 in ΔG_1° , ki odražata jakost vezanja kationa DTA na micel neionskega tenzida, nista odvisni le od strukture neionskega tenzida, temveč tudi od načina njune določitve. Vrednosti κ_1 in ΔG_1° sta podani tako na monomolekulski kot tudi na micelarni osnovi. Pri tem je vrednost κ_1 , izračunana na monomolekulski osnovi, za v -krat nižja od vrednosti, izračunane na micelarni osnovi. V prvem primeru se namreč kot vezno mesto oziroma centralna skupina upošteva molekula neionskega tenzida, N , vezana v micel (enačba 8), v drugem pa celoten micel, M (enačba 7). Analiza rezultatov je pokazala, da je vpliv strukture hidrofilne in hidrofobne skupine neionskega tenzida na jakost interakcij velik, če sta vrednosti κ_1 in ΔG_1° določeni na monomolekulski osnovi. Tako je vezanje DTA na BR35, ki vključuje 23 oksietilenskih skupin, močnejše kot na BR30 s 4 oksietilenskimi skupinami, vezanje DTA na BR58 z 20 oksietilenskimi skupinami pa močnejše kot na BR56 z 10 oksietilenskimi skupini.

Table 1: Critical micelle concentration (c.m.c.), micellar aggregation number, v , and HLB value of nonionic surfactant, equilibrium constant, κ_1 , and thermodynamic function, ΔG_1° , of MS^+ complex formation for different surfactant-surfactant studied systems.

System surfactant-surfactant	c.m.c. ^{a)} (mol/kg)	$v^b)$	HLB ^{c)}	$\kappa_1 \cdot 10^{-2}$ (kg/mol)		ΔG_1° (kJ/mol)	
				N ^{d)}	M ^{e)}	N	M
BR30-DTA	$6.4 \cdot 10^{-5}$	/ ^{f)}	9	0.72	–	–10.6	–
BR35-DTA	$9.0 \cdot 10^{-5}$	40	16.9	4.25	170	–15.0	–24.1
BR56-DTA	$1.05 \cdot 10^{-6}$	141	12	3.95	560	–14.8	–27.1
BR58-DTA	$1.07 \cdot 10^{-6}$	92	16	6.95	640	–16.2	–27.4
BR700-DTA	$2.0 \cdot 10^{-5}$	/	18	10.0	–	–17.1	–
TX100-DTA	$2.8 \cdot 10^{-4}$	136	13.5	1.69	230	–12.7	–24.9
TW20-DTA	$6.0 \cdot 10^{-5}$	86	16.7	3.9	320	–14.8	–25.7

^{a)} Values from references [29–33]; ^{b)} Values from references [30], [31] in [34]; ^{c)} Values from reference [35]; ^{d)} monomolecular basis, ^{e)} micellar basis; ^{f)} No reference data.

with an increase in the concentration of cationic surfactant in the solution.

From Table 1 it can be seen that the values of κ_1 and ΔG_1° , which reflect the strength of binding of DTA cations onto the micelle of a nonionic surfactant, are not only dependent on the structure of the nonionic surfactant but also on the way of their determination. Values of κ_1 and ΔG_1° are given on both monomolecular and micellar basis. The value of κ_1 , calculated on a monomolecular basis is ν -times lower than the value calculated on a micellar basis.

In the first case the binding place or the central group is accounted for by the molecule of the nonionic surfactant, N , bound into the micelle (Equation 8), while in the second case, it is accounted for by the whole micelle, M (Equation 7). If the values of κ_1 and ΔG_1° are determined on a monomolecular basis, the huge influence of the structure of both hydrophilic and hydrophobic structure of the nonionic surfactant on the strength of interactions has been seen from the analysis of the results. Binding of DTA onto BR35, which includes 23 oxyethylene groups, is stronger than binding onto BR30, which includes 4 oxyethylene groups, while binding of DTA onto BR58, which includes 20 oxyethylene groups, is stronger than binding of DTA onto BR56, which includes 10 oxyethylene groups. The strongest binding is present when binding DTA onto BR700, which has the highest level of ethoxylation among the studied nonionic surfactants. From these results it can be seen that the strength of binding S^+ onto N at a given length of the hydrophobic group increases along with an increasing number of oxyethylene hydrophilic groups of nonionic surfactant.

The structure of the hydrophobic group of the nonionic surfactant influences the surfactant-surfactant interactions too, where an increase in the length of linear hydrocarbonium chain causes the growth in the strength of MS^+ complex formation. Surfactant DTA forms stronger interactions with surfactant BR58, containing hexadecyl alkyl group, than with surfactant BR35, containing dodecyl alkyl group, in spite of the fact that the hydrophilic group of surfactant BR35 is larger by 3 oxyethylene groups. These results are shown in Figure 6 and 7. It can be seen that the strength of intermolecular inter-

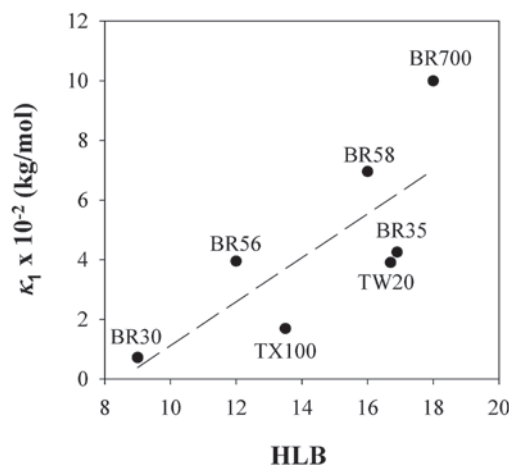


Figure 6: Equilibrium constant, κ_1 , of MS^+ complex formation determined on monomolecular basis in dependence of the HLB value of the nonionic surfactant.

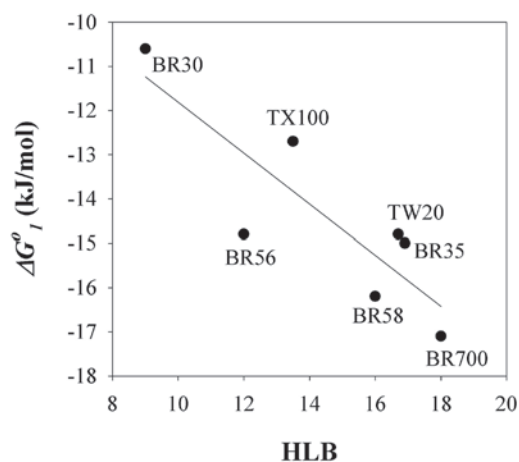


Figure 7: Standard free energy change, ΔG_1° , of MS^+ complex formation, determined on monomolecular basis, in dependence of the HLB value of nonionic surfactant.

nami. Najmočnejše je vezanje DTA na BR700, ki ima med neionskimi tenzidi največjo stopnjo etoksiranja. Iz teh rezultatov je razvidno, da jakost vezanja S^+ na N narašča z naraščanjem števila oksietilenskih hidrofilnih skupin v strukturi neionskega tenzida pri enako veliki hidrofobni skupini. Na interakcije tenzid-tenzid pa vpliva tudi struktura hidrofobne skupine neionskega tenzida, kjer povečanje dolžine linearne ogljikovodikove verige vpliva na povečanje jakosti nastanka kompleksov MS^+ . Tako tvori BR58 s heksadecilno alkilno skupino močnejše interakcije z DTA kot BR35 z dodecilno alkilno skupino, in to kljub temu, da ima BR35 za tri oksietilenske skupine večjo hidrofilno skupino. Ti rezultati so prikazani tudi na slikah 6 in 7, iz katerih je razvidno, da jakost medmolekulskih interakcij narašča z naraščajočo stopnjo etoksi-

actions increases with an increase in the degree of ethoxylation and the length of hydrocarbonium chain in the structure of the nonionic surfactant. The strength of interactions between a cationic and a nonionic surfactant in general increases with increasing the HLB value of the nonionic surfactant.

Lower values of κ_1 and ΔG_1° for binding DTA to TX100 in comparison with values of κ_1 and ΔG_1° for binding DTA to BR56 showed that the branching of the hydrophobic group of the nonionic surfactant might affect the lower strength of interactions. Surfactant BR56 includes a linear alkyl chain with 16 carbonium atoms in comparison with surfactant TX100, which includes a shorter and branched hydrophobic group. Their hydrophilic groups are the same. Decreasing the strength of complex formation is the consequence of both branching of the hydrophobic group and growth of the bulkiness of the polyoxyethylene group of the nonionic surfactant, which can be confirmed by weaker binding of DTA to TW20 than to BR35. While both surfactants TW20 and BR35 have otherwise comparable hydrophobic groups, the hydrophilic group of surfactant TW20 is strongly branched and has 20 oxyethylene groups in comparison with the hydrophilic group of surfactant BR35, which includes 23 oxyethylene groups in its linear chain.

Table 1 also shows that the values of κ_1 and ΔG_1° , determined on micellar basis, reflect the influence of the structure of a nonionic surfactant on intermolecular interactions to a smaller extent. This is understandable, as the micelle represents a similar environment for binding a surfactant cation in spite of the structure of the hydrophilic and hydrophobic group and micellar aggregation number of the nonionic surfactant. In other words, a micelle is formed so that maximum covering of hydrophobic groups of molecules are achieved and oriented towards the interior of the complex, while their hydrophilic groups are oriented towards the aqueous phase.

It can be concluded from those results that the strength of interactions between the surfactant cation and the micelle of a nonionic surfactant is affected by attractive forces of hydrophilic and hydrophobic groups of both cationic and

liranja, kot tudi z dolžino linearne ogljikovodikove verige v strukturi neionskega tenzida. Iz slik je tudi razvidno, da jakost interakcij med kationskim in neionskim tenzidom na splošno narašča z naraščanjem HLB vrednosti neionskega tenzida.

Nižji vrednosti κ_1 in ΔG_1° za vezanje DTA na TX100 v primerjavi z BR56 sta pokazali, da razvejenje hidrofobne skupine neionskega tenzida vpliva na zmanjšanje jakosti interakcij. Medtem ko imata tenzida enako veliko polioksietilensko skupino, vključuje BR56 linearno alkilno verigo s 16 ogljikovimi atomi, TX100 pa krajšo in razvejano hidrofobno skupino. Prav tako kot razvejanje hidrofobne skupine pa na zmanjšanje jakosti nastanka kompleksov MS^+ vpliva tudi povečanje voluminoznosti polioksietilenske skupine neionskega tenzida. To potrjuje šibkejše vezanje DTA na TW20 v primerjavi z BR35. Oba tenzida imata sicer primerljivo hidrofobno skupino, hidrofilna skupina TW20 pa je v nasprotju z BR35, ki vključuje 23 oksietilenskih skupin v linearni verigi, močno razvejana s skupaj 20 oksietilenskimi skupinami.

Iz preglednice 1 je tudi razvidno, da vrednosti κ_1 in ΔG_1° , ki so izračunane na micelarni osnovi, v veliko manjši meri odražajo vpliv strukture neionskega tenzida na medmolekulske interakcije. To je tudi razumljivo, saj micel kot centralna skupina predstavlja podobno okolje za vezanje kationa tenzida ne glede na strukturo njegove hidrofilne in hidrofobne skupine ter agregacijsko število. Micel se namreč oblikuje tako, da se molekule tenzida s hidrofobnimi skupinami maksimalno prekrivajo in so usmerjene proti notranjosti skupka, s hidrofilnimi skupinami pa so usmerjene proti vodni fazi.

Iz teh rezultatov lahko sklepamo, da na jakost interakcij med kationom tenzida in micelom neionskega tenzida vplivajo tako privlačne sile med hidrofilnimi kot tudi hidrofobnimi skupinami kationskega in neionskega tenzida. Med temi so pomembne elektrostatske in hidrofobne interakcije. Prve delujejo med kvarternim dušikovim atomom kationskega tenzida in polioksietilensko skupino neionskega tenzida, druge pa med hidrofobnima ogljikovodikovima verigama obeh tenzidov. Močnejše ko so te interakcije, večja je jakost vezanja kationskega tenzida na molekulo neionskega tenzida, vezano v micel.

4 Sklepi

V raziskavi smo proučevali termodinamiko interakcij med kationskim in neionskim tenzidom pri koncentracijah neionskega tenzida, višjih od c.m.c. Na podlagi rezultatov smo ugotovili, da so vrednost ravnotežne konstante, κ_1 , vezanja tenzida DTA v micel neionskega tenzida neposredno odvisne od tega, ali kot vezalno mesto v micelu upoštevamo molekulo tenzida ali celoten micel. Medtem ko je micel podobno okolje, ne glede na velikost in obliko hidrofilne ter hidrofobne skupine neionskega tenzida, pa je vpliv strukture neionskega tenzida na jakost vezanja kationa ten-

nonionic surfactants. Among these interactions, electrostatic and hydrophobic interactions are important. While the first one acts between a quaternary ammonium atom of a cationic surfactant and a polyoxyethylene group of a nonionic surfactant, the second one acts between the hydrophobic hydrocarbonium chains of both surfactants. The stronger these interactions are, the greater is the strength of binding of the cationic surfactant to the molecule of a nonionic surfactant, bound in the micelle.

4 Conclusion

We have studied the thermodynamics of interactions between a cationic and a nonionic surfactant with the concentration of the nonionic surfactant higher than c.m.c. The results demonstrate that the values of the equilibrium constant, κ_1 , of binding surfactant DTA to the micelle of a nonionic surfactant are directly dependant on the binding group in the micelle, which can be considered as a molecule or the whole micelle. Whereas the micelle as the binding group represents the similar environment for binding DTA cations, regardless of the magnitude and the shape of hydrophilic and hydrophobic group of nonionic surfactant, the influence of the structure of nonionic surfactant on the strength of DTA binding is strongly expressed, when an individual molecule of the nonionic surfactant bound in the micelle, is taken as a binding group. The strength of intermolecular interactions governed by surfactant-surfactant complex formation increase as the length of the linear hydrophobic hydrocarbonium chain and the degree of ethoxylation of nonionic surfactant increases. Differences in the structure of the nonionic surfactants, like shortening and branching of both the alkyl and the polyoxyethylene group, can cause weaker attractive forces which can affect the decreasing strength of complex formation.

zida močno izražen, ko se kation veže na posamezno molekulo tenzida v micelu. Jakost medmolekulskih interakcij, ki pogojujejo nastanek kompleksa tenzid-tenzid, narašča z naraščanjem linearne hidrofobne ogljikovodikove verige in stopnje etoksiliranja neionskega tenzida. Spmembe v strukturi neionskega tenzida, kot so skrajšanje in razvejanje alkilne in polioksietilenske skupine, povzročijo šibkejše privlačne medmolekulske sile, kar vpliva na zmanjšanje jakosti nastanka kompleksa MS^+ .

5 Literatura

1. *Colorants and auxiliaries: Organic chemistry and application properties: Volume 2 – Auxiliaries*. Edited by J. Shore. Society of Dyers and Colourists, 1990, p. 423–433.
2. DATYNER, A. *Surfactants in textile processing*. New York; Basel: Marcel Dekker Inc., 1983, p. 77–105.
3. DATYNER, A. Interactions between auxiliaries and dyes in the dyebath. *Review of progress in coloration*, 1993, vol. 23, no. 4, p. 40–50.
4. YANG, J. Interaction of surfactants and aminoindophenol dye. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, vol. 274, no. 1, p. 237–243.
5. ELEFTHERIADIS, I. C., PEGIADOU-KOEMTZOPOULOU, S. A. in KEHAYOGLOU, A. H. Colorimetric evaluation of the levelness of modified and unmodified cotton fabrics dyed with direct dyes with and without nonionic surfactants. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 1998, vol. 114, no. 4, p. 130–132.
6. GUO, L. N., PETIT-RAMEL, M., ARNAUD, I., GAUTHIER, R. in CHEVALIER, Y. Interaction of vinylsulphone reactive dyes with cellulosic fabrics. Part 2 – Dye associations and dye-surfactant interactions. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 1994, vol. 110, no. 4, p. 149–154.
7. NEMOTO, Y. in FUNAHASHI, H. The interaction between dyes and nonionic surfactants: the mode of action of nonionic surfactants in dyeing. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 1980, vol. 19, no. 2, p. 136–142.
8. RIVA, A., CEGARRA, J. in PRIETO, R. Sorption of nonionic auxiliary products by wool and its influence on dyeing with acid dyes. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 1996, vol. 112, no. 4, p. 114–116.
9. HANNEMANN, K. Mechanistic investigations on the action of levelling agents in reactive wool dyeing. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 1992, vol. 108, no. 4, p. 200–202.
10. NAVARRO, A., CEGARRA, J., VALLDEPERAS, J. in JOCIĆ, D. Influence of oxyethylenated alkylamines in the dyeing of polyamide 66 fibres. *Dyes and Pigments*, 2006, vol. 69, no. 12, p. 40–44.
11. KIM, I. S., KONO, K. in TAKAGISHI, T. Disperse dyeing of

