

**СИНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ
В ПРОЦЕССАХ МАЛОСМИНАЕМОЙ ОТДЕЛКИ ЛЬНА
В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ**

**SYNERGY EFFECT IN THE PROCESSES
OF FLAX UNCRUMPLE TREATMENT
WITH POLYCARBOXYLIC ACIDS**

A.E. ТРЕТЬЯКОВА, В.В. САФОНОВ, Е.В.МОЛЧАНОВА
A.E. TRETYAKOVA, V.V. SAFONOV, E.V. MOLCHANOVA

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

В работе рассматривается проблема придания относительной устойчивости к смятию текстильных изделий из льна, волокна, обладающего уникальными гигиеническими свойствами, но быстро теряющему привлекательный вид из-за неспособности долго держать форму готового изделия. Особенность разработанной технологии заключается в отсутствии выделяющегося формальдегида и возможности совмещения с процессом крашения, что позволяет снизить не только расходы на химические материалы, но и на энерго- и трудозатраты.

The paper deals with the problem of giving relative stability to wrinkling of textile products from flax which is the fiber having unique hygienic properties but which loses quickly attractiveness because it can not keep shape of a ready-made garment for a long time. Advantage of the given technology is in the lack of exuded formaldehyde and in the possibility of combining with the process of dyeing, which reduces not only the costs for chemicals, but also for energy and labor costs.

Ключевые слова: лен, малосминаемая отделка, поликарбонные кислоты, катализаторы, прямые красители.

Keywords: flax, uncrumple finish, polycarboxylic acids, catalysts, direct dyes.

Лен – источник уникальных свойств и качества, обладает высокой гигиеничностью, гигроскопичностью, привлекательными внешними данными. Из льна изготавливается огромное по ассортименту количество текстильных изделий, отвечающих модным тенденциям многих сезонов [1], [2].

Наряду с ценными свойствами льна имеется и основной недостаток – изделия из льна подвержены смятию. Эту проблему решают различными путями:

– изготавливают смесовые ткани, в состав которых включают полиэфирные нити, устойчивые к смятию. Такой путь мо-

жет привести к тому, что ткани изо льна частично теряют свои ценные качества;

– аппретирование составами на основе предконденсатов терморезистивных смол, но в этом случае страдает экологическая обстановка окружающей среды, поскольку выделяется формальдегид;

– аппретирование кремнийсодержащими латексами, с помощью которых можно придать еще и дополнительные свойства, такие как гидрофобность. Но такой способ является дорогостоящим.

В настоящей работе предлагается совместить два процесса – крашение и заключительную малосминаемую отделку льна при помощи использования органических поликарбоновых кислот [3]. Обзор литературы и проводимые эксперименты выявили, что введение в красильную ванну поликарбоновых кислот способствует повышению таких показателей, как окрашиваемость и малосминаемость, изменение грифа ткани и ее прочностных характеристик [4...8].

На основании анализа литературных данных и проведенных экспериментов предполагается, что поликарбоновые кислоты "сшивают" путем этерификации линейные макромолекулы целлюлозы эфирных мостиков в структуре целлюлозы. Тем самым линейная структура полимера приближается к упругому трехмерному состоянию, схожему с белковыми волокнами, например, кератин шерсти.

Преимущество ряда поликарбоновых кислот – это доступность, дешевизна и экологическая безопасность, так как в отличие от традиционных N-метилольных соединений не выделяется токсичный формальдегид.

В работе использовались двухосновные кислоты: янтарная и адипиновая, кроме того, для сравнения результатов экспериментов взята непредельная двухосновная малеиновая кислота. Эти кислоты и их производные традиционно используют в синтезе различных полимеров, в том числе волокнообразующих – полиамида (адипиновая кислота), полиэфира (малеиновый ангидрид).

Крашение льняной ткани осуществлялось прямыми красителями. Исходя из этого соображения, можно изучить влияние поликарбоновых кислот на прочность получаемой окраски этих красителей, неустойчивых, в первую очередь, к стиркам.

