

## ВЛИЯНИЕ ИНТЕНСИВНЫХ МЕХАНИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХИТОЗАНОВЫХ АППРЕТОВ

Н.А. КОРНИЛОВА, И.М. ЛИПАТОВА

(Институт химии растворов РАН, г. Иваново)

E-mail: adm@ise-ras.ru

*Методом ИК-спектроскопии доказано, что повышение степени фиксации на ткани хитозана после предварительной механической активации раствора обусловлено увеличением его реакционной способности в отношении химических реакций, ответственных за потерю растворимости полимера.*

*By the infrared spectroscopy method it is proved that the decrease of fixation amount on the chitosan fabrics after the prior mechanical solution activation is caused by the increase of its reactionary ability in respect of chemical reactions, responsible for the polymer dissolubility loss.*

**Ключевые слова:** хитозан, аппрет, предварительная механическая активация, динамическая вязкость, промывка, поверхностное натяжение.

Хитозан – один из наиболее распространенных природных полисахаридов с волокно- и пленкообразующими свойствами. Он обладает комплексом весьма ценных в практическом отношении свойств, таких как гидрофильность, растворимость в слабокислых водных средах, хорошая пленкообразующая способность, биосовместимость, нетоксичность, биodeградируемость, высокое сродство к натуральным волокнам. Эти свойства обуславливают все возрастающий интерес исследователей, работающих в области текстильной химии, к хитозану как к перспективному отделочному материалу.

Поисковые работы по получению несмываемых хитозановых аппретов для целлюлозных тканей проводились у нас в стране еще в сороковые годы прошлого столетия [1]. За последние десятилетия активно развивающиеся исследования во всем мире позволили выявить ряд новых уникальных свойств хитозана, которые существенно повышают ценность хитозана в качестве препарата, благоприятно действующего на кожу человека и придающего текстильным изделиям новые гигиениче-

ские и даже лечебные свойства. Благодаря своей биологической активности хитозан придает текстильным материалам фунгицидные, бактерио-статические, противоаллергенные свойства, повышает долговечность изделий [2]. Технологические свойства растворов хитозана, предназначенных для использования в качестве аппрета, в значительной мере определяются их структурой. Одним из способов целенаправленного изменения структурно чувствительных свойств растворов полимеров, а также эффективным способом получения высокоомогенных композиций на их основе является гидроакустическое воздействие, реализуемое в роторно-импульсных аппаратах.

Целью настоящей работы явилось исследование влияния условий предварительной механической активации растворов хитозана в роторно-импульсном аппарате на технологические показатели аппретирования ими хлопчатобумажной ткани.

В работе использовали образцы хитозана отечественного производства (ЗАО "Биопрогресс", г. Щелково) с  $M = 4,7 \cdot 10^5$

(ХЗ-470),  $1,2 \cdot 10^5$  (ХЗ-120). Степень деацетилирования (СД) использованных хитозанов составляла 0,79 и 0,81 соответственно. Навески хитозанов растворяли в водных растворах 2%-ной уксусной кислоты при перемешивании в течение 20 часов.

Механическую активацию растворов хитозана осуществляли в лабораторном роторно-импульсном аппарате (РИА) в режиме рецикла. Термостатируемая рабочая камера аппарата образована ротором и статором, цилиндрические кольца которых имеют прямоугольные каналы. Средний зазор между вращающимися и неподвижными элементами рабочей камеры 0,3 мм. Продолжительность механической обработки ( $\tau_{обр}$ ) варьировали в диапазоне 4...20 с. Интенсивность механической обработки растворов, которая характеризуется скоростью вращения ротора аппарата ( $n$ ), варьировали в интервале  $2500 \div 5000$  об·мин<sup>-1</sup>, чему соответствует диапазон градиентов скоростей сдвига от  $8,7 \cdot 10^4$  до  $17,4 \cdot 10^4$  с<sup>-1</sup>.

Снятие ИК-спектров продуктов реакции осуществляли на спектрометре Avatar 360 FT-IR ESP в диапазоне волновых чисел  $4000 \div 500$  см<sup>-1</sup>.

Определение динамической вязкости растворов хитозана проводили на ротационном вискозиметре "Реотест 2" с рабочим узлом "цилиндр в цилиндре" при  $25 \pm 0,5$  °С в диапазоне скоростей сдвига  $0,2 \dots 1,3 \cdot 10^3$  с<sup>-1</sup>.