- Nylon 6 fibers with 1,4-diaminoantraquinone in the presence of didodecyldimethylammonium bromide. *Textile Research Journal*, 1996, vol. 66, no. 12, p. 763–770.
12. KIM, I. S., KONO, K. in TAKAGISHI, T. Dyeing polyester fibers with 1,4-diaminoantraquinone in the presence of dialkyldimethylammonium bromide. *Textile Research Journal*, 1997, vol. 67, no. 8, p. 555–562.
 13. RIVA, A. in CEGARRA, J. The influence of amphoteric products on the affinity of wool for acid dyes. *Journal of the Society of the Dyers and Colourists*, 1987, vol. 103, no. 1, p. 32–37.
 14. YEN, P. H. in CHEN, K. M. Preparation and properties of novel low-foaming dyeing auxiliaries. Part I Preparation and properties of ethoxylated hydroxysulphobetaines in nylon dyeing. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 1998, vol. 114, no. 56, p. 160–164.
 15. CEGARRA, J., in RIVA, A. Ethoxylated amphoteric products in wool dyeing. *Journal of the Society of the Dyers and Colourists*, 1988, vol. 104, no. 56, p. 227–233.
 16. GHOSH, S. in MOULIK, S. P. Interfacial and micellization behaviors of binary and ternary mixtures of amphiphiles (Tween 20, Brij 35, and sodium dodecyl sulfate) in aqueous medium. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1998, vol. 208, no. 2, p. 357–366.
 17. VARADE, D., ANKLESHWARIA, H. in BAHADUR, P. Mixed surfactant systems. Part II: Micelle formation from mixtures of TX-100 and anionic surfactants. *Tenside Surfactant Detergents*, 2003, vol. 40, no. 5, p. 298–302.
 18. YAN, P. in XIAO, J. X. Polymer-surfactant interaction: differences between alkyl sulfate and alkyl sulfonate. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2004, vol. 244, no. 13, p. 39–44.
 19. DESAI, T. R. in DIXIT, S. G. Interaction and viscous properties of aqueous solutions of mixed cationic and nonionic surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1996, vol. 177, no. 2, p. 471–477.
 20. GHARIBI, H., SOHRABI, B., JAVADIAN, S. in HASHEMI-ANZADEH, M. Study of the electrostatic and steric contributions to the free energy of ionic/nonionic mixed micellization. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2004, vol. 244, no. 13, p. 187–196.
 21. RAZAVIZADEH, B. M., MOUSAVI-KHOSHDEL, M., GHARIBI, H., BEHJATMANESH-ARDAKANI, R., JAVADIAN, S. in SOHRABI, B. Thermodynamic studies of mixed ionic/nonionic surfactant systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, vol. 276, no. 1, p. 197–207.
 22. SHIRAHAMA, K., NISHIYAMA Y. in TAKISAWA, N. Binding of N-alkylpyridinium chlorides to nonionic micelles. *Journal of Physical Chemistry*, 1987, vol. 91, no. 23, p. 5928–5930.
 23. SIMONČIČ, B. in PAPEŽ, V. Potentiometric study of intermolecular interactions in cationic-nonionic mixed surfactant sy-

- stems. *Textile Research Journal*, 2000, vol. 70, no. 5, p. 454–459.
24. VARADE, D., MODY, S., ANKLESHWARIA, H. in BAHADUR, P. Mixed surfactant systems. Part I: Micelle formation from mixtures of polyoxyethylene t-octylphenol and cationic surfactants. *Tenside Surfactant Detergents*, 2003, vol. 40, no. 1, p. 46–51.
 25. CUTLER, S. G., MEARES, P. in HALL, D. G. Surfactant-sensitive polymeric membrane electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1977, vol. 85, no. 1, p. 145–161.
 26. KERT, M. *Vpliv strukture površinsko aktivnih snovi na interakcije barvilo-površinsko aktivna snov in barvilo-vlakno : magistrsko delo*. Ljubljana, 2002, 143 p.
 27. MORE, W. E. *The Principles of Ion-Selective Electrodes and of Membrana Transport*. Akademiai Kiado : Budapest, 1981, 434 p.
 28. ROSSOTTI, F. J. C. in ROSSOTTI, H. *The determination of stability constants: and other equilibrium constants in solution*. New York ; Toronto ; London : McGraw – Hill Book Company, 1961, 425 p.
 29. ROSEN, M. J. *Surfactants and interfacial phenomena*. 2nd edition. New York : John Wiley & sons, 1988, p. 112–120.
 30. LE MAIRE, M., CHAMPEIL, P. in MØLLER, J. V. Interaction of membrane proteins and lipids with solubilizing detergents. *Biochimica et Biophysica Acta-Biomembranes*, 2000, vol. 1508, no. 12, p. 86–111.
 31. RAY P., BHATTACHARYA, S. C., MOULIK, S. P. Spectroscopic studies of the interaction of the dye safranin T with Brij micelles in aqueous medium. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1997, vol. 108, no. 23, p. 267–272.
 32. HAIT, S. K., MOULIK, S. P. Determination of critical micelle concentration (CMC) of nonionic surfactants by donor-acceptor interaction with Iodine and colleration of CMC with hydrophile-lipophile balance and other parameters of the surfactants. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2001, vol. 4, no. 3, p. 303–309.
 33. JHA, R. in AHLUWALIA, J. C. Thermodynamics of micellization of Triton X-100 in aqueous ethylene glycol solutions. *Journal of Physical Chemistry*, 1991, vol. 95, no. 20, p. 7782–7784.
 34. BHATTACHARYA, S C., DAS, H. in MOULIK, S P. Visible and fluorescence spectral studies on the interaction of safranin T with surfactant micelles. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1993, vol. 74, no. 23, p. 293–245.
 35. HLB values of nonionic surfactants from Sigma-Aldrich web catalogue, <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search/AdvancedSearchPage>, 19. 3. 2007.

Simpozij podjetja BEZEMA

Novosti na področju tekstilnega plemenitenja

Po dobrih dveh letih (po zadnjem simpoziju, 23.–26. septembra 2004) je podjetje BEZEMA AG iz Montlingena, Švica letos med 25. in 27. januarjem ponovno organiziralo strokovni simpozij za strokovnjake iz slovenskih tekstilnih podjetij in visokošolskih tekstilnih oddelkov z namenom, da bi jih podrobneje seznanili o tehnoloških novostih na področju tekstilnega plemenitenja, ki so jih razvili v podjetju v tem obdobju. Kot že pred dvema letoma je obisk podjetij CHT Avstrija in Bezema AG na njihovo pobudo in organizacijo dvodnevnega intenzivnega seminarja operativno izpeljal in vodil Jože Hrastnik, univ. dipl. inž., predstavnik Bezeme za Slovenijo v sodelovanju z vodjo prodaje za področje Avstrije in Slovenije, Herbertom Saurerjem. Simpozija se je udeležilo 86 strokovnjakov, tehnologov iz slovenskih tekstilnih podjetij, s fakultet ter sitotiskarjev. Te je tudi letos vodil Jože Simčič, direktor Batik, d.o.o. iz Kranja, sicer pa vodja Bezeminega programa »Motivni tisk« za področje Slovenije in Hrvaške.

Po prispetju so si udeleženci najprej ogledali podjetje CHT Avstrija, kjer se nahajajo skladišča barvil podjetja Bezema, ter tekstilna pomožna sredstva in kemikalije podjetja CHT R. Beitlich GmbH iz Tübingena. Družba CHT Avstrija je torej le podaljšana roka, ki Bezemi omogoča distribucijo njenih produktov v države Evropske unije, kajti ker Švica ni članica EU, svoje proizvode, namenjene evropskemu trgu, prevažajo v skladišča v Avstriji, od koder jih ocarinjene v EU dobavljajo kupcem.

Medtem ko je Bezema proizvajalka predvsem barvil in pigmentov, pa CHT R. Beitlich proizvaja tekstilna pomožna sredstva in kemikalije za potrebe tekstilnega plemenitenja, to pomeni asortiman proizvodov za predobdelavo, beljenje in izkuhavanje, sredstva za barvanje, pranje, čiščenje oligomerov itd., dalje pomožna sredstva za tisk z običajnimi tiskarskimi barvili in pigmenti, aperturna sredstva, sredstva za premazovanje, predilne preparacije za vse vrste sintetičnih vlaken, skratka, trgu ponuja kompletni asortiman, ki ga je nadgradila še s celotnimi paletami vseh skupin tekstilnih barvil in pigmentov, dopolnjenih s kemikalijami

in specialnimi barvili za potrebe sitotiska, tudi za motivni tisk in netekstilne materiale. Na ta način obe družbi, CHT GmbH in Bezema, ki je v to korporacijo vključena od leta 1971, s svojim skupnim proizvodnim asortimanom obvladujeta celotno področje tekstilnega plemenitenja tako glede tehnološke kot tudi surovinske raznolikosti te panoge. Skladišče CHT Avstrije omogoča kratke dobavne roke, in sicer nekajdnevne od naročila; to in visoka kakovost proizvodov sta izredno pomembni prodajni argument in primerjalna prednost.

Pred začetkom simpozija v prostorih Bezeme je udeležence pozdravil direktor prodaje firme Bezema Anton Walser, ki je podal med drugim tudi informacijo o poteku simpozija: program dela, ogled poslovnih in proizvodnih prostorov, možnost individualnih razgovorov in tematskih delavnic, se na kratko dotaknil zgodovine nastanka podjetja in organizacijske povezave obeh družb. Predstavil je tudi svoje sodelavce, ki so sodelovali pri izvedbi simpozija kot predavatelji ali vodje delavnic, ter tudi vse ostale sodelavce v podjetju za različna področja – tehnološka, razvojno raziskovalno, prodajno itd. Direktor Walser je predstavil tudi standarde in različne certifikate, ki jih je družba pridobila za svoje proizvode: l. 1997 je dobila certifikat Združenja Michael HUB o okolju za področje razvoja, proizvodnje, prodaje in tehničnega servisa, kemičnih proizvodov okoljevarstvenega sistema po DIN EN ISO 14001:2005; leta 1999 je pridobila certifikat in članstvo v združenju ETAD ter leta 2000 certifikat združenja DQS GmbH o kakovosti DIN EN ISO 9001:2000.

Po uradnih formalnostih in informacijah so bili udeleženci seznanjeni z dnevnim redom, urnikom dela in samim potekom simpozija. Najprej so vsi udeleženci poslušali predavanja strokovnjakov Bezeme o najnovejših inovacijah na področju plemenitenja. Potem so se razdelili v manjše skupine po posameznih strokovnih področjih in se pod vodstvom mentorjev udeležili ustreznih delavnic, razdeljenih na področje za pletiva, tkanine, preje, tiskanje, škrobljenje, primarne avivaže in motivni tisk, ki je bil namenjen sitotiskarjem. Vsako področje se je potem delilo na tehnološke teme, predobdelavo, barvanje in plemenitenje oziroma škrobljenje in samo tiskanje. Delavnice so vodili Bezemini strokovnjaki in njihovi asistenti.

Med posameznimi predavanji in odmori so bili organizirani individualni razgovori udeležencev z

njihovimi strokovnjaki, kjer so lahko reševali specialne probleme iz prakse, kar sicer ostalih udeležencev ne bi neposredno zanimalo. Po predavanjih je sledil ogled podjetja, potem pa so sledile posamezne delavnice. Sam sem se udeležil delavnice s področja tiskanja tekstilij.

Na simpoziju so pripravili štiri predavanja, in sicer:

1. Nova BEMACID paleta barvil za barvanje volne in poliamida
2. BEMACRON HP-LTD nizektemperaturna barvila za barvanje poliestra in njegovih mešanic, s posebnim poudarkom na najvišjih pralnih obstojnostih
3. Obravnavanje in analiza diskontinuiranih postopkov predobdelave z vidika stroškov
4. Inovacijski sistemi iSys MTX in iSys AG ter njihovi močni navezi za področje protimikrobnega plemenitenja

Povzetek posameznih predavanj

O novih BEMACID in BEMAPLEX barvilih je predaval Joachim Bernhard. Soavtor predavanja je bil Oskar Annen. Najprej je predstavil posamezne vrste barvil, in sicer kislina barvila emacid E, N in F ter paleta kovinskokompleksnih barvil Bemaplex N, M in D, njihove medsebojne razlike v velikosti molekul, stopnje sulfoniranja in njihove mokre obstojnosti. Obdelal je njihove razlike v lastnostih barvanja – stopnje izčrpavanja, sposobnosti migracije in egaliziranja ter področja njihove uporabe glede na namembnost izdelkov (oblačila, tehnične tekstilije, dekorativne tkanine itd.) in glede na zahtevane obstojnosti. Glede omenjenih parametrov je priporočil vsakokratno najprimernejšo kombinacijo treh osnovnih barvil – trikromije za potrebe barvanja in niansiranja zahtevanih barvnih tonov. Nato se je po razlagi kemizma poliamida in njegove obarvljivosti osredotočil na lastnosti različnih provenienc poliamida, ki kasneje vplivajo na sam potek barvanja in na končne rezultate. Razlike v lastnostih posameznih provenienc poliamida vplivajo na kinetiko barvanja in s tem tudi na sam uspeh barvanja. Pri svojih raziskavah so obravnavali tri tipe poliamidnih vlaken glede na njihovo sposobnost navzemanja, izčrpavanja in kasnejše migracije barvil. Tako so razdelili tipe poliamida na hitro barvajoča se vlakna, ki barvila navzemajo že pri temperaturah do 50 °C, na srednje barvajoča se vlakna (50–70 °C) in na počasno barvajoča se

vlakna (nad 80 °C). Če namreč poznamo tip vlaken oziroma njegove barvarske lastnosti, lahko v proizvodnji izberemo ustrezno kombinacijo (trikromijo) barvil, s čim enakomernejše krivulje izčrpavanja in s katero dosežemo čim manjša odstopanja v niansi tako med samim postopkom barvanja kot tudi na koncu barvanja, predvsem enake rezultate kar se tiče ponovljivosti (reproduciranj) kasnejših barvanj iste nianse. Na ta način se v čim večji meri izognemo negativnim vplivom človeškega faktorja, bodisi odstopanjem med posameznimi parametri barvanja, npr. temperaturnim nihanjem. Problem nepoznavanja tipa vlakna, ki ga barvamo, se kasneje lahko maščuje tudi v obliki morebitnih reklamacij, saj različne lastnosti egaliziranja, migriranja itd. vplivajo kasneje tudi na pralne obstojnosti in s tem zamazanje belih oblačil v pralnem stroju. Na osnovi teh spoznanj so v Bezemi razvili skupine treh barvil (trikromijo: rumena, rdeča in modra), ki se na različnih proveniencah poliamidnih vlaken lahko kombinirajo s čim manjšim tveganjem, kar se tiče samih lastnosti barvanja, kot tudi različnih pralnih obstojnosti. Paleta teh treh barvil z oznako BEMAPLEX M-T je kupcem na razpolago od marca 2007.

Na naslednjem predavanju je dr. Gunter Walcher obravnaval skupino disperznih barvil BEMACRON HP-LTD za barvanje poliestra in njegovih mešanic z ostalimi vrstami vlaken pri nizkih temperaturah in z maksimalnimi pralnimi obstojnostmi. Cilj raziskav je bil sintetizirati disperzna barvila, ki bi obarvala poliester pri temperaturah 115–120 °C tako, da bi tudi pri tej temperaturi dosegli zahtevano nianso z najvišjimi možnimi pralnimi obstojnostmi. Pri teh temperaturah bi bilo mogoče barvati tudi različne mešanice poliestra z drugimi vlakni, predvsem pa tudi mešanice z volno. Pri nižjih temperaturah barvanja bi lahko občutno zmanjšali pojav nižje molekularnih oligomerov ter s tem posivitev materiala in zamazanje barvalnih aparatov. Tako bi dosegli tudi boljšo stabilnost disperzije barvila, visoko ponovljivost pri postopku hitrega barvanja (Rapid-Dyeing), zmanjšali bi porabo energije in povečali produktivnost zaradi krajšega časa segrevanja kopeli in hitrejšega ohlajanja do 80 °C, pri kateri je mogoče kopel izpustiti iz aparata. Vzrok slabih pralnih obstojnosti je barvilo, ki se neodstranjeno nahaja na površini vlaken in v nabarvanih in slabo odstranjenih oligomerih. Zamazanje lahko povzroča težave tako

po barvanju kot tudi kasneje pri negovanju tekstilij v gospodinjstkih pralnih strojih. Barvanje pri nižjih temperaturah je priporočljivo predvsem pri barvanju mešanic poliestra s toplotno občutljivimi vlakni, kot so npr. elastomerna vlakna in volna. Cilj je bil torej doseči paletu disperzijskih barvil, ki se pri vseh temperaturah, vse do 120 °C, enakomerno izčrpavajo na vlakna, da pri vseh temperaturah tvorijo enako globino in nianso barvnega tona, v različnih koncentracijah v trikromiji ter na različnih proveniencah poliestra in različnih drugih vrstah spremljajočih vlaken v mešanici. Barvanje pri nižjih temperaturah ima tudi ugoden ekonomski učinek predvsem na prihranku časa in energije. Naknadno reduktivno čiščenje, ki je neobhodno potrebno za doseganje odličnih pralnih obstojnosti, predvsem pri nasičenih barvnih tonih. Pri tem lažje odstranimo obarvane oligomere, saj jih pri nižjih temperaturah barvanja nastaja manj, s tem pa je manjši tudi problem posovitve materiala in oblaganje sten aparata. Skrajša se torej tudi čas čiščenja barvalnega aparata. Pri Bezemi so na podlagi teh ciljno usmerjenih raziskav dosegli idealno kombinacijo – trikromijo z nekaj dodanimi barvili, ki popolnoma ustrezajo zgoraj navedenim zahtevam pri njihovem medsebojnem kombiniranju. To so barvila BEMACRON HP-LTD, ki so že na razpolago in ki obsegajo rumeno, oranžno, rdeče, rubin, modro, temnomodro in črno barvilo. Ostale konkurenčne firme takih disperzibilnih barvil, ki bi imela pri barvanju globokih nasičenih barvnih tonov pri 120 °C tako visoke pralne obstojnosti, še nimajo. Take pralne obstojnosti namreč dosegajo šele pri barvanju pri temperaturi 130–135 °C. Primerjalne študije, ki to še podrobneje predstavljajo (so v gradivu simpozija), so izdelali študenti visoke strokovne šole iz Munchberga, v nemški pokrajini Thuringen.