Для того чтобы произошла реакция межмолекулярного взаимодействия между кислотами и целлюлозой, взят ряд различных катализаторов – минеральных солей: NaH_2PO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и MgCl_2 . Действие катализаторов, связано с тем, что процесс "сшивки" или этерификации целлюлозы происходит через промежуточное образование линейного или циклического ангидрида путем реакции присоединения, далее катализатор высвобождается в исходное состояние, а на целлюлозе образуется эфирный мостик.

Исследования проводили по четырем критериям: определение характера влияния исследуемых систем поликарбоновые кислоты – катализатор на параметры окрашиваемости, на устойчивость к смятию, жесткость текстильного материала и определение физико-механической прочности льняной ткани.

Кривые зависимостей исследуемых параметров от влияния исследуемых добавок выстраивались на основании трендов, представляющих собой среднее квадратичное отклонение от экспериментальных точек с достоверностью аппроксимации не менее 0,5.

Окрашиваемость оценивалась с помощью коэффициента Гуревича-Кубелки-Мунка относительно эталона, окрашенного образца без исследуемых добавок.

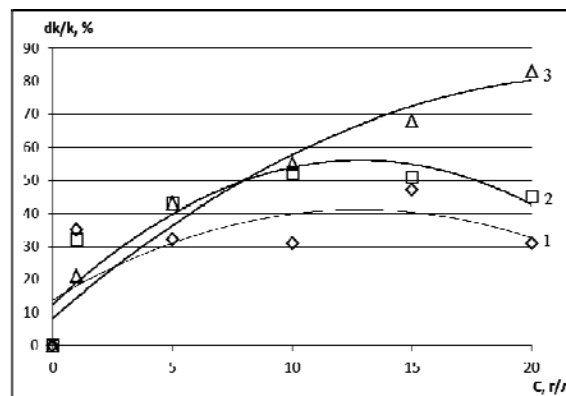


Рис. 1

Первая серия эксперимента посвящена изучению влияния отдельных поликарбонновых кислот на интенсивность окраски (рис. 1 – влияние янтарной кислоты на крашиваемость льна прямым синим светопрочным: 1 – NaH_2PO_4 , 2 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 3 – MgCl_2). Видно, что введение янтарной кислоты приводит к повышению крашиваемости до 85%; в случае адипиновой кислоты в крашении прямым синим светопрочным крашиваемость повышается до 60%; при использовании малеиновой кислоты интенсивность окраски возрастает до 70%. В случае другого красителя, прямого желтого светопрочного К можно выделить ряд эффективности действия кислот: адипиновая кислота (80...140%) > малеиновая кислота (140%) > янтарная кислота (90...160%).

На основании проведенных серий крашения прямыми красителями выявлен ряд эффективности влияния катализаторов, которая уменьшается в следующем порядке $\text{MgCl}_2 > (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 > \text{NaH}_2\text{PO}_4$.

Во второй серии крашения использовали смесь кислот, так как поставлен вопрос о возможности присутствия синергического эффекта. В качестве катализаторов взяты наиболее эффективные соли NaH_2PO_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

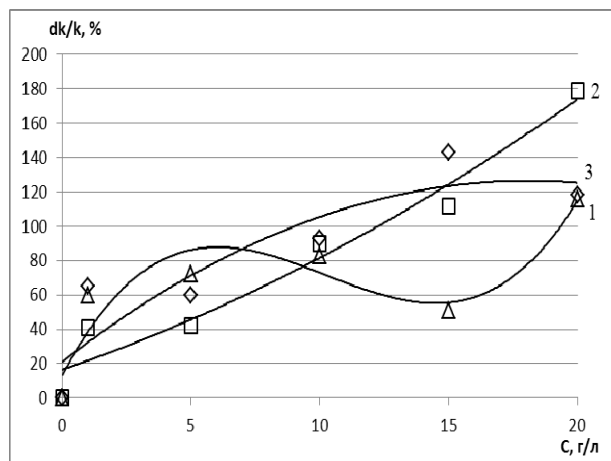


Рис. 2

Как показано на рис. 2 (влияние системы "две кислоты – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ " на крашиваемость льна прямым желтым светопрочным К: 1 – янтарная кислота, адипиновая кислота, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 2 – малеиновая

кислота, адипиновая кислота, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 3 – янтарная кислота, малеиновая кислота, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), крашиваемость увеличивается до 100...180%, что превышает действие каждой кислоты в отдельности. В данном случае можно предположить появление синергизма совместного влияния смесей кислот.