Поверхностное натяжение растворов хитозана на границе с воздухом измеряли с помощью прибора Ребиндера [3]. Метод измерения основан на замере разряжения, при котором наступает проскок пузырька воздуха через термостатируемую измеряемую жидкость. Соотношение диаметра ка-

пилляра и стеклянной трубки составляет 0,12.

Общее количество нанесенного (П) на ткань полимера определяли весовым методом. Расчет вели по формуле:

$$П = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100\% ,$$

где  $m_1$  – масса чистого образца ткани, г;  $m_2$  – масса ткани с нанесенным на нее хитозаном, г.

Степень фиксации (СФ) хитозана на ткани определяли весовым методом. Для расчета использовали формулу:

$$СФ = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100\% ,$$

где  $m_1$  – масса чистого образца ткани, г;  $m_2$  – масса ткани с нанесенным на нее хитозаном, г;  $m_3$  – масса сухой ткани после промывки, г.

Промывку аппретированных образцов ткани осуществляли в воде (гидромодуль по отношению к ткани 28000), так как щелочные агенты, традиционно используемые при технологических промывках, вызывают потерю растворимости хитозана. Условия промывки ткани с нанесенным хитозаном определяли экспериментально, путем определения времени, необходимого для полного растворения в воде тонкой хитозановой пленки. Метод позволяет определить хитозан, не связанный с тканью.

Операции по нанесению раствора хитозана на хлопчатобумажную ткань представлены на схеме 1:

Схема 1



На первом этапе было изучено влияние механической активации на количество

наносимого на ткань хитозана. Ранее нами было установлено, что механическая акти-

вация растворов полисахаридов может вызывать обратимое увеличение их поверхностного натяжения [4]. На рис. 1 представлены зависимости поверхностного натяжения ( $\delta$ ) 1,5%-ного раствора хитозана (1) и количества нанесенного на ткань полимера (3) от продолжительности ( $\tau$ ) постактивационного периода для образца ХЗ-470 ( $\tau_{\text{обр}} = 4$  с;  $n = 5000$  об·мин<sup>-1</sup>).

Пунктиром показано значение поверхностного натяжения для неактивированного раствора (2). Наблюдаемый эффект постсдвигового возрастания поверхностного натяжения растворов, по-видимому, объясняется тем, что при наложении сдвиговых нагрузок происходит изменение конформации макромолекул, их вытягивание в направлении действия касательных напряжений. После прекращения действия сдвиговых нагрузок система стремится вернуться в равновесное состояние, однако некоторая напряженность структуры сохраняется за счет фиксации вынужденных деформаций в момент обработки. В процессе обработки напряженное деформированное состояние макромолекул может быть зафиксировано образованием сетки межмолекулярных зацеплений и ассоциативными контактами.

В связи с тем, что поверхностное натяжение раствора влияет на степень его пенетрации в межволоконные каналы ткани, было исследовано влияние времени выдерживания раствора после активации на количество наносимого на ткань полимера. Как видим из полученных экспериментальных данных представленных на рис. 1 (на рис. 1 – зависимости поверхностного натяжения ( $\delta$ ) 1,5%-ного раствора хитозана (кривая 1) и количества нанесенного на ткань хитозана (3) от продолжительности ( $\tau$ ) постактивационного периода для образца ХЗ-470. Пунктиром показано значение поверхностного натяжения для неактивиро-

ванного раствора (2) ( $\tau_{\text{обр}} = 4$  с,  $n = 5000$  об/мин<sup>-1</sup>), сухой привес аппретированной ткани (кривая 3) увеличивается с увеличением времени выдерживания раствора после активации, изменяясь антибатно соответствующей зависимости для поверхностного натяжения. Для образца ХЗ-120 не было обнаружено влияния продолжительности постактивационного периода на количество наносимого на ткань полимера.