Christoph Ellenberger je v svojem referatu poročal o izsledkih raziskave diskontinuirnih postopkov predobdelave s stališča stroškov, kar je, odkar je v 80. letih izbruhnila naftna kriza in se v drastični obliki nadaljuje še danes, bistvenega pomena za ekonomičnost teh postopkov plemenitenja. Hitro in intenzivno naraščanje stroškov energije prizadenejo namreč predvsem diskontinuirne postopke, kar je predavatelj ponazoril z ustreznimi tabelami in grafi. Osredotočil se je predvsem na področje predobdelave za potrebe barvanja svetlih barvnih tonov, saj ti od materiala zahtevajo večjo čistočo in

višjo stopnjo beline. Pri tem je omenil pomembnost encimatske predobdelave z beisolanom PRO in jo primerjal s standardnim alkalnim izkuhavanjem. Rezultat tega je bila ugotovitev, da so stroški obdelave z beisolanom v primerjavi z alkalno obdelavo za več kot 20 % nižji, učinkovitost z vidika časa pa za 30 % višja. To velja v primeru barvanja temnih tonov, kjer stopnja beline ni prevladujočega pomena. Beisol PRO daje izvrstne rezultate na jet aparatih, z njim dosežemo odlično hidrofilnost; nadaljnja predobdelava ni potrebna.

V slučaju barvanja svetlih barvnih tonov je situacija nekoliko drugačna, saj zahteva temeljitejšo predobdelavo, predvsem je v tem primeru potrebno beljenje s peroksidom, ki poteka normalno pri 98 °C in traja dobri dve uri. Pri Bezemi so z razliko od normalnega postopka izbrali optimalni postopek beljenja pri 80 °C in času obdelave 122 minut, pri čemer so dosegli za 7 % nižje stroške ter prihranili 10 % časa v primerjavi z visokotemperaturnim (VT) beljenjem pri 110 °C s peroksidom; ta postopek pa je v polni meri učinkovit žal le na redkih napravah, s svojim optimalnim postopkom (80 °C, 122 min) pa so dosegli nekoliko boljšo hidrofilnost, višjo stopnjo beline, za 10–15 % manjšo porabo barvil, po drugi strani pa so ugotovili slabšo elastičnost blaga, bistveno trši otip materiala ter večjo nagnjenost k tvorbi vzdolžnih gub na pleteninah in tkaninah. Na osnovi dejstev v povezavi z zviševanjem cen nafte pri Bezemi intenzivno nadaljujejo raziskave v smeri nadaljnega zniževanja porabe energije pri omenjenih postopkih predobdelave.

Inovacijo s sistemom iSYs MTX in iSy Ag je predstavil Rene Lutz. Pri tem gre za protimikrobno plemenitenje tekstilij z nanosom elementarnega srebra na material v obliki nanodelcev velikosti 100–400 nm. V tem sistemu predstavlja iSys MTX srebro, iSYs AG pa organsko-anorgansko kombinirano vezivo, ki omogoča odlične pralne obstojnosti omenjene apreture. Sistem je mogoče na blago nanašati s fulardiranjem ali premazovanjem, nanašanje s postopkom izčrpavanja še ni mogoče, razvijajo pa temu postopku primerno posebno vezivo. Postopek z vakumskim plemenitenjem ni kompatibilen, lahko pa ga kombiniramo s fluorkarbonskimi preparati in z ognjevarnimi apreturami.

Protimikrobno plemenitenje prihaja v poštev za najrazličnejša področja uporabe. Predvsem v medicini lahko s tem postopkom obdelamo vse tekstilije, ki so potrebne za nego bolnikov in zaščito

bolnišničnega osebja. V poštev pride pri obdelavi perila in zgornjih oblačil v športu, pri *out-door* oblačilih, tehničnih tekstilijah, v gospodinjstvu, poklicnih oblačilih in uniformah itd. Skratka uporabnost tega sistema je neomejena. Elementarno srebro deluje na bakterije v treh smereh: reagira z nukleinskimi kislinami bakterij, ker povzroča motnje pri delitvi in razmnoževanju celic, uničuje membrane celic bakterij, pri čemer le-te izgubijo pomembne sestavine celic ter deaktivirajo življenjsko pomembne funkcije celične presnove. Skratka, srebro deluje uničevalno na vse pomembne življenjske funkcije bakterij.

Na tekstilne površine se sistem nanaša po sol-gel nano tehnologiji, pri čemer se organsko-anorganska (iSys AG) mreža srebra (iSys MTX) permanentno fiksira na površino vlaken.

Na predavanju so bili prikazani mikroskopski posnetki nanosenega sloja debeline <100 nm v obliki bele disperzije srebra v vezivnem sredstvu v količini 0,5–2 g/l. Nanos ne vpliva na navadne lastnosti nošenja oblačila, je permanenten, vsaj v nasprotju z drugimi vezivnimi sredstvi na osnovi poliuretana ali poliakrilata prenese tudi do 40 pranj, kar je štirikrat več kot pri prej omenjenih vezivih. Poliuretan in poliakrilat zdržita pri koncentraciji 50g/l le okoli povprečno 10 pranj, organsko-anorgansko vezivo podjetja Bezema pa 40 pranj pri le 10g/l koncentracije. Predavatelj je posredoval tudi okvirne recepture za nanašanje tega sistema na različne tekstilne materiale; omenil je prednosti tega postopka pred drugimi primerljivi sistemi, v nadaljevanju pa je odgovarjal na individualna vprašanja. Tako je omenil, da so pralne obstojnosti pri 40 °C na bombažu in poliamidu zelo dobre, na poliesteru pa nekoliko slabše. Odpadne kopeli niso problematične, saj jih 4–5-krat razredčijo pred izpustom v odplake. Pranje embalaže s srebrom pripravkom je dovoljeno le z obilnim razredčenjem, vpliv odpadnih voda na biološko čiščenje ni zaznaven. Preiskave učinkovitosti teh proizvodov so bile izvedene po JISL 1902:2002, za kar je bil izstavljen ustrezen certifikat.

Vsa predavanja, individualni pogovori, razprave v delavnicah in ob ogledu podjetja so bili simultano prevajani iz nemščine v slovenščino.

Tomaž Završnik

Koledar prireditelj

oktober – december 2007

Oktober

8. **Medical Textiles Network and Biocompatibility**, konferenca

University of California, Davis CA, ZDA (pomen medicinskih tekstilij glede na njihovo uporabo, zaščito in lastnosti, stroške in vplivov na okolje) • Informacije: www.thefibersociety.org

10. **RITE Group (Reducing the Impact of Textiles**

on the Environment) konferenca, Hilton Park Lane Hotel,

London • Informacije: dr. Richard S. Blackburn,

www.ritegroup.org, E-pošta: info@ritegroup.org

10.–13. **Texworld India** Mumbai, Indija

• Informacije: www.messefrankfurt.com

17.–18. **Konferenca o nanovlaknih** Praga, Češka republika

• Informacije: www.tul.cz

24.–25. **Nanoparticles for European Industry II.** konferenca

Olympia Conference Centre, London (meroslovje, označevanje, standardizacija; proizvodnja, predelava; regulativa, tveganja in toksikologija)

• Informacije: Gemma McCulloch, tel. 00 44 (0)1786 44 7520,

www.nano.org.uk/conferences

E-pošta: Gemma.McCulloch@nano.org.uk

29.–31. **Yarn Expo Autumn** Shanghai, Kitajska

• Informacije: www.messefrankfurt.com

29. 10.–1. 11. **Intertextile Apparel Fabrics** Shanghai, Kitajska,

Expo Centre, *sejem tkanin za oblačila in dodatkov*

• Informacije: www.intertextile.com,

E-pošta: textile@hongkong.messefrankfurt.com

November

21.–22. **IMB Forum 2007** Razstavišče Köln, Nemčija, *tehnološke informacije za tekstilno proizvodnjo in oblačilno industrijo*

• Informacije: Karen Gebauer, www.koelnmesse.de,

E-pošta: k.gebauer@koelnmesse.de

22.–23. **Material Vision** Messe Frankfurt, Nemčija, *materiali za razvoj izdelkov, oblikovanje in arhitekturo*

• Informacije: Messe Frankfurt, Technical Fairs Division,

fax: +49 69 7575-6552

30. 11.–2. 12. **Hightex 2007 & Safetech 2007** Istanbul, Turčija

• Informacije: www.hightex.com, E-pošta: info@hightex2007.com

December

7.–10. **Knit Expo 2007** organizator Knit Expo International

Trade Fairs Inc., hotel Velan, Tirupur, Indija

• Informacije: R. Thangmani, www.knitexpo.net,

E-pošta: knitexpo@knitexpo.net

11.–13. **Polyester 2007** Amsterdam, Nizozemska

• Informacije: Maack Business Services, www.mbspolymer.com

Gospodarska gibanja v slovenski tekstilni in oblačilni industriji v 2006

1 Uvod

Kot vsako leto smo tudi letos pripravili analizo poslovanja tekstilne, oblačilne in usnjarskopredelovalne industrije za lansko leto, ki v tem delu temelji le na podatkih Statističnega urada RS o gibanju zaposlenih, proizvodnje, produktivnosti, cen, izvoza, uvoza, plač in investicij.

Preglednica 1: Proizvodnja, zaposleni, produktivnost – Vir: SURS

	Indeks I-XII. 2006/ I-XII. 2005		
	Proizvodnja	Zaposleni	Produktivnost
D	107,5	98,3	109,4
DB	97,1	88,2	110,1
DB 17	93,5	88,4	105,8
DB 18	100,4	88,1	114,0
DC	105,4	94,6	111,4

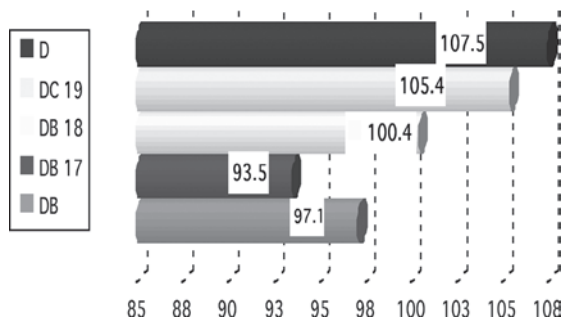
Rast proizvodnje

Podjetja predelovalnih dejavnosti so v letu 2006 v povprečju proizvedla za 7,5 % več kot leta 2005. V okviru tekstilne, oblačilne in usnjarskopredelovalne industrije so obseg proizvodnje povečali proizvajalci usnja in usnjenih izdelkov za 5,4 % in proizvajalci oblačil za 0,4 %, proizvajalci tekstilij pa so proizvodnjo zmanjšali za 6,5 %.

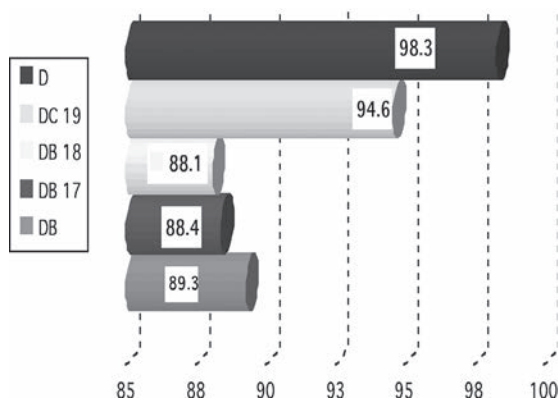
Nadaljuje se upadanje števila zaposlenih

Zaposlenost je bila leta 2006 v vseh predelovalnih dejavnostih v primerjavi z letom 2005 za 1,7 % manjša. Veliko bolj pa se je število zaposlenih zmanjšalo v dejavnostih tekstilne, oblačilne in usnjarskopredelovalne industrije, in sicer v proizvodnji

Indeksi proizvodnje v %: I.–XII. 2005–2006



Indeksi zaposlenosti v %: I.–XII. 2005–2006

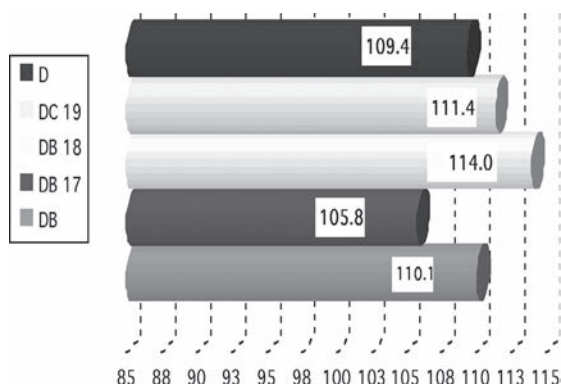


tekstilij za 11,6 %, v proizvodnji oblačil za 11,9 % in v proizvodnji usnja in izdelkov iz usnja za 5,4 %.

Rast produktivnosti

Produktivnost se je v vseh predelovalnih dejavnostih povečala za 9,4 %, v naših dejavnostih pa se je povečala v proizvodnji tekstilij za 5,8 %, v proizvodnji usnja in usnjenih izdelkov za 11,4 % in v proizvodnji oblačil za 14 %.

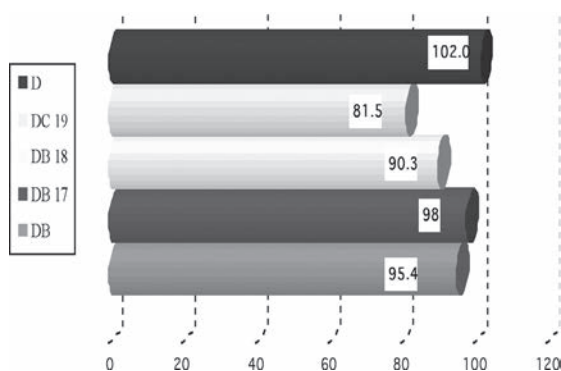
Indeksi produktivnosti v %: I.–XII. 2005–2006



Zmanjšanje zalog

Zaloge industrijskih izdelkov pri proizvajalcih so v povprečju predelovalnih dejavnosti lani za 2 % presegle zaloge leta 2005. V tekstilni, oblačilni in usnjarskopredelovalni industriji pa so se zaloge končnih izdelkov zmanjšale: v proizvodnji tekstilij za 2 %, v proizvodnji oblačil za 9,7 % in v proizvodnji usnja in izdelkov iz usnja za 18,5 %.

Indeksi zalog v %: I.–XII. 2005–2006



2 Blagovna menjava TOUPI, leto 2006

Izvoz izdelkov tekstilne, oblačilne in usnjarskopredelovalne industrije je lani znašal 1.017 milijonov evrov in je bil za 1 % manjši kot leta 2005. Med dejavnostmi TOUPI je po doseženih izvoznih rezultatih pozitivno izstopala proizvodnja usnja in izdelkov iz usnja, ki je izvoz povečala za 14 %, nasprotno pa se je izvoz pri proizvajalcih tekstilij zmanjšal za 8 % ter proizvajalcev oblačil za 4 %.

V istem obdobju so podjetja uvozila za 753 milijonov evrov, to je enako kot leto prej. Uvoz so zmanjšali proizvajalci tekstilij (za 2 %) ter za 1 % povečali proizvajalci oblačil in proizvajalci usnja in usnjenih izdelkov.

3 Cene

Cene industrijskih proizvodov pri proizvajalcih so se v letu 2006 v primerjavi z enakim lanskim obdobjem v povprečju zvišale za 2,3 %, enaka je bila tudi rast v predelovalnih dejavnostih. V istem obdobju so se proizvajalčeve cene tekstilij zvišale za 0,9 %, cene oblačil so se znižale za 1,5 %, cene usnja in izdelkov iz usnja pa so se povečale za 0,4 %.

Inflacija je v letu 2006 dosegla povprečno letno raven 2,5 %, rast drobnoprodajnih cen tkanin, oblačil in obutve pa je bila nižja od inflacije. Drobnoprodajne cene oblačil pa so se za 1 % znižale.