Малосминаемые свойства льняной ткани оценивались по относительной характеристике (ОСУР – относительный суммарный угол раскрытия складки, рассчитанный из соотношения суммарных углов раскрытия складки образца и эталона), которая позволяет оценить способность ткани восстановить форму после снятия нагрузки относительно эталона.

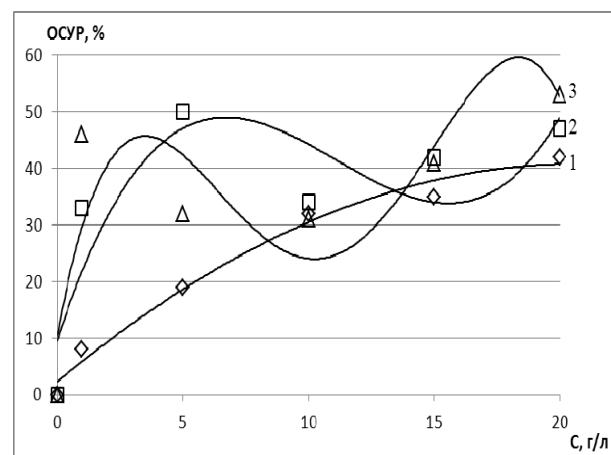


Рис. 3

Из рис. 3 (влияние янтарной кислоты на малосминаемые свойства льна, окрашенного прямым синим светопрочным: 1 – NaH_2PO_4 , 2 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 3 – MgCl_2) видно, что введение системы янтарная кислота – катализатор способствует повышению устойчивости к смятию до 45...57%, при этом во всех случаях прослеживается возрастающий характер кривых. При введении других кислот – адипиновой и малеиновой – увеличение малосминаемости составляет 15...55%. Следует отметить, что наиболее эффективно внесение в красильную ванну систем адипиновая кислота – NaH_2PO_4 или $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и малеиновая кислота – NaH_2PO_4 или MgCl_2 .

В процессе крашения льна прямым желтым светопрочным К можно опреде-

лить, что введение янтарной кислоты увеличивает показатель малосминаемости на 30...50%, введение адипиновой кислоты – на 35%, а малеиновая кислота является наиболее эффективной, так как позволяет повысить устойчивость к смятию до 60%.

Анализ влияния смесей кислот также показал синергизм влияния систем кислота – кислота – катализатор, то есть показатель ОСУР несколько возрос, но в меньшей степени, чем при оценке окрашиваемости.

Как следствие, повышение малосминаемости влечет за собой изменение грифа текстильных материалов, как правило, в сторону увеличения жесткости.

В данной работе жесткость EI ($\text{мкН}\cdot\text{см}^2$), как и все анализируемые показатели, также оценивалась относительно эталонного образца.

При использовании янтарной кислоты максимальная жесткость достигается в присутствии $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 80%, а минимальная – при наличии MgCl_2 – 20%. Адипиновая кислота "усредняет" действие катализаторов относительно параметра жесткости, достигается увеличение жесткости на 60%. Катализаторы, участвующие в сшивке малеиновой кислоты, напротив, позволяют увеличивать гриф ткани по-разному: MgCl_2 – на 70%, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – на 40% и NaH_2PO_4 – на 25%.

Анализ жесткости образцов, окрашенных прямыми красителями, показал варьирование показателя в зависимости от природы кислоты и катализатора, то есть можно получить при различном концентрационном соотношении разнонаправленный гриф.

Целлюлозные материалы, в том числе и льняные ткани, подвергаются в процессе обработки ряду агрессивных факторов, которые могут снизить прочность волокна: кислая среда, высокая температура обработки, кроме того, повышенная жесткость текстильного материала влечет за собой, как правило, его хрупкость.

В связи с этим проведено исследование окрашенных льняных тканей в присутствии систем поликарбонатовая кислота – ка-

тализатор с точки зрения механической прочности с позиции разрывной нагрузки.

