

УДК 677.027.423+677.027.622

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО ВОЛОКНА
КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИМИ ПРЕПАРАТАМИ**

**MODIFICATION OF CELLULOSE FIBRES
BY COMPLEXING PREPARATION**

A.E. ТРЕТЬЯКОВА, B.B. САФОНОВ, У.В. СИТНИКОВА
A.E. TRETYAKOVA, V.V. SAFONOV, U.V. SITNIKOVA

(Московский государственный университет дизайна и технологии)
(Moscow State University of Design and Technology)
E-mail: svv@staff.msta.ac.ru

Работа посвящена изучению процессов модифицирования целлюлозного волокна под воздействием экологических, бесформальдегидных препаратов на основе поликарбоновых кислот с комплексобразующими свойствами.

Установлено, что происходит процесс "сшивки" соседних макромолекул целлюлозы с образованием трехмерной структуры. Это сопровождается повышенной прочностью целлюлозного волокна, что является преимуществом перед традиционной обработкой N-метилольными препаратами, снижающими механические показатели прочности волокна.

The work is devoted to the study of the processes of modifying cellulose fibers under the influence of eco-friendly, formaldehyde-free fiberglass blanket of drugs on the basis of polycarboxylic acids with complexing properties. It was established that the process of cross linking of adjacent macromolecules of cellulose with the formation of three-dimensional structures. This is accompanied by a high strength cellulose fibers, which is an advantage over traditional processing N-metrolinie drugs that reduce the mechanical strength of the fiber.

Ключевые слова: модифицирование целлюлозного волокна, поликарбоновые кислоты, "сшивка" соседних макромолекул, трехмерная структура.

Keywords: modification of cellulose fibers, a polycarboxylic acid, a binder adjacent macromolecules, the three-dimensional structure.

В настоящее время одной из основных проблем отделочного производства является использование веществ, которые ухудшают санитарно-гигиенические условия труда на предприятиях и не позволяют получать безопасную продукцию высокого качества. В результате – недостаточная экологичность самого отделочного производства, в том числе и с точки зрения качества готовой продукции. Особенно это выражается в процессах малосминаемой отделки хлопчатобумажных тканей, связанных с использованием формальдегидсодержащих препаратов.

Для малосминаемой отделки повсеместно применяются N-метилольные производные мочевины, меламина, циклических этилен- и пропиленмочевины, дигидроксиэтиленмочевины, триазона, урона, алкилкарбаматов и др. Помимо высокой вероятности выделения формальдегида происходит большая потеря прочности ткани в жестких условиях термообработки с целью полимеризации (поликонденсации) N-метилольных производных термоактивных смол.

Снижения сминаемости природного целлюлозного волокна можно достичь механическим путем с помощью смешивания с химическими волокнами, например, по-

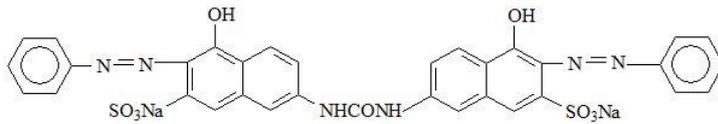
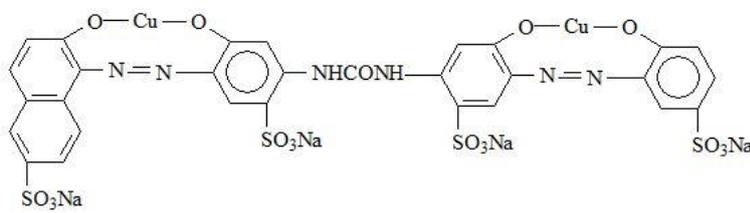
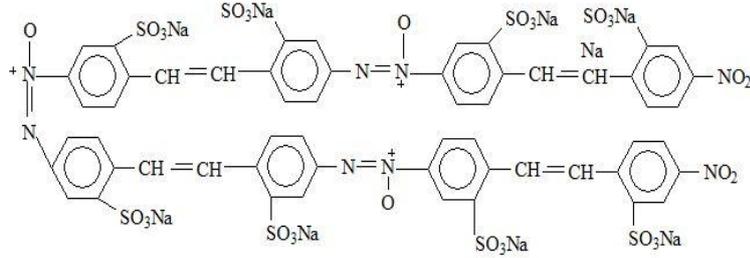
лиэфирным. Однако смесовой ассортимент уступает по гигиеническим показателям, что особенно важно для изделий из природных целлюлозных волокон. Поэтому осуществляется поиск химических препаратов, обеспечивающих устойчивость к смятию и максимально сохраняющие свойства волокнообразующего полимера природного происхождения, а также обеспечивающих относительную экологичность технологии [1], [2].