Indeks cen življenjskih potrebščin I.–XII. 06 / I.–XII. 05	
Inflacija	102,5
Tkanine	101,3
Oblačila	99,0
Obutev	100,4

Vir: SURS

Preglednica 2: Izvoz in uvoz izdelkov v tekstilni, oblačilni in usnjarsko predelovalni industriji
Vir: SURS, obdelava GZS

o dejavnosti izvoznika/ uvoznika		IZVOZ			UVOZ		
		Leto 2005	Leto 2006	Ind. 06/05	Leto 2005	Leto 2006	Ind. 06/05
17.1	Priprava, pređenje tekst. vlaken	40.838.858	44.203.932	108	24.229.543	27.174.099	112
17.2	Tkanje tekstilij	72.285.690	64.884.762	90	43.016.698	39.159.793	91
17.3	Plemenjenje tekstilij	313.557	75.626	24	20.285.669	15.010.215	74
17.4	Proiz. tekstilnih izdelkov brez oblačil	330.802.181	284.574.370	86	143.911.800	147.561.632	103
17.5	Proiz. dr. tekstilnih izd.	68.140.619	75.655.540	111	47.113.974	47.489.024	101
17.6	Proizvodnja pletenih, kvačk. materialov	3.422.334	4.760.993	139	3.695.215	3.977.790	108
17.7	Proizvodnja nogavic	32.950.593	31.265.560	95	24.826.264	21.215.658	85
DB 17	Proizvodnja tekstilij	548.753.832	505.420.783	92	307.079.163	301.588.211	98
18.1	Proiz. usnjenih oblačil	1.953.173	2.259.524	116	1.498.859	1.598.294	107
18.2	Proiz. delovnih oblačil	208.864.138	199.751.838	96	147.041.956	148.203.845	101
18.3	Strojenje, dodelava krzna	654	7.492	1.146	0	170.890	-
DB 18	Proizvodnja oblačil	210.817.965	202.018.854	96	148.540.815	149.973.029	101
DB 17 in 18		759.571.797	707.439.637	93	455.619.978	451.561.240	99
19.1	Strojenje, dodelava usnja	52.010.863	49.963.597	96	37.108.047	36.725.261	99
19.2	Proiz. usnjene galanterije	131.421.877	168.327.353	128	191.033.829	189.621.043	99
19.3	Proizvodnja obutve	88.959.146	91.177.216	102	69.172.953	74.904.054	108
DC 19	Proizvodnja usnja, usnjenih izdelkov	272.391.886	309.468.166	114	297.314.829	301.250.358	101
Skupaj DB in DC		1.031.963.683	1.016.907.803	99	752.934.807	752.811.598	100
D	Predelovalne dejavnosti	12.118.211.370	13.475.827.449	111	7.876.579.822	8.623.598.655	109
Delež DB in DC v D (v %)		8,5	7,5		9,6	8,7	

4 Plače

Podatki za leto 2006 kažejo, da se je bruto plača na zaposlenega v predelovalnih dejavnostih lani v povprečju realno zvišala za 5,6 %. Plače v tekstilni, oblačilni in usnjarskopredelovalni dejavnosti so v povprečju naraščale počasneje (z izjemo nekaterih podskupin dejavnosti). Plače tekstilcev in usnjar-

jev še vedno zaostajajo za povprečjem vseh predelovalnih dejavnosti: v proizvodnji tekstilij za 22,4 %, v proizvodnji oblačil za 37,9 % ter v proizvodnji usnja ter izdelkov iz usnja za 25,7 %. Več podatkov o plačah je v naslednji preglednici.

Preglednica 3: Plače v slovenski tekstilni, oblačilni in usnjarskopredelovalni industriji

*z: zaupen podatek, VIR: SURS

	Bruto plača		Neto plača	
	Povprečje I.–XII. 2006	Indeks I.–XII. 06/ I.–XII. 05	Povprečje I.–XII. 2006	Indeks I.–XII. 06/ I.–XII. 05
D Predelovalne dejavnosti	252.162	105,5	164.792	105,6
DB Proizvodnja tekstilij in oblačil	176.646	105,4	121.462	105,3
DB 17 Proizvodnja tekstilij	195.564	105,4	132.303	104,9
<i>DB 17.1 Priprava in predenje tekstil. vlaken</i>	179.846	106,1	122.293	105,8
<i>DB 17.2 Tkanje tekstilij</i>	201.211	109,4	136.745	109
<i>DB 17.3 Plemenitenje tekstilij</i>	188.695	105,7	126.595	103,1
<i>DB 17.4 Proizvodnja tekstil. izdelkov, razen oblačil</i>	193.611	104,1	131.425	103,8
<i>DB 17.5 Proizvodnja drugih tekstilij</i>	220.175	108,5	146.073	106,9
<i>DB 17.6 Proizvodnja pletenih in kvačkanih materialov</i>	z*	z	z	z
<i>DB 17.7 Proizvodnja pletenih in kvačkanih izdelkov</i>	172.712	100	118.631	100,5
DB 18 Proizvodnja oblačil	156.513	105,2	109.925	105,8
<i>DB 18.1 Proizvodnja usnjenih oblačil</i>	159.088	104,6	109.457	106
<i>DB 18.2 Proizvodnja drugih oblačil in dodatkov</i>	156.456	105,3	109.935	105,8
<i>DB 18.3 Strojenje in dodelava krzna, proizvodnja krznenih izdelkov</i>	-	-	-	-
DC 19 Proizvodnja usnja, obutve in usnjenih izdelkov, razen oblačil	182.923	104,7	125.107	105
<i>DC 19.1 Strojenje in dodelava usnja</i>	226.865	106,5	149.229	106,9
<i>DC 19.2 Proizvodnja potovalne galanterije, sedlarskih in jermenarskih izdelkov</i>	154.820	105,4	108.335	105,6
<i>DC 19.3 Proizvodnja obutve</i>	197.862	103,9	134.826	104

5 Stečajji

V letu 2006 je bilo v tekstilni, oblačilni in usnjarskopredelovalni industriji stečajev bistveno manj kot leto prej, in sicer dva, (1 v DB 17 in 1 v DC 19) medtem ko je bilo leta 2005 v TOUPI skupaj 20 stečajev in prisilnih poravnjav.

6 Investicije

Statistični urad RS je v začetku aprila objavil podatke o investicijah po dejavnostih za leto 2005. Podatki o investicijah v osnovna sredstva kažejo nadaljnje zmanjšanje v obeh tekstilnih dejavnostih, za 12,2 % v proizvodnji tekstilij in za 49,1 % v proizvodnji oblačil. Podatkov o investicijah v usnjarski dejavnosti za leto 2005 SURS zaradi zaupnosti ni objavil, zato primerjava ni mogoča.

podjetjih nenehno poteka kadrovske prilaganje. Zadnjih nekaj let se število zaposlenih nenehno zmanjšuje za okrog 10 % na leto v vseh dejavnostih TOUPI.

- Kot je razvidno že iz podatkov o proizvodnji, se je tudi število zaposlenih najmanj zmanjšalo v proizvodnji usnja in izdelkov iz usnja, v preostalih dveh dejavnostih, to je v proizvodnji tekstilij in proizvodnji oblačil, pa je bilo zmanjšanje celo večje kot leto prej. Še boljše je v povprečju predelovalnih dejavnosti, kjer se je proizvodnja povečala bolj kot v TOUPI, število zaposlenih pa se je zmanjšalo manj kot v TOUPI.
- Rast produktivnosti je po naši oceni v veliki meri posledica velikega zmanjšanja števila zaposlenih, predvsem v proizvodnji tekstilij, v proizvodnji oblačil pa je tudi posledica uspešnejšega stroškovnega in tržnega prilagajanja proizvodnje.

Preglednica 4: Bruto investicije v osnovna sredstva v TOUPI (*z: SURS zaradi zaupnosti ni objavil podatkov.)

Bruto investicije v osnovna sredstva						
	DB 17		DB 18		DC 19*	
	Vrednost v mio SIT	Ind 05/04	Vrednost v mio SIT	Ind. 05/04	Vrednost v mio SIT	Ind. 05/04
Skupaj	6.402	87,8	746	50,9	1.969	-
1. Opredmetena osnovna sredstva	6.079	85,0	713	51,5	1.876	-
1.1 Gradbeni objekti	1.264	61,9	215	37,9	z	-
1.2 Stroji in oprema ter transportna oprema	4.815	94,3	498	61,1	z	-

7 Sklepi

- V preteklem letu je bilo najopaznejše zmanjšanje proizvodnje tekstilij, nasprotno pa so proizvajalci oblačil, predvsem pa usnjari svojo proizvodnjo glede na preteklo leto povečali.
- Medtem ko obseg proizvodnje v tekstilnih in usnjarskih dejavnostih iz leta v leto niha, pa v

5. Zmanjšanje zalog proizvodov je posledica dobre organizacije proizvodnje in prodaje ter rezultat dela za znanega kupca. Vse to se bo odrazilo v manjši vezavi sredstev in izboljšanju likvidnosti podjetij.

- Skupni izvoz TOUPI je bil lani na enaki višini kot leta 2005, to je dobro milijardo evrov, kar kaže, da je panoga kot celota obdržala evropsko konkurenčnost. Občutno so povečali izvoz

usnarji, ki jim je s tem uspelo nadomestiti vrzel proizvajalcev tekstilij in oblačil, ki so lani nekoliko zaostali za rezultati iz leta 2005.

7. Dobro delo v podjetjih se odraža tudi v t.i. »cenah industrijskih proizvodov pri proizvajalcih«, saj so imele le-te v vseh treh dejavnostih nižjo rast od inflacije. Pri tem je potrebno upoštevati, da so se dogajali veliki pretresi na svetovnem trgu surovin in energentov, pomembnih predvsem v proizvodnji tekstilij, ki je med našimi dejavnostmi največji porabnik energije.
8. Ne glede na 2,5-odstotno rast inflacije so se drobnoprodajne cene oblačil lani znižale le za 1 %, kar je posledica nenehnega povečevanja uvoza in cenovnih pritiskov cenejših izdelkov, predvsem z Daljnega vzhoda.
9. Pri plačah ni zaznati bistvenih sprememb v primerjavi s povprečjem predelovalnih dejavnosti, kar pomeni, da so trendi rasti plač podobni kot v drugih predelovalnih dejavnostih.
10. Bistveno zmanjšanje števila stečajev v primerjavi z letom 2005 žal ne pomeni takšnega izboljšanja tudi v rezultatih naših panog. Število stečajev leta 2005 je bilo posledica zaključka enega obdobja prestrukturiranja. Če opazujemo stečaje v zadnjih desetih letih, vidimo, da si sledijo v neenakomernih periodah.

Jožica Weissbacher *samostojna svetovalka*
Jože Smole *sekretar ZTOUPI*

Svetovna proizvodnja vlaken v letu 2006: raznolika

1 Ključne ugotovitve

Kakor je razvidno iz vsakoletnega reprezentativnega pregleda švicarske firme Saurer, ki letos prvič nastopa po imenoma Oerlikon [1], je svetovni trg vlaken tudi lani v vseh segmentih dosegel določeno rast. Medtem ko se je poraba naravnih vlaken, bombaža, volne in svile povečala za 4,7 % in dosegla raven 27,9 milijona ton, je bilo pri kemičnih vlaknih povečanje 3,8-odstotno, skupna količina teh vlaken pa se je povzpela že na 40,8 milijona ton. Preostalih naravnih vlaken (lanu, konoplje, jute, ramije ipd.) je bilo za 5,8 milijona ton, tako da je skupna svetovna poraba vlaken lani znašala že okoli 68,7 milijona ton. Ker je bilo prebivalcev 6,57 milijarde, je na posameznega prebivalca zemeljske oble odpadlo okoli 10,5 kg raznovrstnih vlaken.

Proizvodni rezultati kažejo, da je bilo v posameznih vlaknarskih segmentih precej bolj pisano. Medtem ko so bombaža pridelali 2,5 % več (25,4 milijona ton), se je proizvodnja volne rahlo zmanjšala (-0,3 %, 1,23 milijona ton). Precej raznoliki so razvojni dosežki tudi pri kemičnih vlaknih: največjo rast so doživela celulozna vlakna (+5,6 %), sledijo jim poliestrna vlakna (+4,4 %) in poliamidna (+1,7 %), pod predlansko ravno pa so se znašala akrilna (-3,1 %) in polipropilenska vlakna (-1,9 %).

Gonilna sila proizvodnje vlaken je seveda stanje v tekstilni industriji, ki je v zadnjem desetletju izkazovala povprečno 4,3-odstotno letno rast. Seveda ne povsod, saj smo bili tudi lani priča dolgoročni težnji selitve te industrije v Azijo, zlasti na Kitajsko, čedalji večji pomen pa dobivajo tudi Indija, Egipt, Tajska, Vietnam in drugi. Velik razvojni potencial za tekstilno industrijo napovedujejo strokovnjaki tudi za Indonezijo, Kambodžo in Uzbekistan, medtem ko Evropa in ZDA vlečeta pri tem razvoju kratko. Izvoz tekstila v razviti svet se zato nenehno povečuje, tako da npr. v ZDA pomeni uvoz tekstilnih in oblačilnih izdelkov že 10 % vsega zunanjetrgovinskega primanjkljaja.

2 Kemična vlakna

2.1 Poliestrna vlakna

Zmagovalec je bil pri kemičnih vlaknih seveda znan že vnaprej, saj prodoru poliestrnih vlaken že leta ne pride nihče blizu. Svetovna proizvodnja teh vlaken se je lani povzpela za nadaljnjih 4,4 % in dosegla raven 27,4 milijona ton. Glavnino napredka kaže pripisati močni ekspanziji PES filamentne preje, ki je dosegla 6,5-odstotno stopnjo rasti, kar količinsko pomeni 16,3 milijona ton, medtem ko je bil napredek PES kratkih vlaken (prediva) precej skromnejši (+1,6 %, 11,1 milijona ton).

Za navedenim ugodnim povprečjem pa se skriva zelo pestra slika. Če bi iz omenjenega povprečja izvzeli dve gospodarsko najekspanzivnejši azijski državi Kitajsko in Indijo, bi se ugoden pozitivni rezultat v hipu spremenil v negativnega: -7,6 %! Že med petimi vodilnimi izdelovalci poliestrnih vlaken je stanje zelo različno (slika 1): medtem ko letna stopnja rasti PES vlaken na Kitajskem v zadnjih šestih letih presega 20 % in se v Indiji giblje okoli petih odstotkov, preostale tri države (Tajvan, Koreja, ZDA) pri obeh asortimajih, filamentu in predivu, dosegajo negativno stopnjo rasti. Ne glede na gornjo sliko pa je azijska celina vendarle edina, ki pri PES

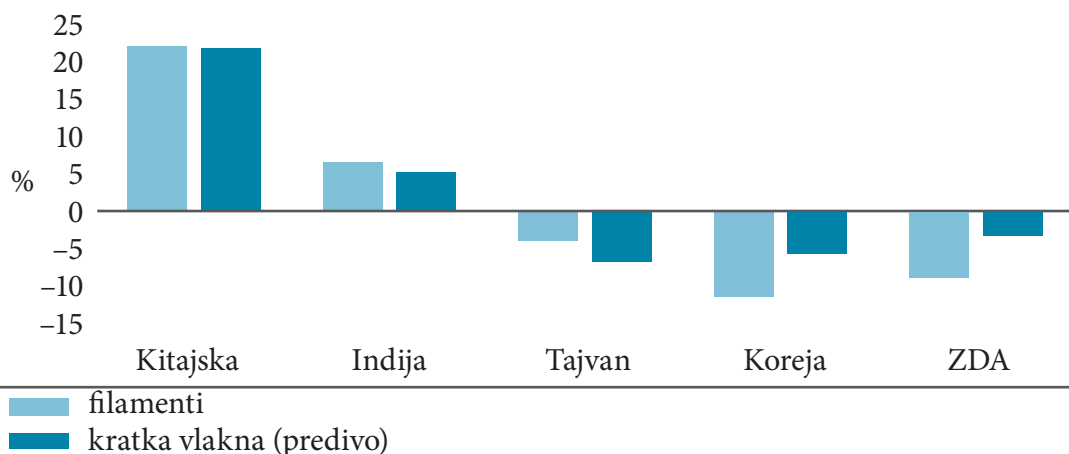
Pri posameznih asortimajih je še bolj pisano. Medtem ko sta Kitajska in Indija lani povečali proizvodnjo prediva za 450.000 ton, se je na Tajvanu ta proizvodnja zmanjšala za 120.000 ton, Evropa jo je ohranila na isti ravni, v ZDA in Braziliji je zdrknila navzdol, obakrat po 7 % itd.

Filamentna proizvodnja, ki odhaja v glavnem na tekstilno in tehnično področje, je bila uspešna na obeh: pri prvem za +6,5 % (15,2 milijona ton), pri drugem pa za +7,3 % (1,1 milijona ton). Kratko so potegnile tudi na tem področju ZDA (-10 %) in Evropa (-9 %).

2.2 Poliamidna vlakna

Čeprav vztrajno rastoče cene kaprolaktama in polimerov onemogočajo tem vlaknom večji razcvet, so lani vendarle dosegla rahel napredek (+1,7 %) in prvič preseгла zanje magične štiri milijone ton. Slika 2 lepo prikazuje, kako se je gibala proizvodnja štirih uveljavljenih asortimajev PA vlaken v zadnjih petih letih.