Анализ экспериментов показал, что в случае образцов, окрашенных прямыми красителями в присутствии поликарбонатовых кислот, происходит увеличение разрывной нагрузки на 100...185%, как представлено на рис. 4 – влияние малеиновой кислоты на разрывную нагрузку льняной ткани, окрашенной прямым желтым светопрочным К: 1 – NaH_2PO_4 , 2 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 3 – MgCl_2 . Этот вывод представляется принципиальным, так как при малосминаемой отделке традиционными N-метилгольными соединениями наблюдается значительная потеря прочности (до 50%).

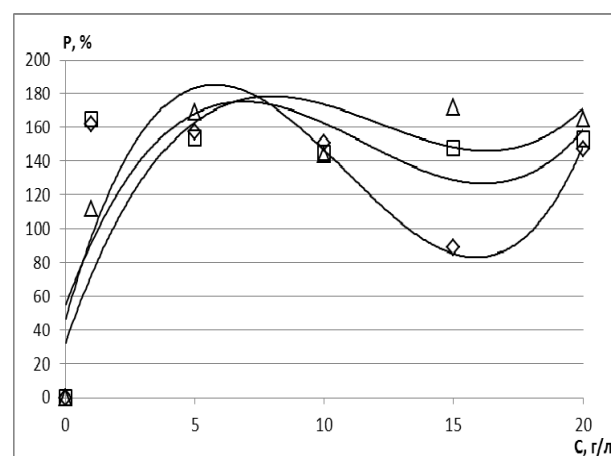


Рис. 4

Если сравнивать действие системы, состоящей из двух кислот, с действием одной кислоты, то следует заметить, что прочность льняного волокна к разрывной нагрузке растет еще на 10...15%.

В целом следует отметить, что роль природы катализаторов в отношении механической прочности волокна не имеет большого значения.

Увеличение механической прочности льняного волокна может подтвердить выдвинутую гипотезу о "сшивке" линейных макромолекул поликарбонатовыми кислотами. Получаемая трехмерная надмолекулярная структура придает волокну дополнительную упругость, которая обеспечивает относительную устойчивость к смятию, сопровождается повышением механической прочности волокна.

Испытание полученной окраски льняной ткани прямыми красителями к стиркам показало повышение устойчивости на 1...2 балла.

ВЫВОДЫ

1. Внесение комплексообразующих препаратов на основе поликарбоновых кислот насыщенного и ненасыщенного ряда совместно с катализаторами сшивки позволяет повысить интенсивность окраски с одновременным увеличением как устойчивости к смятию льна, так и упрочнения волокна и окраски.

2. Модифицирование целлюлозы льна путем этерификации поликарбоновыми кислотами позволило повысить колористические и прочностные параметры получаемой окраски и волокна, что указывает на изменение структурного состояния волокна. Следует отметить, что конечный итог зависит от строения красителя и природы поликарбоновых кислот в совокупности с катализаторами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фридлянд Г.И. Отделка льняных тканей. – М., 1982.
2. Фридлянд Г.И. Справочник по химической технологии обрабатываемой льняной ткани. – М., 1983.
3. Кричевский Г.Е., Корчагин М.В., Сенахов А.В. Химическая технология текстильных материалов. – М.: Легпромбытиздат, 1985.
4. Одинцова О., Кротова М., Муравьев И., Титова Е., Мельников Б. Инновационная технология колорирования целлюлозных тканей и трикотажа // Ивановский государственный химико-технологический университет. В мире оборудования. – 2008, №2. С. 24.
5. Trask-Morrell B. J., Kottes Andrews B.A. // Textile Res. J. – 67(11), 1997, p. 846...853.
6. Gillingham E. L., Lewis D. M.//Textile Res. J. – 69(12), 1999, p. 949..955.
7. Пат. №2294415 Российская Федерация. Способ совмещенного крашения х/б тканей с мало-сминаемой безформальдегидной отделкой. Сафонов В.В., Третьякова А.Е., Авдеев А.В. Зарегистрирован 27.02.2007.
8. Safonov V.V., Tretyakova A.E. Combined dyeing technology for formaldehydefree and low-shrinkable finishing of linen and silk fabrics//Textile Industry Technology. – №7(336) 2011,p.92...95

Рекомендована кафедрой химической технологии волокнистых материалов. Поступила 19.03.13.