С этой точки зрения наибольшее внимание в качестве препаратов для малосминаемой отделки хлопчатобумажных тканей уделяется многоосновным карбоновым кислотам, обладающим комплексообразующими свойствами по отношению к волокну, в частности, к целлюлозе. Они не выделяют формальдегид, относительно дешевы и доступны. Предполагается, что малосминаемый эффект достигается за счет образования сложных эфирных "мостиков" между карбоксильной группой кислоты и гидроксильной группой целлюлозы, что приводит к созданию трехмерной сшитой упругой структуры, устойчивой к смятию [3], [4]. В свою очередь, изменение структуры волокна может влиять и на сорбционные, и фиксирующие свойства волокна [5], [6].

Определяющими моментами природы поликарбоновой кислоты при их выборе для проведения серий экспериментов является количество карбоксильных и гидроксильных групп: две -COOH группы у щавелевой кислоты, две -COOH и две -OH группы у виноградной кислоты, три -COOH и одна -OH у лимонной кислоты, четыре -COOH у ЭДТА.

Процесс малосминаемой отделки совмещался с одновременным крашением хлопчатобумажной ткани прямыми красителями. Выбраны красители (табл. 1) с различной молекулярной массой и соответственно с разным количеством азогрупп: прямой желтый К (1755,36 Да), прямой ярко-оранжевый и прямой красно-фиолетовый светопрочный 2КМ (757, 68 и 1067,79 Да соответственно).

Т а б л и ц а 1

Прямой краситель	Структурная формула
Ярко-оранжевый	
Красно-фиолетовый 2КМ светопрочный	
Желтый К	

В ходе проведения экспериментов оценивались такие параметры, как окрашиваемость с помощью функции Гуревича-Кубелки-Мунка, устойчивость к сминаемости по относительному суммарному углу раскрытия складки после снятия нагрузки, жесткость образца ткани консольным способом и разрывная нагрузка ткани.

Полученные концентрационные зависимости выстраивались в виде трендов – полиномиальных кривых второго порядка, представляющих собой среднеквадратичное отклонение от экспериментальных точек. Работа проиллюстрирована рисунками зависимостей наиболее характерных случаев проведенных экспериментов.

Оценка окрашиваемости показала, что введение поликарбоновой кислоты в кра-

сильную ванну прямого красителя способствует увеличению указанного показателя в 1,5...8 раз, в зависимости от строения красителя и свойств используемой поликарбоновой кислоты. Максимальная окрашиваемость наблюдалась в случае прямого желтого К при использовании лимонной (427%) и виноградной (372%) кислот. В процессе крашения прямым красно-фиолетовым светопрочным 2КМ интенсивность окраски поднималась в пределах 40...78%, а при крашении прямым ярко-оранжевым красителем (рис. 1 – влияние поликарбоновых кислот на окрашиваемость хлопчатобумажной ткани прямым ярко-оранжевым, где 1 – щавелевая кислота; 2 – виноградная кислота; 3 – лимонная кислота; 4 – ЭДТА) показатель окрашиваемости достиг пределов 112% при ис-

пользовании лимонной кислоты и 159% – в присутствии ЭДТА.

В области всех используемых концентраций комплексообразующих соединений малосминаемый эффект является положительным: в случае прямого желтого К устойчивость к смятию увеличилась с 5 до 85%, прямого красно-фиолетового свето-

прочного 2КМ – с 2 до 28%, прямого ярко-оранжевого от 10 до 45% (рис. 2 – влияние строения (молекулярной массы) прямых красителей на относительный суммарный угол раскрытия складки хлопчатобумажной ткани: 1 – щавелевая кислота; 2 – виноградная кислота; 3 – лимонная кислота; 4 – ЭДТА).