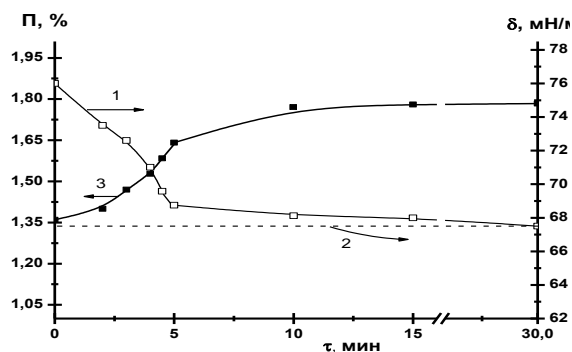
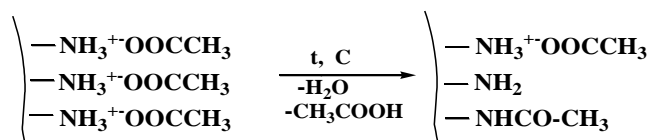
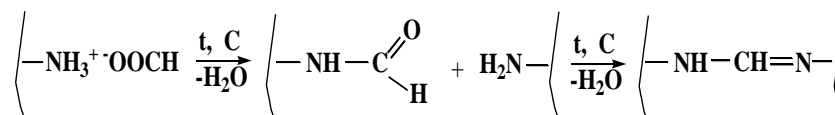


Рис. 1

Пленки хитозана, полученные из слабых кислотных растворов, растворимы в воде, поэтому хитозан, нанесенный на ткань без использования специальных приемов закрепления, частично смывается при водных обработках. Фиксация хитозана на ткани может быть достигнута при термообработке в течение 3...5 мин при температуре 130...150°C. При термообработке в пленке хитозана протекает ряд реакций с участием аминогрупп, приводящих к потере его растворимости. Авторами [5], [6] было установлено, что такими реакциями являются амидирование, обусловленное дегидратацией, а также межмолекулярные сшивки, образующиеся при реакции между аминогруппами и карбонильными группами. Ниже приведены схемы этих реакций.

Схема 2





Кроме того, при термообработке, по-видимому, идет взаимодействие аминогрупп хитозана с активными группами поверхности волокон, в частности, с карбонильными группами для целлюлозных тканей.

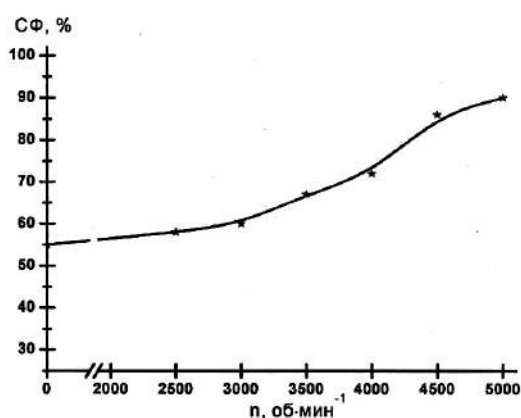


Рис. 2

В настоящей работе было установлено, что предварительная механическая активация раствора хитозана способствует повышению степени его фиксации при термообработке. На рис. 2 представлена экспериментальная зависимость степени фиксации хитозана на ткани от интенсивности механической обработки его раствора (n); время фиксации 3 мин.

Чтобы понять химизм этого эффекта, мы из исходных и механически обработанных растворов получили быстрым высушиванием тонкие пленки, провели их термическую обработку в одинаковых условиях и сняли ИК-спектры. Как правило, химические изменения в хитозане, приводящие к потере его растворимости, выражаются появлением новой полосы в ИК-спектре в районе  $1650 \dots 1645 \text{ см}^{-1}$  [5]. Как свидетельствуют представленные на рис. 3 ИК-спектры хитозановых пленок, полу-

ченных из исходного (1) и механически обработанных растворов (2), (3), с возрастанием интенсивности механической обработки растворов от  $3000 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$  (2) до  $5000 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$  (3) увеличивается и интенсивность полосы поглощения в указанной области.

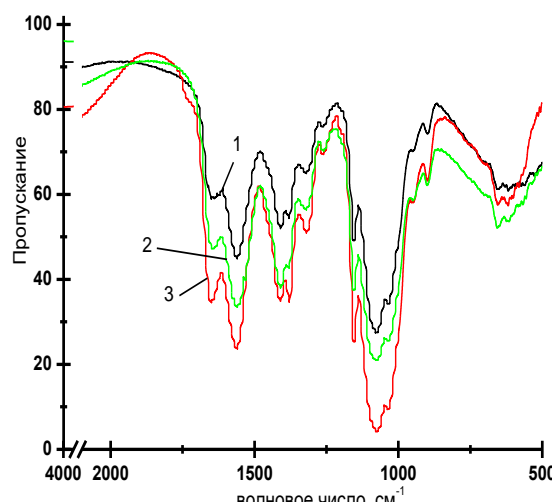


Рис. 3

Таким образом, можно сделать вывод, что активация раствора обеспечивает повышение реакционной способности хитозана, за счет чего достигается увеличение степени его фиксации. Установленный эффект может иметь важное практическое значение, так как за счет повышения реакционной способности хитозана его фиксация на ткани может быть обеспечена при более мягких условиях термообработки. Однако следует учитывать, что реакционная способность полимеров является структурно чувствительным свойством. О структурных изменениях в растворах полимеров в ходе механической обработки можно также судить по изменению их вязкости.