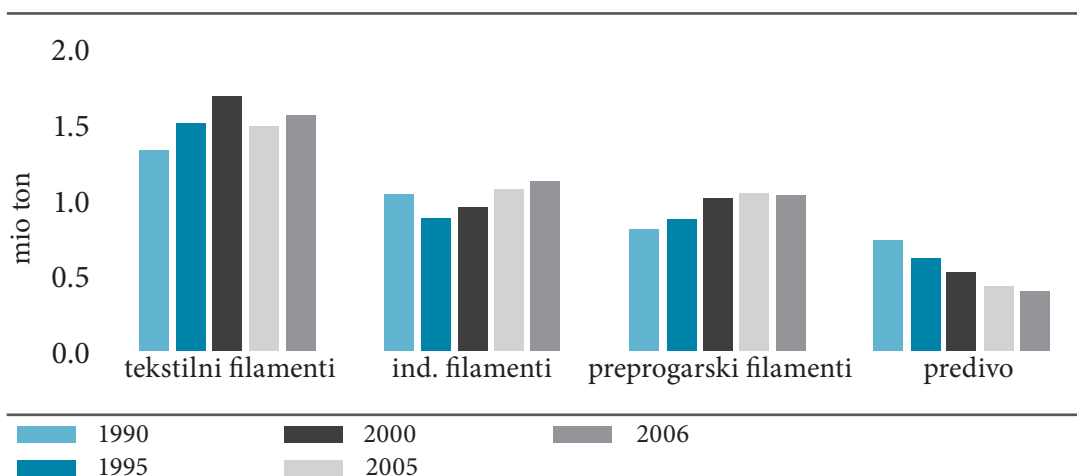
Proizvodnja poliamidne filamentne preje se je lani povečala za 2,8 % (od tega tekstilna za +4,7 %, tehnična za +4,5 %, medtem ko je preprogarska zdrnila za 1,7 % navzdol) predvsem zaradi napredka v azijskih državah, ki so primat te proizvodnje



Slika 1: Povprečna letna stopnja rasti proizvodnje PES vlaken v petih vodilnih državah
(Vir: *The Fiber Year 2006/07*, str. 15)

vlaknih izkazuje napredek (in kjer imajo že 88 % svetovne proizvodnje PES vlaken!), čeprav tudi tam prihaja do neizprosne konkurenčnega boja in velikih selitev te proizvodnje. Preostali svet je v minusu: Evropa za -5,2 %, obe Ameriki pa celo za -10,2 %.

lani prvič prevzele od ZDA in Evrope. Poliamidno predivo ni doseglo predlanske ravni (-8 %), za kar je krivo nazadovanje te proizvodnje v ZDA, ki pa sicer še držijo v svojih rokah okoli 60 % svetovne proizvodnje PA prediva.



Slika 2: Proizvodnja poliamidnih vlaken po asortimajih (Vir: *The Fiber Year 2006/07*, str. 16)

2.3 Polipropilenska vlakna

Trg polipropilenskih vlaken je bil lani dokaj zasičen, kar je povzročilo rahlo upadanje svetovne proizvodnje teh pred leti tako obetavnih vlaken. Upad je po ocenah za 1,9-odstoten, skupna količinska proizvodnja pa naj bi se znašla na ravni okoli treh milijonov ton. K temu naj bi pripomogle tudi precej visoke cene surovin, kar je pospešilo zamenjavo teh vlaken s cenejšimi poliestrnimi. Najslabše so se odrezala PP vlakna na trgu preprog, bolje pa jim je šlo na trgu finih tekstilnih in visokotrdnostnih vlaken.

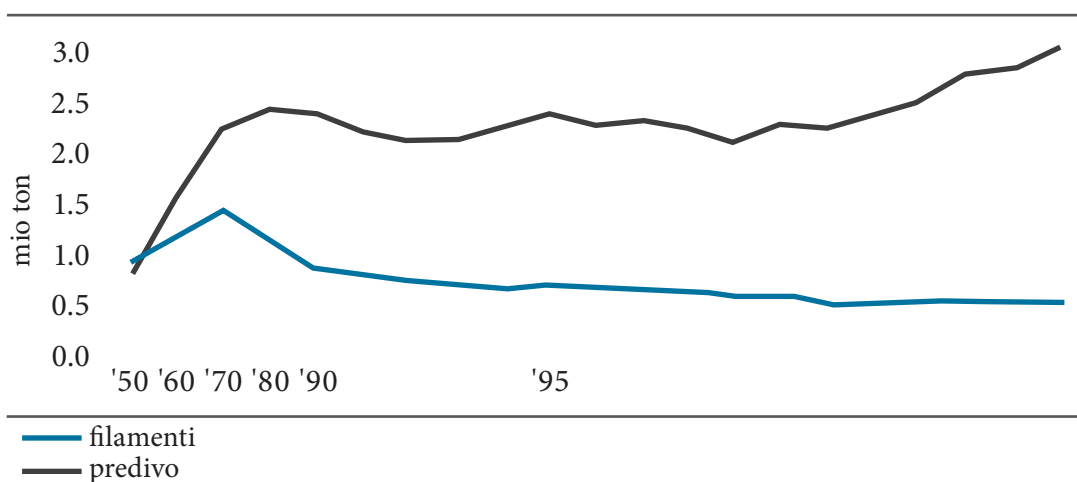
2.4 Akrilna vlakna

Akrilna vlakna so tudi lani nadaljevala svojo pot navzdol. Pojemek proizvodnje je bil tokrat 3,1-

stoten, skupna količina pa je zdrknila na 2,5 milijonov ton. Rezultati po posameznih regijah in državah so zelo različni, celo Azija se pri teh vlaknih ni obnesla najbolje. Širšo Evropo rešuje močna proizvodnja akrilnih vlaken v Turčiji, medtem ko bi se Zahodna Evropa tudi tokrat znašla v rdečih številkah (-7,2 %). Gospodarske in okoljske težave so krive, da prihaja pri proizvodnji akrilnih vlaken do velikih sprememb in selitev.

2.5 Celulozna vlakna

Renesansa pred leti skorajda že odpisanih celulozних vlaken se je nadaljevala tudi v letu 2006. Statistiki so jih tokrat našteali že 3,4 milijona ton, kar je 5,6 % več, kot leto prej. Razmahnila se je zlasti proizvodnja celuloznega prediva (+7 %), medtem ko je



Slika 3: Gibanje svetovne proizvodnje celulozних vlaken (Vir: *The Fiber Year 2006/07*, str. 18)

prišlo celuloznega filameta iz tovarn za dobre tri odstotke manj (-3,4 %). Krivulji na sliki 3 kažeta večletni blagi upad proizvodnje filameta (rejona) in postopen, vztrajen vzpon proizvodnje prediva (cel-vlakna).

Tudi pri proizvodnji celuloznih vlaken je središče azijska celina, ki že presega dvotretjinski delež svetovne proizvodnje teh vlaken. Lanski napredek (+10,4 %) kaže pripisati predvsem Kitajski, Indiji, Indoneziji in Tajvanu, medtem ko je šlo drugim slabše.

Povpraševanje po celuloznem predivu ni bilo ugodno le na področju netkanih tekstilij, pač pa tudi pri tekstilni porabi, vendar poznavalci menijo, da zaradi višanja cen surovin in energije ne bo dolgo tako.

2.6 Druga kemična vlakna

Izmed preostalih kemičnih vlaken analitiki omenjajo ogljikova vlakna in elastanska vlakna (spandex). Čeprav so količine teh vlaken v primerjavi z doslej obravnavanimi vrstami razmeroma nizke, doživljajo zaradi svojih specifičnih lastnosti živahen razvoj. Proizvodnja ogljikovih vlaken je lani dosegla 27.500 ton, kar je 13 % več kot leto prej. Precej bolj živahno je pri elastičnih vlaknih, ki so jih lani proizvedli že 340.000 ton. Čeprav so se obrati tudi zapirali, čeprav je manjkalo surovin in so uvedli antidampinško zaščito na Kitajskem, poznavalci menijo, da gre za zelo priljubljena vlakna s široko uporabnostjo in dobrimi možnostmi za prihodnost.

3 Naravna vlakna

3.1 Bombaž

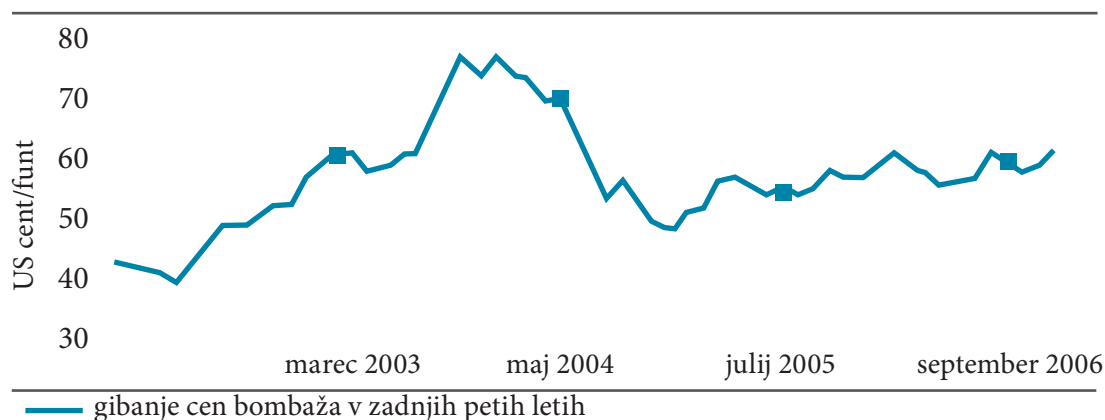
Podobno kot smo ugotovili lani [2], je tudi v letu 2006 poraba tega vodilnega naravnega vlakna preselila proizvodnjo. Statistiki ocenjujejo, da se je lanski pridelek bombaža sicer povečal za 2,5 % in dosegel raven 25,4 milijona ton, vendar je poraba napredovala še hitreje (+4,9 %) in dosegla novo rekordno višino: 26,5 milijona ton. Razlika 1,1 milijona ton je šla na račun zmanjšanja zalog.

Grafična upodobitev proizvodnje, prodaje in zalog bombaža je precej podobna tisti, ki smo jo objavili lani, zato letos raje pogledjmo, kako so se gibale cene tega naravnega vlakna v zadnjih petih letih (slika 4). Po »divjanju« v prvi polovici leta 2004 so se cene umirile na ravni 50–60 ameriških centov za funt.

Napovedovalci pravijo, da je bilo v letih 2006/2007 z bombažem zasejanih kakih 34,5 milijona hektarov njiv. Vodilne države, ki pomenijo okoli 88 % svetovne proizvodnje bombaža, so: Kitajska, ZDA, Indija, Pakistan, Brazilija, Uzbekistan, Turčija, Grčija in Burkina Faso. Povprečni pridelek na hektar je lani znašal 742 kg, največ v Braziliji (1319 kg), najmanj v Burkini Faso (439 kg).

3.2 Volna

Proizvodnja volne se je lani približala tisti iz leta 2005: le 0,3 % (1,23 milijona ton) manj kot leto prej. Rahlo se je zmanjšala v Avstraliji, Novi Zelandiji in Argentini, medtem ko so Kitajci in Britanci dosegli manjše povečanje. Največji proizvajalec tega naravnega vlakna je še vedno Avstralija (327.000 t),



Slika 4: Gibanje cen bombaža v zadnjih petih letih (Vir: *The Fiber Year 2006/07*, str. 07)

največji predelovalec pa Kitajska, ki porabi okoli 31 % volne, predelane v predilnicah.

3.3 Svila

Proizvodnja svile že nekaj let stagnira malo pod 100.000 ton letne proizvodnje. Za lansko leto spet navajajo količino okoli 98.000 t, vendar analitiki temu vlaknu ne namenjajo posebne pozornosti.

3.4 Druga naravna vlakna

Tudi druga naravna vlakna, kot so lan, konoplja, juta, sisal ipd., so v letnih pregledih le obrobna in jih navajajo le iz statističnih razlogov. Skupna količina teh vlaken naj bi lani stagnirala pri količini okoli 5,8 milijona ton.

4 Vlakna po asortimaju

4.1 Filamentna preja

Tekstilna filamentna preja, ki ima široko uporabo, od oblačil do tekstilij za gospodinjstvo, je lani doživljala ugodne tržne razmere, kar se je poznalo tudi v proizvodnih dosežkih: rast je bila 6-odstotna, količinsko pa je pomenilo to 17,6 milijona ton. Po vrstah vlaken v tem segmentu močno prevladujejo poliistri, delež katerih je že 86-odstoten. Po finosti vlaken sta opazni dve zanimivi težnji: povečuje se povpraševanje po zelo nizkih titrih (33 dtex in nižje, POY in FOY), ob povečanem zanimanju za mikrofilamente, po drugi strani pa se večja poraba

razmeroma visokih titrov (600 ali 1200 dtex), verjetno zaradi nadomeščanja zračno teksturiranih vlaken za dekorativno blago.

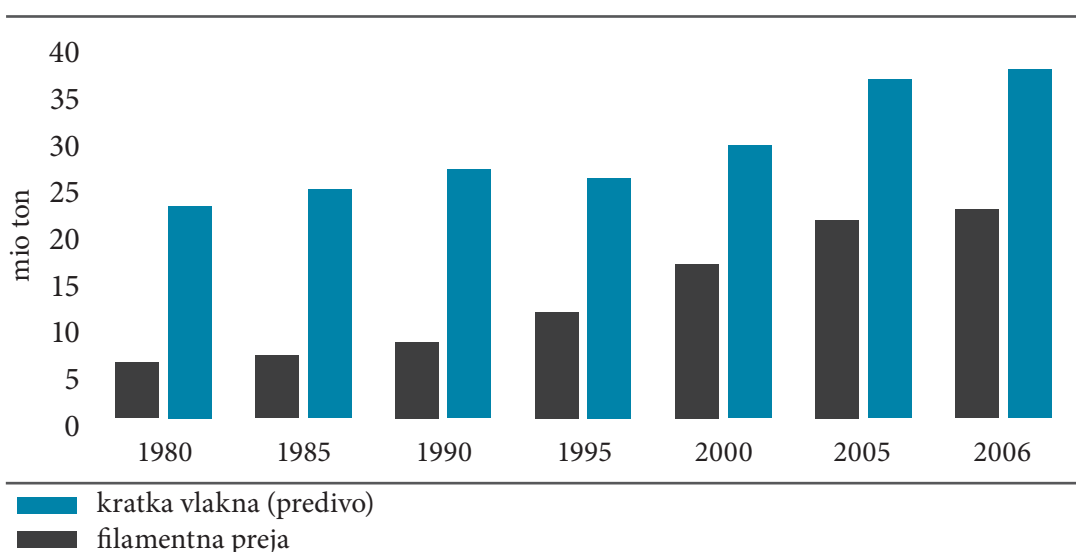
Tudi industrijskim filamentom, ki se odlikujejo s povečano trdnostjo, se je lani dobro godilo. Proizvodnja se je povečala za 5,1 % in dosegla količino 2,6 milijona ton. Po kemijski osnovi je tu slika bolj pisana: poleg poliesterov močneje vstopajo na to področje še poliamidi, delno pa tudi polipropilen, viskoza in ogljikova vlakna. Vodilna sta prva dva (PES in PA), ki pokrivata 85 % tega trga.

Filamentni preji za preproge je šlo slabše, ker sta oba vodilna asortimaja, poliamidni in polipropilenski, nazadovala. Nekoliko večje povpraševanje po PES in PTT preprogarskih filamentih zaradi razmeroma majhnih količin ni moglo bistveneje popraviti celotne slike: statistiki so pri svetovni proizvodnji filamentne preje za preproge v letu 2006, ki je znašala 2,3 milijona ton, zaznali 3,1-odstotni padec.

4.2 Kratka vlakna (predivo)

Kot prikazuje slika 5, kratka vlakna še dominirajo nad filamentnimi, čeprav se ta razlika postopoma zmanjšuje. Delež prediva v seštevku obeh glavnih asortimajev je lani znašal 62,7 %, leta 2000 pa še 64 %.

V letu 2006 je proizvodnja filamentne preje dosegla 22,4 milijona ton (+4,9 %), medtem ko so vseh vrst prediva natehtali 37,6 milijona ton (+3,3 %). Med slednjimi dominira bombaž s 60-odstotnim



Slika 5: Svetovna proizvodnja vlaken v obdobju 1980–2006 (Vir: *The Fiber Year 2006/07*, str. 26)

deležem, na drugem mestu pa je poliester s 24-odstotnim deležem. Dobro so se pri kratkih vlaknih odrezala tudi celulozna vlakna, akrilna vlakna stagnirajo, delež volne pa že nekaj časa nazaduje.

4.3 Netkane tekstilije

Raznolikih netkanih tekstilij, ki v nekaterih državah doživljajo zelo dinamičen razvoj, na tem mestu ne bomo podrobneje obravnavali. Vir, iz katerega povzemamo večino podatkov v pričujočem pregledu [1], navaja, da so teh tekstilij lani po svetu proizvedli okoli 6,6 milijona ton, kar je 8 % nad predlansko ravno. Samo na Kitajskem imajo že blizu 500 obratov, ki se ukvarjajo s proizvodnjo netkanih tekstilij.

5.0 Domača proizvodnja

V Julonu, edinem domačem proizvajalcu sintetičnih vlaken, so imeli pozitivne dosežke tudi v letu 2006 [3], saj so v vseh delih proizvodnje, razen pri preprogarskih filamentih, dosegli napredek. Poliamidnega granulata iz poliamida 6, polprodukta za proizvodnjo vlaken, so lani proizvedli 33.400 t, kar je 2,5 % več kot leto prej, raznih vrst poliamidne filamentne preje je bilo tokrat predano v skladišče 15.400 t ali 5,5 % več, le količine teksturiranih preprogarskih filamentov (BCF) so ostale na predlanski ravni (okrog 12.500 t). Julonovi finančniki so v obravnavanem letu zabeležili že 149 milijonov evrov realizacije. Investicijska bera je bila lani sicer skromna (le okoli 2,5 milijona evrov), ker so se glavni naložbeni načrti premaknili v letošnje leto. Okoli 30 milijonov evrov tokrat namenjajo novim predilnicam POY in FDY (predraztegnjenega in popolnoma raztegnjenega filameta), vključno z novimi sušilnicami in popolno avtomatizacijo snemov ter pakiranja v vseh predilnicah. Zagon novih investicij je predviden v sredini leta 2008. S stalnim posodabljanjem ostaja Julon tudi v svetovnem merilu na zavirljivi tehnološki ravni.