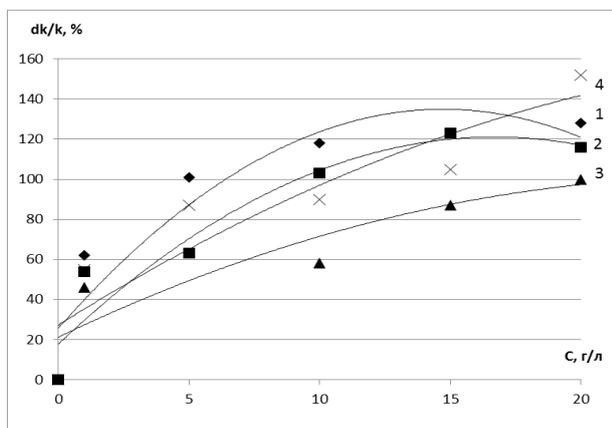


Рис.1

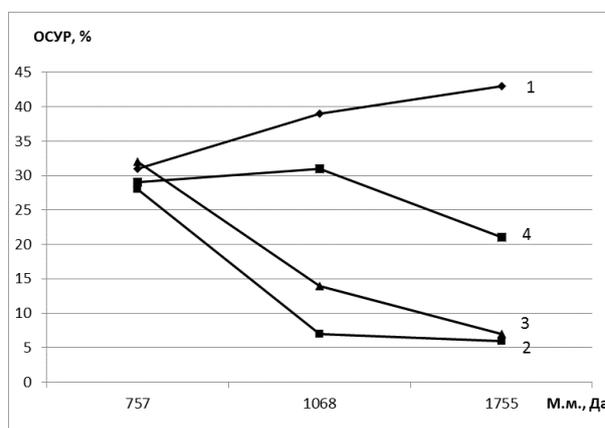


Рис. 2

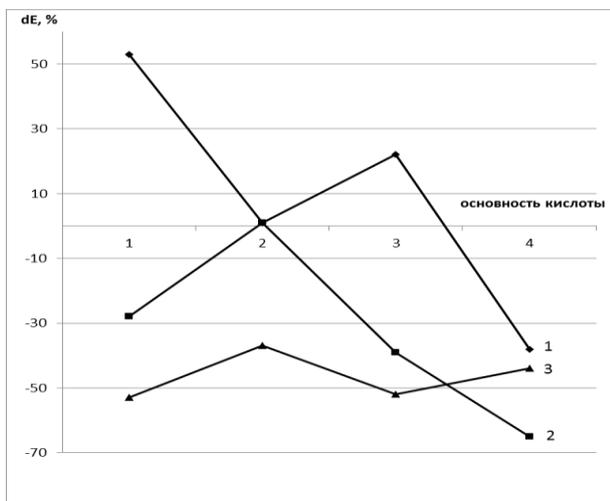


Рис.3

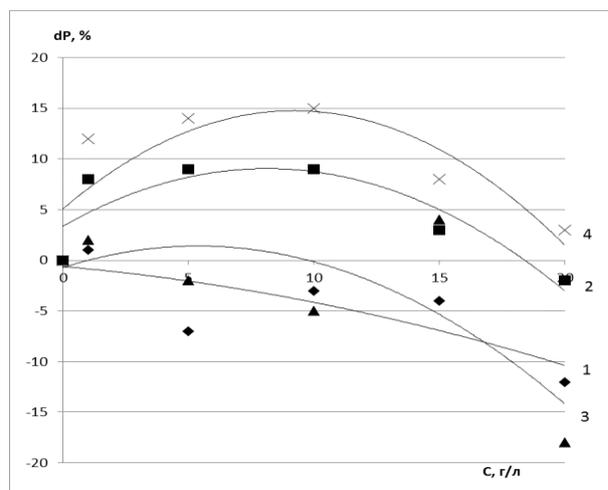


Рис. 4

Обычно в процессе малосминаемой отделки ткань приобретает повышенную жесткость, то есть гриф, и в связи с этим проведена оценка показателя жесткости образцов, который сравнивали с эталоном – образцом, окрашенным по стандартной методике. Оценка тактильных результатов показала, что происходит изменение грифа хлопчатобумажной ткани в зависимости от используемого препарата и красителя,

например, при крашении прямым желтым К жесткость уменьшилась на 60%, а в случае прямого красно-фиолетового светопрочного 2КМ, напротив, увеличилась на 60%. При крашении прямым ярко-оранжевым жесткость повышается на 60% в случае лимонной и виноградной кислот и уменьшается на 50% в присутствии щавелевой и ЭДТА (рис. 3 – влияние строения (основности) поликарбоновых кислот на

показатель жесткости хлопчатобумажной ткани, окрашенной прямыми красителями: 1 – прямой красно-фиолетовый светопрочный 2КМ; 2 – прямой желтый К; 3 – прямой ярко-оранжевый). Таким образом, можно отметить, что в зависимости от природы используемых добавок можно получить разный по наполненности гриф, что расширяет ассортимент выпускаемых тканей.