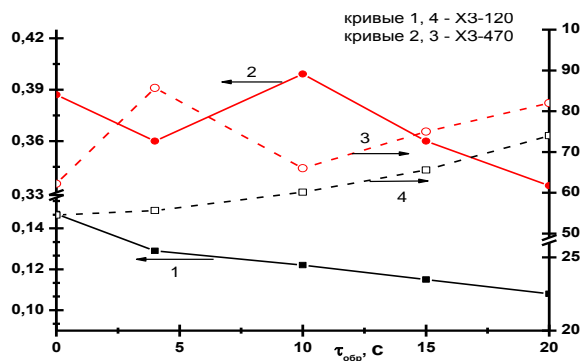


Рис. 4

На рис. 4 представлены зависимости динамической вязкости ( $\eta$ ) 1,5%-ных растворов двух образцов хитозана (1), (2) и степени фиксации полимера на хлопчатобумажной ткани (3), (4) от продолжительности ( $\tau_{обр}$ ) их механической обработки в РИА при  $n=5000$  об·мин<sup>-1</sup>. Как видим, для образца с большей молекулярной массой (ХЗ-470) вязкость раствора после снижения в первый момент механического воздействия при увеличении времени обработки снова начинает возрастать. Как было установлено ранее, при использовании в качестве объектов воздействия растворов других полисахаридов [4], при интенсивных механических воздействиях на растворы полимеров целевые процессы диспергирования и дезагрегации могут при определенных условиях сопровождаться побочными процессами реструктурирования, обусловленными действием высоких сдвиговых напряжений. С увеличением степени постсдвиговой структурированности снижается реакционная способность хитозана и соответственно степень фиксации хитозана на ткани. Как показано на рис. 4 (кривая 3), степень фиксации ХЗ-470 на хлопчатобумажной ткани экстремально зависит от продолжительности предварительной активации его раствора в РИА и изменяется антибатно аналогичной зависимости для вязкости раствора. Возможность реструктурирования следует учитывать при оптимизации условий обработки

растворов хитозана, используемых в качестве аппретов. Склонность к сдвиговому реструктурированию снижается с уменьшением молекулярной массы. Для хитозана с меньшей молекулярной массой (ХЗ-120) получено монотонное снижение вязкости с увеличением продолжительности обработки и соответственно монотонное увеличение степени фиксации (рис. 4, кривая 4) хитозана на ткани.

## ВЫВОДЫ

1. Установлено, что механическая обработка растворов хитозана в роторно-импульсном аппарате обеспечивает повышение степени фиксации его на хлопчатобумажной ткани.

2. Методом ИК-спектроскопии доказано, что повышение степени фиксации на ткани хитозана после предварительной механической активации раствора обусловлено увеличением его реакционной способности в отношении химических реакций, ответственных за потерю растворимости полимера.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Садов Ф.И. // Текстильная промышленность. – 1941, №2. С. 52...54.
2. Lim Hoon, Samuel M. Hudson // J. Macromol. Sci. – V. C43, №. 2. 2003. P. 223...269.
3. Курилова В.А., Волкова Н.В. // Новые полимерные материалы и материаловедение в легкой промышленности. – М.: ЦНИИТЭИлегпром, 1978. Т.1. С. 14...17.
4. Лосев Н.В. и др. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 2007. Т.50. Вып.3. С. 44...48.
5. Агеев Е.П. и др. // Высокомолекулярные соединения. – 2004. Т.46, № 12. С. 2035...2041.
6. Зоткин М.А. и др. Свойства растворов и пленок солей хитозана с разными кислотами // Мат. VII Междунар. конф. Новые достижения в исследовании хитина и хитозана. – Москва-Щелково. – М.: Изд-во ВНИРО, 2003, С. 307...311.

Рекомендована научно-техническим семинаром. Поступила 16.12.09.