Viri podatkov

1. The Fiber Year 2006/2007; *A world survey on Textile and nonwovens industry*, Issue 7, May 2007. Arbon : Saurer Arbon, 2007.
2. TRAJBARIČ, Š. Svetovna proizvodnja vlaken v letu 2005: povprečni rezultati. *Tekstilec*, letnik 49, št. 4–6, str. 89–92.
3. *Informacija družbe Julon d.d.*, Ljubljana, julij 2007.

Štefan Trajbarič

Oblikovanje in spremembe cen bombaža na svetovnem trgu

Bombaž, eden pomembnejših proizvodov v svetovni ekonomiji, se v svetu goji v 80 državah. Vsako leto ga posadijo na več kot 34 milijardah hektarov in vrednost letne žetve lahko znaša več kot 30 milijard dolarjev.

Bombaž se trži na borzah po borznih pravilih in ima več kot 250-letno tradicijo, saj so ga prvič ponudili leta 1753 na londonski borzi, in sicer je bil za prodajo ponujen ameriški bombaž iz Karoline. Najbolj znani borzi za trženje bombaža sta v New Yorku in Londonu, v Evropi pa je znana tudi borza v Bremnu. Na podlagi ponudbe in povpraševanja na borzah se oblikujejo dnevne in mesečne cene, za takojšnje nakupe (spot) ali za terminske nakupe. Razlike v cenah bombaža lahko pripišemo različnim dejavnikom. Cene bombaža lahko nihajo predvsem glede na pridelok in kakovost vlaken. Na sam mehanizem oblikovanja cen bombaža vplivajo tudi različni programi vlad za pospešitev gojenja bombaža, posebno v ZDA. Cenovna politika držav, ki so večje pridelovalke bombaža in subvencionirajo pridelovalce, prav tako vpliva na oblikovanje cen bombaža. Tako je na primer EU priznavala evropskim pridelovalcem bombaža subvencijo, ki je znašala od 90 do 154 % svetovne cene v sezoni 2001/02 (Grčija in Španija). Pomoč pridelovalcem bombaža leta 2001/02 je znašala več kot 5,8 milijarde ameriških dolarjev, dalo jo je 14 držav pridelovalk, leta 2002/03 pa je pomoč znašala 3,8 milijarde ameriških dolarjev, dalo jo je šest držav. Poleg subvencij pridelovalcem bombaža pa imajo v ZDA in na Kitajskem tudi spodbude za izvozne programe, ki so v sezoni 2001/02 in 2002/03 znašale 121 oziroma 232 milijard ameriških dolarjev.

Velja poudariti, da svetovne terminske (prihodnje) pogodbe niso pravi mednarodni kazalec cene. Dejansko je standardna specificirana terminska pogodba prodaje na NYCE (*New York Commodity Exchange*) najpomembnejša podlaga za cene bombaža na ameriškem trgu. Čeprav se dodajajo toč-

ke za zmanjšanje osnovnega tveganja, se priznava večji pomen ameriškega bombaža v svetovnem bombažarskem sektorju in njegov vpliv na cenovni mehanizem. Vsaka sprememba na svetovnem trgu bombaža (npr. trgovinska politika posamezne države) lahko morda vpliva na pomen osnovnega rizika, kaj lahko razvrednoti že sprejeti riziko za ceno bombaža.

Izhodiščna točka za ugotavljanje cene bombaža je v glavnem gotovinska cena za posamezno vrsto bombaža v tekoči transakciji ali pa neposredna pogodba na kratek termin (rok 2–4 mescev). Svetovna cena je prikazana v srednjem cenovnem indeksu (»Cotlook Index«, A in B), ki je izdelan pri družbi Cotlook Limited, zasebnih angleških bombažarskih svetnikov. Cotlook Index, A in B se vsak dan objavlja v Cotton Outlooku. Namen indeksa je, da prikaže cenovno raven na mednarodnem trgu bombaža:

- indeks Cotlook A je povprečje petih najcenejših kotacij, izbranih v glavnem od upland bombažev z mednarodnega trga (19 varietet¹). Cena je na pariteti CIF, plačilo z dokumenti po odpremi z ladjo v pristanišče na Daljnem vzhodu².
- indeks Cotlook B je povprečje treh najcenejših kotacij »Coarse Count« (grobih, slabših) bombažev, ki se praviloma uporabljajo za izdelavo grobih prej³, namenjen v evropsko pristanišče.

Globalno je nihanje cen bombaža omejeno z nekaterimi dejstvi, predvsem pa je odvisno od: sprememb v obsegu potreb in povpraševanja, kar pa vpliva na politiko proizvodnje v državah pridelovalkah bombaža.

Z rastjo potreb rastejo tudi svetovne zaloge, in sicer od 1980. do 1985. do 9,3 milijona ton in do 10,4 milijona ton v letu 1986. Rast zalog se sicer v naslednjih letih ni nadaljevala, je celo nekoliko upadla, toda posledica sta bili sprememba kotacije »A« in blaga rast v začetku 90. Nova rast zalog se je začela po novi visoki kotaciji (91,8 c/lb) v sezoni 1994/95 in je bila neprekinjena do poznih 90. in začetka 2000., ko so zaloge ostale na višini več kot 10 milijonov ton. Rast zalog bombaža se da pripisati tudi veliki dobavi bombaža z velikim deležem Kitajske in ZDA. Vladi obeh držav sta spodbujali večjo porabo in pritisk na znižanje cen. Več dejavnikov je vplivalo na gibanje cene bombaža navzdol, med drugimi tudi:

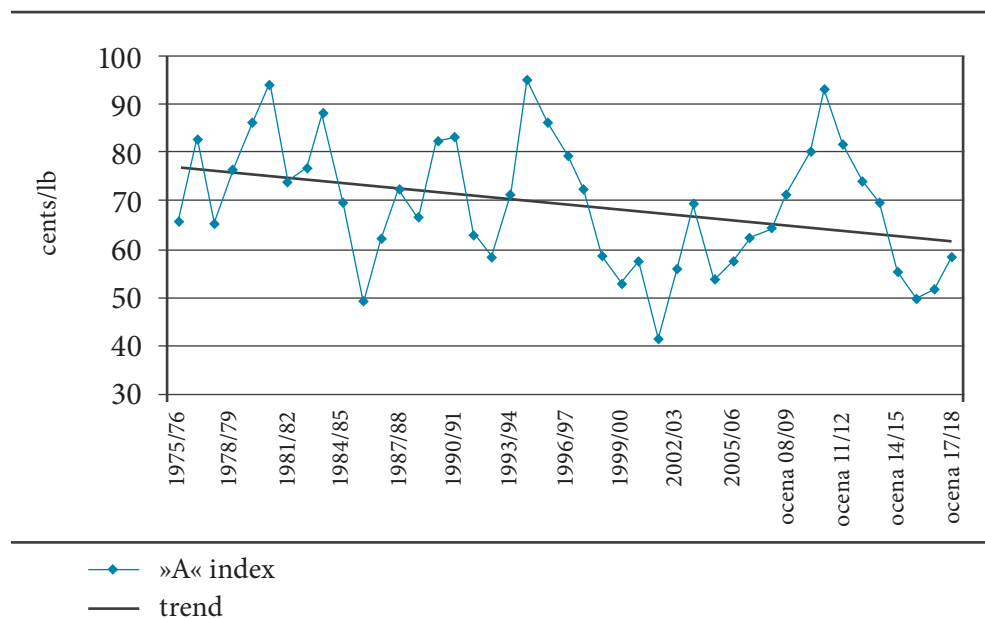
Rast proizvodnje bombaža. Proizvodnja bombaža v svetu je v sezoni 1990/91 dosegla do 19 milijonov ton, v sezoni 1991/92 pa 20,7 milijona ton, z 9-odstotno rastjo. Tendenca rasti se v naslednjih letih ni nadaljevala, temveč je blago padla in se v 1994/95 ponovno vrnila na 20,4 milijona ton. Naslednja leta se je pridelava gibala med tema dvema vrednostma. Rekord v višini 26,2 milijona ton je bil dosežen v sezoni 2004/05. Pridelava se je posebno močno povečala na Kitajskem, kjer se je letni pridelek bombaža s 3,8 milijona ton v sezoni 1989/90 povečal na 5,7 milijona ton leta 1991/92 (za skoraj 50 %). Naslednja leta je pridelava nekoliko upadla in v 2001/02 zopet dosegla 5,2 milijona ton in se tu obdržala do rekordnih 6,3 milijona ton v sezoni 2004/05.

Velike spremembe pri povpraševanju in porabi bombaža so vplivale na gibanje cen, posebno močno pa so vplivale politične spremembe v nekdanji ZSSR konec 80. let. Do leta 1986 je poraba v ZSSR znašala okrog 2 milijona ton. V novi Ruski federaciji (1987) je poraba naglo padla na 1,2 milijona ton, leta 1991 pa za dodatnih 0,2 milijona ton, na 990.000 ton, naslednje leto (1992) je poraba padla na 480.000 ton. Upadanje se je nadaljevalo do leta 1994 z 275.000 tonami, minimum pa je bil dosežen z 201.000 tonami v letu 1998. Sledi ponovna rast do 310.000 ton, kar je sedanja poraba.

Rast cen je bila velika v letih, ki so sledila, ko je cena bombaža dosegla vrh pri 120 c/lb (ZDA) v letu 1995 (povprečna letna kotacija za 1994/95 je znašala 91,8 c/lb). Na daljši rok cenovni trend zadnjih trideset let pada s skoraj praviloma desetletnimi spremembami (slika 1). Glede na to pri nihanju cen bombaža oziroma glede na kazalce indeksa »A«, bi se dalo predvideti, da bo cena bombaža v prihodnjih letih rasla. To domnevo potrjujejo tudi napovedi, ki jih je dal ICAC za prihodnja leta.

Vsaka cenovna rast bombaža je pritisk na nekatere pridelovalce, sicer ne vedno, da bi zmanjšali pridelavo. Gibanje cene navzgor v sredi 90. let je bilo rekordno in je povzročilo stagniranje pridelave bombaža pri nekaterih pridelovalkah (pri katerih je bil obseg pridelave tesno povezan s kotacijami bombaža).

V prvi polovici 90. je pridelava surovega bombaža naglo in precej padla v Južni Ameriki (–30 % Brazilija, ...), zmanjšali pa so tudi površine, zasajene z bombažem. Ta regionalni padec v proizvodnji je



Slika 1: Gibanje cen bombaža v zadnjih tridesetih letih in napovedi za prihodnja leta

nadomestila večja pridelava drugih pridelovalcev bombaža, posebno v ZDA in LR Kitajski, zato se je svetovna pridelava ohranila med 18,6 milijona ton (1998/99) in 21,5 milijona ton (2001/02). Najnižja povprečna letna cena bombaža, indeksa Cotlook »A« v letu 2001/02 je znašala 41,8 c/lb (najnižja kotacija sezone 34,97 c/lb, november).

Zadnjih 5–6 let poraba bombaža v LR Kitajski hitro narašča, vendar domača pridelava bombaža ne sledi porabi, zato je Kitajska tudi največji svetovni uvoznik bombaža. S četrtno svetovne proizvodnje, s tretjino svetovnih zalog in svetovnega uvoza in okoli 30 odstotki svetovne porabe ima LR Kitajska pomembno (če ne najpomembnejšo) vlogo v svetovni trgovini z bombažem in seveda tudi pri spremembi in nihanju cen bombaža na svetovnem trgu.

Opombe

¹ Obsega naslednje varietete: Memphis/Vzhod; Kalifornija/Arizona, Benin, Orleans/Teksas, Tanzanija, Turčija, Indija H-4, Uzbekistan, Paragvaj, Pakistan 1503, Slonokoščena obala, Burkina Faso, Mali, Grčija, Avstralija, Mehika, Sirija, Brazilija, LR Kitajska tip 329.

² Vključena so naslednja pristanišča: Bangkok, Džakarta, Hongkong, Penang, Kelang, Singapur, Busan, glavna japonska in kitajska pristanišča,

Manilu, Tainan, Kelung, Semarang in Surbaju.

³ Varietete: Orleans/Teksas, Argentina, Brazilija, Turčija, Sirija, Uzbekistan, LR Kitajska, Pakistan, Indija.

Podatki povzeti

Spletne strani: www.cotton.org/econ (10. 1. 2007), www.r0.unctad.org/infocom (25. 12. 2006)

Herbert Kranjc

Diplomska, magistrska in doktorska dela

Univerza v Ljubljani
Naravoslovnotehniška fakulteta
Oddelek za tekstilstvo

Visokošolski študij tekstilne tehnike

ŽAGAR, Laura. *Svetlobna obstojnost obarvanih bombažne tkanine z bis (monofluoro-s-triazinskimi) reaktivnimi barvili*. Ljubljana, januar 2007. Mentorica doc. dr. Sabina Bračko.
MARGARIT, Petra. *Spremljanje mehanskih lastnosti vlaken v kopenskem traku in tamponu*. Ljubljana, januar 2007. Mentorica izr. prof. dr. Diana Gregor-Sveteč.

Visokošolski študij konfekcijske tehnike

CERAR, Maja. *Konzervacija zbirke tekstila in obutve inženirja Rudolfa Cvetka*. Ljubljana, februar 2007. Mentorica izr. prof. dr. Diana Gregor-Sveteč.
ZUPANČIČ, Tončka. *Pletena oblačila*. Ljubljana, marec 2007. Mentorica doc. dr. Alenka Pavko-Čuden.
VOLJČ, Katarina. *Zgodovina jeansa ter posebni efekti, doseženi s tiskanjem*. Ljubljana, marec 2007. Mentorica izr. prof. dr. Petra Forte.
SOBAN, Ester. *Vpliv nege na lastnosti laminiranih tekstilij, namenjenih za bolnišnično perilo*. Ljubljana, marec 2007. Mentorica izr. prof. dr. Diana Gregor-Sveteč.

Visokošolski študij grafične tehnike

CERAR, Damjan. *Problemi uporabe različnih tehnik rastriranja v ofsetnem tisku*. Ljubljana, januar 2007. Mentor v. pred. Gorazd Golob.
GUTMAN, Vanja. *Socialno dokumentarna fotografija*. Ljubljana, januar 2007. Mentor red. prof. Darko Slavec.
HORVAT, Romana. *Internetno oglaševanje s spletnimi pasicami*. Ljubljana, januar 2007. Mentorica doc. dr. Možina Klementina.
GRAD, Martin. *Vpliv laminacije na optične lastnosti odtisa*. Ljubljana, januar 2007. Mentorica doc. dr. Sabina Bračko.
ANDREJEK, Natalija. *Prestrukturiranje*

proizvodnje v podjetju Ptujška tiskarna, d.o.o. Ljubljana, februar 2007. Mentorica doc. dr. Klementina Možina.
ŽERJAV, Milan. *Problem standardizacije tiska na rotacijah z UV sušenjem*. Ljubljana, februar 2007. Mentor v. pred. Gorazd Golob.
PERČIČ, Petar. *Grafiti, umetnost ali vandalizem*. Ljubljana, februar 2007. Mentor red. prof. Darko Slavec.
ŽORŽ, Damijana. *Promocija glasbene skupine*. Ljubljana, marec 2007. Mentor red. prof. Darko Slavec.
JUVAN, Petra. *Izdelava spletne strani z navigacijsko podporo s programom Flash 8*. Ljubljana, marec 2007. Mentor doc. dr. Bojan Petek.
BERGANT, Katarina. *Odpadna embalaža*. Ljubljana, marec 2007. Mentorica doc. dr. Maja Klančnik.

Univerzitetni študij oblikovanja tekstilij in oblačil

POPOVIČ, Marina. *Svečana oblačila z izhodiščem v tradicionalni turški noši*. Ljubljana, februar 2007. Mentorica izr. prof. Almira Sadar.
POLIČ, Petra. *Celostna podoba službenih oblačil*. Ljubljana, februar 2007. Mentorica izr. prof. Almira Sadar.
BALOH, Darja. *Vzdušje Avstralije v tekstilni sliki*. Ljubljana, marec 2007. Mentor red. prof. Darko Slavec.
KOČET, Vesna. *Tekstilni nakit s pridihom Afrike*. Ljubljana, marec 2007. Mentor red. prof. Darko Slavec.
KOBAL, Mirijam. *Ponotranjena zunanost*. Ljubljana, marec 2007. Mentor red. prof. Darko Slavec.
HOLC, Ana. *Oblikovanje kolekcije nakita za zlatarstvo Holc*. Ljubljana, marec 2007. Mentorica izr. prof. Karin Košak.

Univerzitetni študij tekstilne tehnologije

KRČ, Matej. *Kakovostne zahteve tekstilij za zdravstveno oskrbo*. Ljubljana, februar 2007. Mentorica doc. dr. Mateja Bizjak.

Univerzitetni študij tekstilstva in grafične tehnologije – smer grafična tehnologija

MISLEJ, Borut. *Korekcija ICC barvnega opisa na osnovi linearizacijskih barvnih tablic*. Ljubljana, marec 2007. Mentorica doc. dr. Tadeja Muck.

Univerza v Mariboru
Fakulteta za strojništvo
Oddelek za tekstilne materiale in oblikovanje

Visokošolski strokovni študij tekstilstva

BREZNER, Daniela. *CNC avtomat za našivanje pritrilnih elementov na avtomobilske prevleke*. Maribor, januar 2007. Mentor izred. prof. dr. Karl Gotlih.