Изменение грифа хлопчатобумажных тканей, вследствие приобретения малосминаемости, влечет за собой, как правило, снижение механической прочности. В соответствии с этим поставлена задача – определить влияние поликарбоновых кислот на механическую прочность образцов хлопчатобумажной ткани, окрашенной прямыми красителями, которую оценивали по относительной разрывной нагрузке.

На рис. 4 показано влияние поликарбоновых кислот на механическую прочность хлопчатобумажной ткани, окрашенной прямым желтым К, где 1 – щавелевая кислота, 2 – виноградная кислота, 3 – лимонная кислота, 4 – 7ДГА.

Положительный эффект на механическую прочность в пределах 5...15% окрашенных хлопчатобумажных образцов наблюдался при крашении прямым желтым К и в области средних концентраций в случае прямого красно-фиолетового светопрочного 2КМ. В то же время в процессах крашения прямым ярко-оранжевым применение всех поликарбоновых кислот оказало негативный эффект до -20...-30%.

Таким образом, анализ природы используемых поликарбоновых кислот и строения прямых красителей показал, что в совмещенном процессе крашения и малосминаемой отделки можно способствовать увеличению параметров накрашиваемости на 50...430%, повышению устойчивости к смятию хлопчатобумажной ткани на 10...40% с одновременным изменением или варьированием грифа в сторону эластичности и наполненности. При определенном содержании добавок также можно достичь увеличения прочности ткани на 10...14%, при этом необходимо учитывать природу красителя. Оптимальным краси-

телем можно считать краситель с достаточно высокой молекулярной массой и большим числом функциональных групп на примере прямого желтого К. Можно предположить, что "объемная" молекула красителя более активно участвует в процессе комплексообразования с функциональными группами целлюлозного волокна, с одной стороны, и с используемыми поликарбоновыми кислотами с образованием возможной сложной эфирной связи – с другой стороны.

Основное предположение действия поликарбоновых кислот на состояние целлюлозного волокна связано с тем, что происходит этерификация целлюлозы с образованием межмолекулярных эфирных связей. Это влечет за собой создание по аналогии со строением кератина шерсти трехмерной пространственной решетки, упругой по отношению к механическим нагрузкам. Помимо образования новых эфирных групп известно, что целлюлоза подвергается модификации и в ходе предыдущих операций: подготовка, беление, в результате которых появляются такие функциональные группы, как карбоксильные, альдегидные, содержание которых представлялось целесообразным установить. Для нахождения содержания карбоксильных групп выбран метод, основанный на обменной реакции карбоксильных групп целлюлозы с ацетатом кальция и последующем титровании выделившейся уксусной кислоты. Число альдегидных групп определялось путем титрования образцов раствором гипосульфита натрия в присутствии крахмала для расчета йодного числа [7].

В табл. 2 представлено содержание функциональных групп на хлопчатобумажной основе.

Видим, что в процессе крашения происходит последующая модификация целлюлозы, связанная с увеличением числа альдегидных групп в незначительной степени, а карбоксильных групп – в 2,2...2,6 раза по сравнению с подготовленной отбеленной целлюлозой.

Таблица 2

Хлопчатобумажная ткань	Содержание альдегидных групп, %	Содержание карбоксильных групп, %
Отбеленная	1,24	0,89
Окрашенная ярко-оранжевым	1,12	2,10
Окрашенная красно-фиолетовым светопрочным 2KM	1,47	1,97
Окрашенная прямым желтым К	1,022	2,35

В табл. 3 показано влияние поликарбоновых кислот на изменение функциональ-

ных групп хлопчатобумажной целлюлозы, окрашенной прямыми красителями.

Таблица 3

Система краситель – поликарбоновая кислота	Изменение содержания функциональных групп, %	
	альдегидные группы	карбоксильные группы
Прямой ярко-оранжевый		
Щавелевая кислота	-27	202
Виноградная кислота	-37	201
Лимонная кислота	-48	154
ЭДТА	-59	143
Прямой красно-фиолетовый светопрочный 2KM		
Щавелевая кислота	-34	132
Виноградная кислота	-42	93
Лимонная кислота	-53	154
ЭДТА	-41	108
Прямой желтый К		
Щавелевая кислота	-67	123
Виноградная кислота	-59	112
Лимонная кислота	-12	168
ЭДТА	-56	156

Введение поликарбоновых кислот в красильную ванну значительно снижает содержание альдегидных групп и способствует увеличению числа карбоксильных групп. Очевидно, что предполагаемый процесс "сшивки" сопровождается образованием эфирных мостиков, согласно строению поликарбоновых кислот, содержащих в конечном итоге карбоксильные остатки, а не альдегидные, то есть часть карбоксильных групп этих кислот остается свободной. Кроме того, можно отметить, что гидроксильные группы поликарбоновых кислот в своем большинстве не претерпевают никаких модификаций, например, до альдегидной группы [7].