GLAZER, Vanja. *Vpliv šivalne igle na poškodbe polimernih profilov v avtomobilskih sedežnih prevlekah*. Maribor, februar 2007. Mentor izred. prof. dr. Karl Gotlih.

HLADE, Simona. *Vpliv barvila in substrata na ekološke parametre barvanja*. Maribor, marec 2007. Mentorica doc. dr. Darinka Fakin.

KOROŠEC, Marjetka. *Vpliv mehanskih lastnosti tkanin na kakovost zagotavljanja 3D oblike oblačila*. Maribor, december 2006. Mentorica red. prof. dr. Jelka Geršak.

KOVAČIČ, Aleksandra. *Vpliv nadržka pri vstavljanju rokava*. Maribor, december 2006. Mentorica viš. pred. mag. Marta Abram Zver.

LEDINEK, Mihaela. *Zagotavljanje kakovosti procesa krojenja z uporabo metode SPC*. Maribor, marec 2007. Mentor izred. prof. dr. Bojan Ačko.

RATAJ, Jožica. *Obdelava PES vlaken z beta ciklodekstrinom za pripravo higienskih tekstilij*. Maribor, januar 2007. Mentorica izred. prof. dr. Bojana Vončina.

REBRNIK, Zorka. *Poraba sukanca pri šivanju avtomobilskih sedežnih prevlek*. Maribor, december 2006. Mentorica doc. dr. Darja Žunič Lojen.

STERNAD, Luka. *Priprava tehnoloških vod v tekstilni industriji z uvajanjem CO₂*. Maribor, marec 2007. Mentorica izred. prof. dr. Aleksandra Lobnik.

VUČKOVIČ, Jelena. *Vpliv barvila in substrata na hitrost sorpcije in kakovost izbarvanja*. Maribor, januar 2007. Mentorica doc. dr. Darinka Fakin.

ŽLOF, Stanka. *Analiza šivov na spodnjem perilu*. Maribor, december 2006. Mentorica doc. dr. Darja Žunič Lojen.

Družinske vezi – Globalna moda lokalna tradicija

*Ko se rodiš, zajočeš, ker stopaš
na ta velikanski oder samih bedakov.*

William Shakespeare

Potep po tivolskih poteh se je od 26. januarja do 9. februarja obrestoval tistim modnim sladokuscem, ki so bili obveščeni o dogajanju v Mednarodnem likovnem in grafičnem centru, kjer je bila prva predstavitev oblačilnih modnih smernic za sezono 2007.



Foto: David Hočevar

Za skrbno raziskovalno delo je odgovorna avtorica projekta Sanja Grcić, pomagali pa so ji sotovci (SOTO – društvo za sodobno slovensko oblikovanje tekstilij in oblačil) in drugi pomembni slovenski ustvarjalci, delujoči na področjih kostumografije, mode, oblikovanja tekstilij, oblačil in modnih dodatkov, da bi ponovno oživili narodne tradicije. Priporočeni trend temelji na spodbujanju lokalnih značilnosti pri oblikovanju, produkciji in prezentaciji načina oblačenja, oživlja novodobni nacionalizem, smeši poskuse umetno ustvarjenih nacionalnih identitet v evropski skupnosti in ponuja nov odnos do lokalne tradicije.

Koncept sta poleg Sanje Grcić snovali še Mateja Benedetti in Saša Kerkoš, ki so se skupaj podale globoko pod korenine slovenstva, kjer so vzele originalne kose slovenskih narodnih noš, jih stilsko dopolnile še z oblikovalskimi primerki ter tako nakazale sodobni trend s slovenskimi nacionalnimi značilnostmi. Poudarjajo, da je bistvo medsebojnih interakcij neodvisno od vizualnih kriterijev, ki naj bi nas definirali, ter nas opozarjajo na zavestno razslojevanje, ki bi utegnilo imeti katastrofalne posledice. Zato apelirajo na nacionalno zavest vsakega posameznika, da pripomore k pestrosti našega prostora.

Ker pa se naprednost in tehnološka dognanost naroda zrcalita v njegovi samopodobi, je kakor za notranje koprnenje po naprednejšem prav tako kljub vsemu pomembna tudi vizualna prezentacija, ki je skozi oči slovenskih oblikovalcev letos videna in prikazana v stilski surovosti in navidezno dokumentarni oziroma nerežirani fotografiji, s katero so izzvane ustaljene vrednote modne industrije.

Modne smernice, ki jih diktira SOTO – društvo za sodobno slovensko oblikovanje tekstilij in oblačil, so jasne. Kontrast se nakazuje z močjo iskanja ločnice med lokalnim in globalnim. Torej od nežnih svetlo modrih tonov, prek zelenih do zamolklo rumenih barv, potujemo z oranžno čez rdečo, dokler se končno ne ustavimo pri vijoličasti, ki ji za sprehod po mestu lahko mirno poiščemo močno kontrastno živo rumeno.

V letu 2007 se bo voluminoznost oblačil opazila le na vrhnjih kosih, kot so bunde, jakne in plašči, izjema so le krila, ki se prav tako bohotijo pod vrhnjimi oblačili. V ospredje se postavlja plastenje, ki je mogoče s preprostim oblačenjem v nasprotnem vrstnem redu, kot smo vajeni. Najprej majica z dolgimi rokavi, čez njo majica s kratkimi, zadnji pride na vrsto neдрček, ki mu je edinemu uspelo uiti divjim, raznobarnim tekstilnim potiskom,



Foto: David Hočevar

navadno risanih junakov ali izdelanih po baročnih predlogah, ki krasijo domala vsak kos oblačila. Hlače bodo ozke, nizke v pasu ter povlečene še niže. Drobni cvetlični vzorci, kombinirani s črtami vseh dolžin in debelin, ter pike (geometrični krogi) različnih velikosti, ki z ozadjem ustvarjajo različno intenzivne kontraste.

David Hočevar

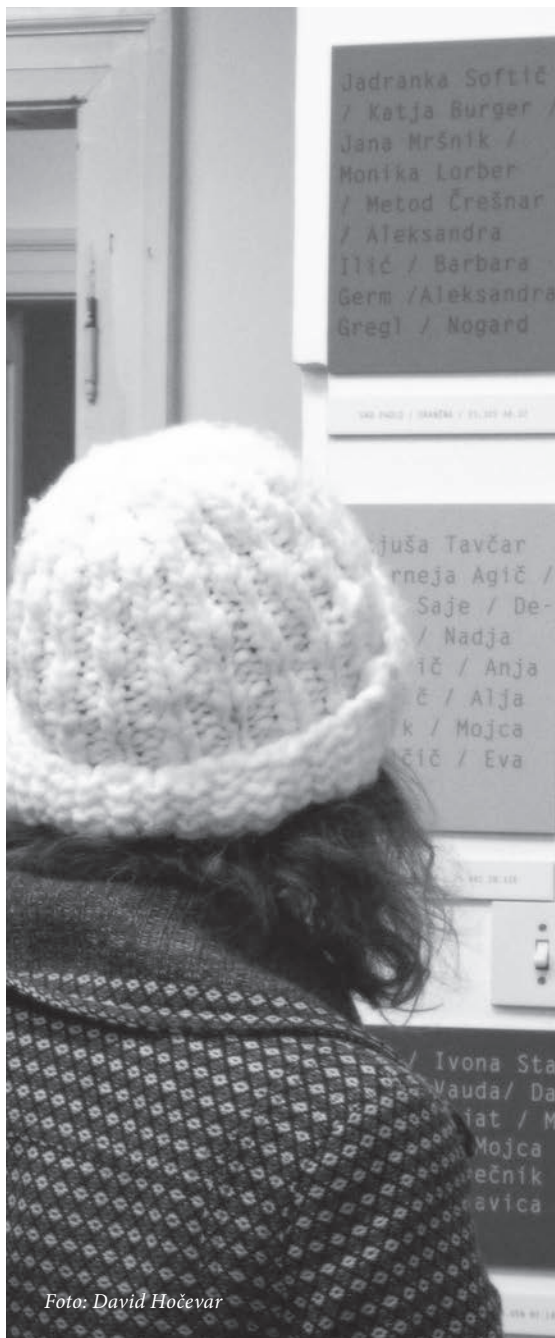


Foto: David Hočevar

Teden tekstilnih modnih tendenc v Milanu

Če smo obrnjeni v pravo smer, moramo v tej smeri samo naprej.

Budistična modrost

V Milanu so februarja letos odprli četrti sejem pod imenom »Milano Unica«, italijanski tekstilni sejem, plod načrtovanja in organizacije petih prestižnih sektorjev, ki delujejo na območju Italije, na sejmu pa je vsak del predstavljal halo s svojim tematskim sklopom, ki so se delili na: Ideabiella, Ideacomo, Moda In, Prato Expo in Shirt Avenue. Obisk se je v primerjavi z lanskim (30.600) povečal za rekordnih sedem odstotkov (33.000), prav tako pa je bilo tudi več tujih obiskovalcev, njihovo število se je povečalo za dobrih osem odstotkov. Več kot 25 % razstavnega prostora so zasedle države EU, (Francija, Španija, Portugalska, Velika Britanija in Nemčija) ter tako predstavile najboljše ob boku Italije.

Preden se posvetimo modnim smernicam za pomlad/poletje 2008, bi na hitro preleteli dogajanje na tretjem srečanju istoimenskega sejma, ki je potekal od 12. – 15. septembra lani, kjer so predstavili novosti za prihajajočo sezono jesen/zima 2007/2008. V prihajajoči sezoni jesen-zima 07/08 se nam obetajo tekstilni materiali z visoko noto personalizacije, težki, a vendar mehkih na otip, ki graciozno plapolajo, ter z vzorci valov na površini, kar gre v korak s hitrimi premiki v modnem svetu. Pletiva so udobna in prilegajoča se telesu. Barve so blede, nevtralne. Vlakna so naravna, mehka in raztegljiva. Prihajajo materiali, ki govorijo v prid tradiciji, zgodovini in kulturi. Navidezno podlegajo zobu časa, (vidne so sledi obrabe), kar še poveča zanimivost tkanine, pa so nenavadni zaključki na robovih. Uporabljeni so miniaturni zgodovinski vzorci, ki segajo v čas starogrške kulture in izražajo moškost. Barve so siva, barva pepela in nevtralne barve. Debele volnene tkanine, v barvah kovin, kot so cink, titan, zlato itd. Detajli lahko tudi izginevajo na račun čistih, modernih oblik, ki so prav tako bolj moško navdihnjene, barvno paletu pa si lahko

izberemo iz vsakdana, kot so barve v pisarni, npr. barva papirja, lepilnega traku in podobne.

Moška kolekcija pomlad/poletje 2008 je sofisticirana, elegantna, poudarjeni pa so detajli. Predelane jakne zamenjujejo suknjiče, ki se nosijo kot formalna, prav tako kot neformalna oblačila. Materiali so kombinacije bombaža in lanu, bombaža in volne ter volne in svile.

Ženska kolekcija pomlad/poletje 2008 je kot moška usmerjena v prihodnost. Družbeno napredna se oblači v predvsem naravne materiale, kot so svila, bombaž, volna, konoplja, bambus, ali njihove mešanice. Barve so svetle in sončne, bleščeče cvetlične ter mirne, sveže, čiste sivine narave.

Pomlad 2008 hale IdeaComo je preprosta, izhodišče je minimalen šik, prežet s temačno grafiko na rastlinskih vlaknih visokih tehnoloških zmožnosti. Paleta treznih, sivih metropolitanskih barv, z vsem pripadajočim bliščem in svetlostjo kakovostne obdelave. Prepletata se najlon in organca, z majhnimi žakarskimi elementi povečujeta voluminoznost in arhitekturno strukturo. Potiski sledijo linearnim linijam. Površine tekstila so obdelane z barvo kovine in mat kontrasti.

Poletje 2008 pri njih zaznamujejo kontrasti, na krikih fantazije, z močnim prepletanjem preteklosti s sedanostjo, mednje pa se vrivajo visokotehnološko dovršeni materiali.

Velik poudarek je na naravnih vlaknih, grob lan, ročno obdelan z milnico, je kombiniran s sijajem svile, posprejan s srebrno barvo, da se doseže občutek »hrustljivosti«.

Skrajna lahkotnost, delikatna prosojnost in čipkaste obrobe nam vračajo pogled na tradicijo bogatih vezenin in prelepih makramejev. Potiski spominjajo na 60., 70. in 80. leta prejšnjega stoletja.

Predlogi za pomlad/poletje 2008 iz hale Shirt Avenue so posvečeni eleganci, izboljšavi in svetlosti, ki je podkrepljena s sofisticirano, naravno držo. Tkanine so postale peresno lahke z ultra finim bombažem, lanenimi prejami, včasih mešane s svilo, kar jim da neverjetno prosojnost. Vzorci na tkaninah so male geometrične dekoracije ali fine teksturirane črte, kar na prosojnem materialu ustvarja čudovite sence. Barve so skrbno izbrane sive, mešane z nevtralnimi za doseganje bisernega učinka, osnovne pa pripadajo manjšim detajlom. Končna mat obdelava na blagu z že pranim videzom nam da lep, svetel in bleščeč izdelek.

Pri pletivih je svetlobna bleščavost dosežena s kon-

trasti svetlih harmoničnih barv.

Materiali se gibljejo od super fine viskoze, do mešanic bombaža s svilo in mešanic različnih voln. Po zlato – kovinskem šoku so zdaj na vrsti za prevlado v prihodnosti jeklo, srebro, kovinsko-plastični materiali, vzporedno s kakovostnimi naravnimi, kot sta bombaž in lan. Bodi naraven, bodi eko – šik.

David Hočevar

Tekstilne modne tendence v Franciji: jesen/zima 2008/2009

Interfilier, Lyon, September 2007

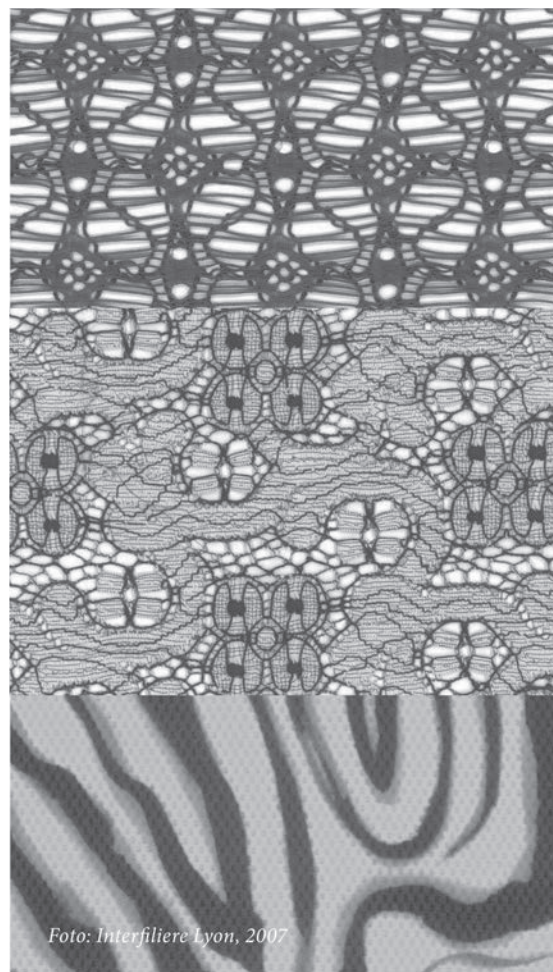


Foto: Interfilier Lyon, 2007

Navodila avtorjem

Objava članka v Tekstilcu pomeni, da se vsi avtorji strinjajo z objavo in vsebino prispevka. Za seznanjenje ostalih avtorjev z objavo je odgovoren prvi avtor članka. Avtor prevzema vso odgovornost za svoj članek. Članek ne sme biti v postopku za objavo v kaki drugi publikaciji. Avtor ne sme kršiti pravic kopiranja. Ko je članek sprejet, preidejo avtorske pravice na izdajatelja, saj ta prenos zagotavlja najširše reproduciranje.

Članek naj bo napisan v slovenskem ali angleškem jeziku in se odda glavnemu uredniku v elektronski kot tudi v izpisani obliki. Besedilo naj bo napisano v enem izmed bolj razširjenih urejevalnikov besedil (Word ali Word Perfect) na formatu A4 s presledkom 1,5 in 3 cm širokim robom na oštevilčenih straneh. Digitalni zapis naj bo povsem enostaven, brez zapletenega oblikovanja, deljenja besed, podčrtavanja, avtor naj označi le krepko in kurzivno poudarjanje. Besedilo naj bo napisano z malimi črkami in naj ne vsebuje nepotrebnih okrajšav in kratic. Celotno slikovno gradivo, vključno s tabelami, kemijskimi formulami in pripadajočimi opisi, naj se v izpisani obliki nahaja med besedilom, v digitalnem zapisu pa na koncu celotnega besedila, vendar mora v besedilu biti natančno določeno mesto slikovnega gradiva/tabele ali kemijske formule.

Uredništvo Tekstilca odloča o sprejemu člankov za objavo, poskrbi za strokovno oceno članka in jezikovne popravke v slovenskem in angleškem jeziku. Če je članek sprejet v objavo, se avtorju vrne recenzirani in lektoriran članek. Avtor vnese lektorske popravke in vrne članek prilagojen spodaj napisanim navodilom za pripravo prispevka v Uredništvo. Avtor odda popravljen članek izpisan v enem izvodu na papirju format A4 in v digitalni obliki (Word ...).