Основным показателем устойчивости получаемой окраски к условиям эксплуатации является определение устойчивости к стиркам. Проведенные испытания показали, что введение поликарбоновых кислот в красильную ванну в большинстве случа-

ев сопровождается повышением устойчивости окраски к стирке на 1...2 балла.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что добавки поликарбоновых кислот способствуют модификации целлюлозных волокон за счет образования сложноэфирных "мостиков" и могут быть эффективной альтернативой использования неэкологичных N-метилольных предконденсатов термореактивных смол для малосминаемой отделки.

2. Установлены оптимальные режимы технологии модификации хлопчатобумажных тканей многоосновными карбоновыми кислотами. Изучено влияние природы кислоты, ее основности и размеров молекулы на показатели модификации целлюлозного волокна.

3. Показано, что добавки поликарбоновых кислот не только обеспечивают малосминаемость хлопчатобумажных тканей

В ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ, но и существенно повышают интенсивность окраски.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шубина Е.В., Никифоров А.Л., Мельников Б.Н. Новая технология малосминаемой отделки текстильных материалов // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2003. №1. С. 73...76.
2. Шубина В.В., Павутницкий В.В. Применение пены при малосминаемой отделке тканей многоосновными карбоновыми кислотами // Текстильная промышленность. – 2007, №8. С. 30...34.
3. Gillingham E.L., Lewis D.M. // Textile Res. J. – 69(12), 1999, P. 949...955.
4. Патент №2294415. Способ совмещенного крашения х/б тканей с малосминаемой бесформальдегидной отделкой // Сафонов В.В., Третьякова А.Е., Авдеев А.В. Зарегистрирован 27.02.2007.
5. Safonov V.V., Tretyakova A.E. Combined dyeing technology for formaldehyde-free and low-shrinkable finishing of linen and silk fabrics//Textile Industry Technology. – №7(336) 2011. P.92...95.
6. Третьякова А.Е., Сафонов В.В., Молчанова Е.В. Синергетический эффект в процессах малосминаемой отделки льна в присутствии поликарбоновых кислот // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2013, №5. С. 56...60.
7. Сафонов В.В. Облагораживание текстильных материалов. – М.: Легпромбытиздат, 1991.

REFERENCES

1. Shubina E.V., Nikiforov A.L., Mel'nikov B.N. Novaja tehnologija malosminaemoj otdelki tekstil'nyh materialov // Izv. vuzov. Tehnologija tekstil'noj promyshlennosti. – 2003. №1. S. 73...76.
2. Shubina V.V., Pavutnickij V.V. Primenenie peny pri malosminaemoj otdelke tkanej mnogoosnovnymi karbonovymi kislotami // Tekstil'naja promyshlennost'. – 2007, №8. S. 30...34.
3. Gillingham E.L., Lewis D.M. // Textile Res. J. – 69(12), 1999, P. 949...955.
4. Patent №2294415. Sposob sovmeshhennogo krasheniya h/b tkanej s malosminaemoj besformal'degidnoj otdelkoj // Safonov V.V., Tretyakova A.E., Avdeev A.V. Zaregistrovan 27.02.2007.
5. Safonov V.V., Tretyakova A.E. Combined dyeing technology for formaldehyde-free and low-shrinkable finishing of linen and silk fabrics//Textile Industry Technology. – №7(336) 2011. P.92...95.
6. Tretyakova A.E., Safonov V.V., Molchanova E.V. Sinergeticheskij jeffekt v processah malosminaemoj otdelki l'na v prisutstvii polikarbonovyh kislot // Izv. vuzov. Tehnologija tekstil'noj promyshlennosti. – 2013, №5. S. 56...60.
7. Safonov V.V. Oblagorazhivanie tekstil'nyh materialov. – M.: Legprombytizdat, 1991.

Рекомендована кафедрой химической технологии волокнистых материалов. Поступила 02.09.15.