Priprava prispevka

Besedilo naj obsega:

- podatke o avtorjih
- naslov članka
- izvleček (do 200 besed)
- ključne besede (do 8 besed)
- besedilo članka (priporočamo naslednji vrstni red: Uvod, Eksperimentalni del, Rezultati z razpravo, Zaključki, Zahvala, Literatura)

- slikovno gradivo s pripadajočimi podpisi
- preglednice, tabele s pripadajočim tekstom
- matematične in kemijske formule
- merske enote in enačbe (SIST ISO 2955, serija SIST ISO 31 in SIST ISO 1000)
- opombe (avtorji naj se izognjejo pisanju opomb pod črto)

Podatki o avtorjih

Podatki o avtorjih vsebujejo imena in priimke avtorjev, naslov institucije ter elektronsko pošto. Akademski naslov ni potreben in se ga tudi ne objavi. Naveden naj bo korespondenčni avtor, njegova telefonska številka in elektronski naslov.

Naslov članka

Naslov članka naj bo natančen in informativen hkrati in naj ne bi presegal 80 znakov. Avtor naj navede tudi skrajšani naslov članka.

Izvleček in ključne besede

Izvleček naj vsebuje do 200 besed, s katerim kratko predstavimo bistveno vsebino članka in pritegnemo bralčevo pozornost. Izvleček naj bo napisan v preteklem času, sklicevanje na formule, enačbe, literaturo v izvlečku ni dovoljeno, poleg tega pa se je potrebno izogibati kraticam in okrajšavam.

Ključne besede lahko vsebujejo od 4 do maksimalno 8 besed, s katerimi avtor določi vsebino članka in so primerne za indeksiranje in iskanje.

Besedilo članka

Besedilo članka naj bo napisano jasno in jedrnat. Četudi gre za lastno raziskovanje oz. preizkušanje, je članek potrebno napisati v prvi osebi množine ali tretji osebi. V primeru ponavljanja, navajanja splošno znanih dejstev in odvečnih besed si uredništvo pridržuje pravico do skrajšanja besedila. Članki naj imajo priporočeno strukturo: Uvod, Eksperimentalni del, Rezultati z razpravo, Zaključki, Zahvala, Literatura. Celotno besedilo članka je potrebno napisati s predpostavko, da bralci že poznajo osnove področja, o katerem je govor. Eksperimentalna tehnika in naprave se podrobno opišejo v primeru, če bistveno odstopajo od že objavljenih opisov v literaturi; za znane tehnike in naprave naj se navede vir, kjer je mogoče najti potrebna pojasnila.

Oblikovanje članka v urejevalniku besedila

Besedilo naj bo napisano v enem izmed bolj razširjenih urejevalnikov besedil (Word ali Word Perfect) na formatu A4 s presledkom 1,5 in 3 cm širokim robom na oštevilčenih straneh. Digitalni zapis naj bo povsem enostaven, brez zapletenega oblikovanja, deljenja besed, podčrtavanja, avtor naj označi le krepko in kurzivno poudarjanje. Besedilo naj bo zapisano z malimi črkami in naj ne vsebuje nepotrebnih okrajšav in kratic. Celotno slikovno gradivo, vključno s tabelami, kemijskimi formulami in pripadajočimi opisi naj se nahaja na koncu celotnega besedila, vendar mora biti v besedilu določeno mesto slikovnega gradiva/tabele ali kemijske formule v besedilu.

Slikovno gradivo

Celotno slikovno gradivo, ki se bo objavilo, je potrebno k besedilu dodati kot samostojno datoteko ločeno od besedila članka, v eni izmed naslednjih oblik TIFF (.tiff; .tif), JPEG (.jpg; .jpeg) ali BMP (.bmp), kot excelov (.xls) dokument. Slikovno gradivo naj ima najmanjšo ločljivost 300 dpi, oz. velikost, ki je 1,5 do 3-krat večja od velikosti tiskanega grafa. Datoteke je potrebno imenovati tako kot so imenovane v besedilu (npr.: slika1.tif). Za slikovno gradivo, za katere avtorji nimajo avtorskih pravic, morajo avtorji od lastnika avtorskih pravic pridobiti dovoljenje za objavo. V tem primeru je potrebno k opisu slike dodati tudi avtorja slike.

Preglednice, tabele

Ravno tako kot za slikovno gradivo, tudi za preglednice in tabele velja, da se jih doda k besedilu članka kot ločeno datoteko (imenovanje tabele npr: tabela1.xls), razen v primeru, če je preglednica narajena z urejevalnikom besedila. Preglednice in tabele, v to vključujemo tudi sheme, diagrame in grafikone, se naj sestavijo tako, da bodo razumljive tudi brez branja besedila članka. Naslovi v tabelah/preglednicah naj bodo kratki. Pri urejevanju tabel, v urejevalniku besedila, se za ločevanje stolpcev uporabijo tabulatorji in ne presledki.

Matematične in kemijske formule

Vsaka formula naj ima zaporedno številko napisano v okroglem oklepaju na desni strani. V besedilu se navajajo npr.: »Formula 1« in ne »... na naslednji način: ... kot je spodaj prikazano:«, ker zaradi

tehničnih razlogov ni mogoče formule postaviti na točno določena mesta v članku. Vse posebne znake (grške črke itn.) je potrebno posebej pojasniti pod enačbo ali v besedilu. Formule naj bodo pripravljene v Wordu napisane s pisavo arial.

Merske enote in enačbe

Obvezna je uporaba merskih enot, ki jih določa Odredba o merskih enotah (Ur. L. RS št. 26/01), tj. Enot mednarodnega sistema SI. Uporaba in pisava morata biti po tej odredbi skladni s standardi SIST ISO 2955, serije SIST ISO 31 in SIST ISO 1000.

Opombe

Avtorji naj se izognejo pisanju opomb pod črto.

Navajanje literature

Vse literaturne vire, ki se nahajajo v besedilu je potrebno vključiti v seznam. Literaturni viri so zbrani na koncu članka in so oštevilčeni po vrstnem redu, kakor se pojavijo v članku. Označimo jih s številkami v oglatem oklepaju. Literatura naj se navaja v skladu s standardom SIST ISO 690:1997 (Documentation – Bibliographic references – Content, form and structure). Primeri navajanja posameznih virov informacij:

Monografije

- 1 PREVORŠEK, Dušan C. *Visokozmogljiva vlakna iz gibkih polimerov : teorija in tehnologija*. Uredila Tatjana Rijavec in Franci Sluga. Ljubljana : Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za tekstilstvo, 1998. 494 str.
- 2 *Wool dyeing*. Edited by D. M. Lewis. Bradford : Society of Dyers and Colourists, 1992. 372 str.
- 3 CERKVENIK, Janez, in NIKOLIĆ, Momir. Prestrukturiranje slovenske tekstilne industrije s stališča tehnološke opremljenosti, porabe energetskih virov in ekologije. V 28. mednarodni simpozij o novostih v tekstilni tehnologiji in oblikovanju : zbornik predavanj in posterjev. Uredila Barbara Simončič. Ljubljana : Fakulteta za naravoslovje in tehnologijo, Oddelek za tekstilno tehnologijo, 1994, str. 24–38.

Članki

- 4 JAKLIČ, Anton, BRESKVAR, Bojan, in ULE, Boris. Računalniško podprt merilni sistem pri preizkusih lezenja. *Kovine zlitine tehnologije*, 1997, let. 31, št. 1–2, str. 143–145.

Standardi

- 5 Tekstilije – Označevanje vzdrževanja s pomočjo simbolov na etiketah (ekvivalenten ISO 3758:1991). SIST ISO 3758:1996. 13 str

Patenti

- 6 CAROTHERS, Wallace H. *Linear condensation polymers*. United States Patent Office, US 2,071,250. 1937-02-16. 8 str.

Poročila o raziskovalnih nalogah

- 7 CERKVENIK, Janez, in KOTLOVŠEK, Janez. *Optimiranje tehnoloških procesov predenja in plemenjenja v IBI – Kranj : zaključno poročilo o rezultatih opravljenega dela RR faze projekta*. Ljubljana : Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za tekstilstvo, 1998. 20 str.

Monografske elektronske publikacije

- 8 *Il conferencia internacional textil/confecção, 21–23 julho 1999, Rio de Janeiro = 2nd International Textile and Apparel Conference, 21–23 July 1999, Rio de Janeiro* [CD-ROM]. Rio de Janeiro : SENAI/CETIQT, 1999.

Članki v elektronskih revijah

- 9 ATKINS, Helen. The ISI Web of Science – links and electronic journals : how links work today in the Web of Science, and the challenges posed by electronic journals. *D-Lib Magazine* [online], vol. 5, no. 9 [citirano 3. 2. 2000]. Dostopno na svetovnem spletu: <<http://www.dlib.org/dlib/september99/atkins/09atkins.html>>.

Spletne strani

- 10 *ASREACT – Chemical reactions database* [online]. Chemical Abstracts Service, 2000, obnovljeno 2. 2. 2000 [citirano 3. 2. 2000]. Dostopno na svetovnem spletu: <<http://www.cas.org/CASFILES/casreact.html>>.

Naslov uredništva:

Uredništvo Tekstilec

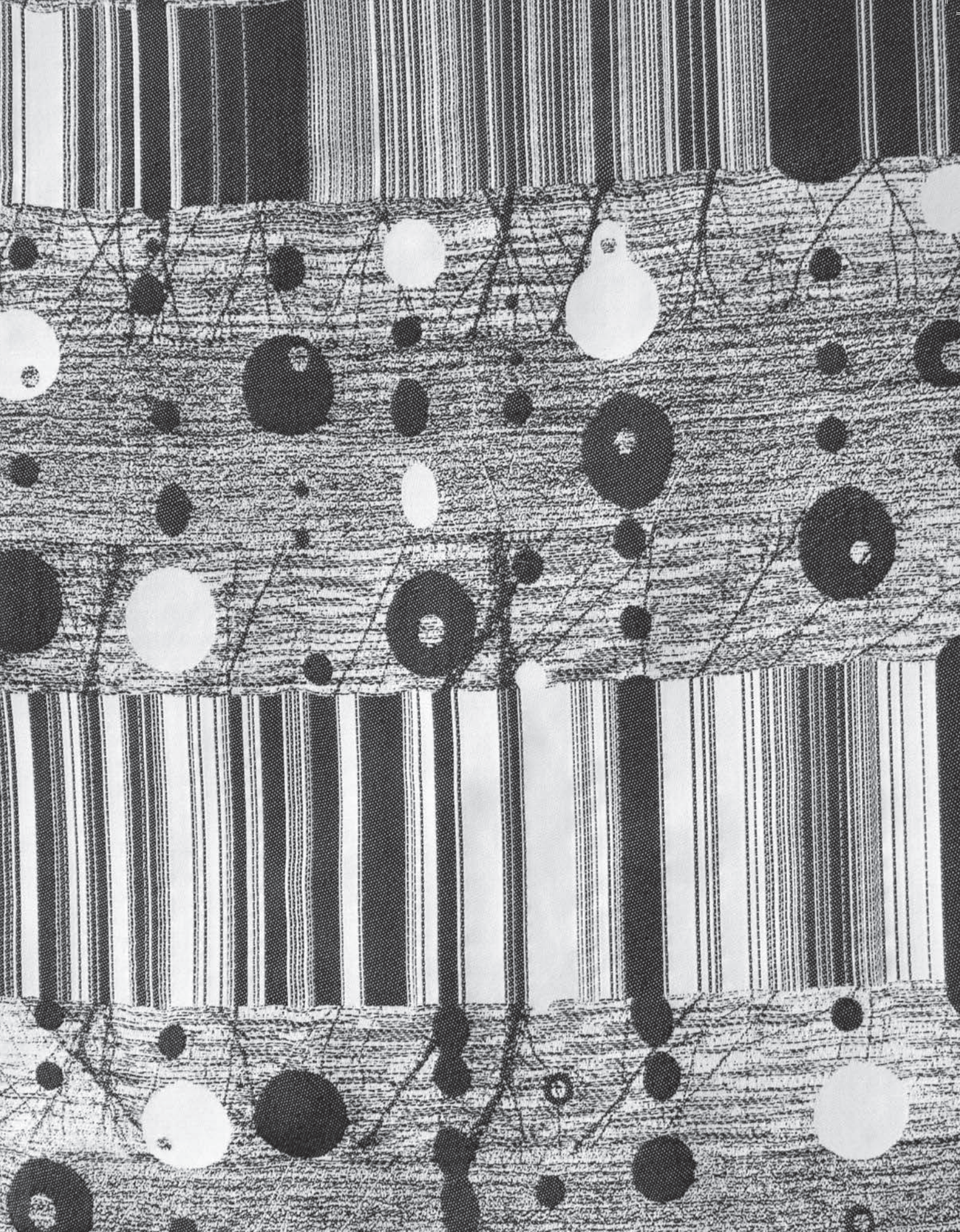
Snežniška 5, p.p. 312

SI-1000 Ljubljana

E-pošta: diana.gregor@ntf.uni-lj.si

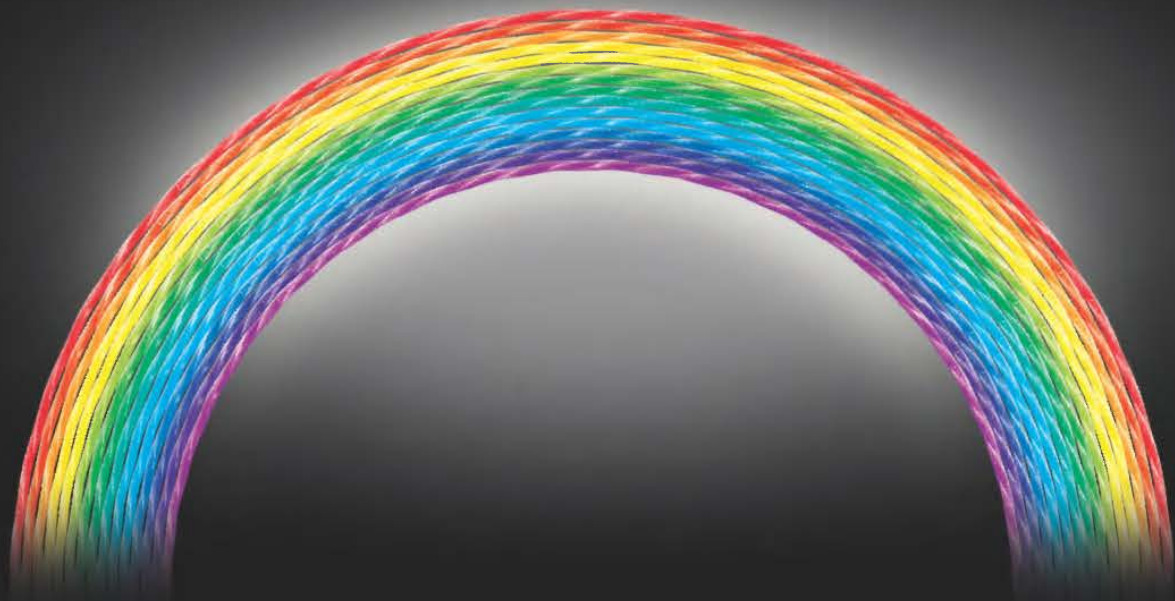
Spletni naslov: <http://www.ntf.uni-lj.si/ot/>





LAVRENTIO DONATO
PRAETORV̄. PRAEFECTORV̄ OPT̄.
SERENISSIMIS ATAVIS
AEQVANDO NEPOTI
QVI GENTILITVS ROSIS
IVSTINOPOLIT. PALLADI
CORONAM FELICITATIS
INTEXVIT
SPINIS EXERMIBVS
POPVLORVM PRAESIDIO
SEPEM CIRCVMDEDIT
NOVVM VER LITERARVM
VIRTVTISQ SEMINARIVM
IN SPEM FERE MATVRAM
PRAETORIA
HANC CEDRO DIGNAM
ANIMIS ALTIVS IMPRESSAM
EFFIGIEM
VNIVERSA CIVITAS
D. D. D.
M · DC · LXXV

Večbarven.



OPAL – novi sistem
večplastnega prebiranja nitnih križev



www.staubli.com

Z novim prebiralnim strojem OPAL lahko sodejno nasujete 1:1 nitnih križev v osnovo do širine 230 cm. In to z neverjetno hitrostjo. Elektronsko nitno tipalo samodejno loči niti različnih barv celo v isti plasti in jih obdela v pravilnem zaporedju. Z OPALOM so vsi postopki za pripravo tkanja visokokakovostnih enobarvnih ali večbarvnih tkanin zanesljivejši, enostavnejši in hitrejši. Še danes zaprosite predstavnika Stäubli v vašem kraju za predstavitev novega stroja.

TEXTILE 
FROM YARN TO FABRIC

STÄUBLI

Oddelek za tekstilstvo

Univerza
v Ljubljani

Naravoslovnotehniška
fakulteta



VS Bolonjska visokošolska strokovna programa

- Grafična in medijska tehnika
- Proizvodnja tekstilij in oblačil

UN Bolonjski univerzitetni programi

- Grafične in interaktivne komunikacije
- Načrtovanje tekstilij in oblačil
- Oblikovanje tekstilij in oblačil



www.ot.ntf.uni-lj.si