

УДК 677.11.021

**ВОЗМОЖНОСТЬ УВЕЛИЧЕНИЯ  
ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ  
ПРИ ОБЛАГОРАЖИВАНИИ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ\***

*Л.Ю.КОКОРИНА*

**(Институт химии растворов РАН, г. Иваново)**

Исследования в области химии древесины показали, что в процессе обработки древесины щелочными растворами в условиях натронной и сульфатной варки в результате сложных превращений в полисахаридах древесины происходит накопление в растворе редуцирующих веществ [1], [2].

Цель данной работы состояла в изучении влияния продуктов щелочной деструкции полисахаридов, входящих в состав целлюлозных текстильных субстратов, на редокс-свойства некоторых растворов органических и неорганических оснований, содержащих нуклеофильные реагенты (применяемых при облагораживании текстильных материалов). Для этого упомяну-

---

\* Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента РФ для поддержки молодых российских ученых и ведущих научных школ № МК-448.2004.3.

тые растворы были исследованы потенциометрическим методом в присутствии целлюлозных субстратов (льняное и хлопковое волокна различной степени очистки, микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ)).

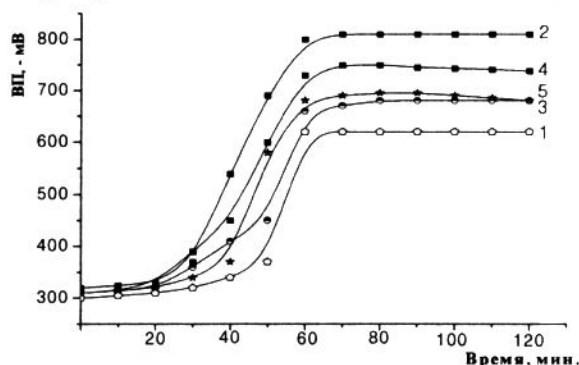


Рис. 1

В ходе исследований выявлены составы на основе производных алифатических спиртов, восстановительный потенциал (ВП) которых увеличивается в присутствии целлюлозных субстратов. Так, на рис.1 представлено изменение ВП наиболее эффективного раствора, содержащего состав на основе триэтаноламина (состав I) (кривая 1), т.е при нагревании до 100°C и обработке при данной температуре в течение 60 мин, а также в присутствии нативных льняного (2) и хлопкового (3) волокон, очищенного от примесей льняного волокна (4), МКЦ (5). Кривые (1...5) подтверждают, что в присутствии целлюлозных субстратов ВП увеличивается на 100...250 мВ, причем наиболее высокий уровень ВП (-810 мВ) достигается в присутствии нативного льняного волокна.

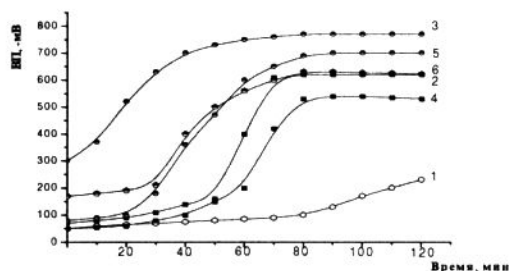


Рис. 2

Дальнейшие исследования позволили создать состав, способный увеличивать изначально низкий собственный ВП в присутствии целлюлозных субстратов в 3...7 раз. На рис.2 показано изменение ВП щелочного раствора, содержащего интенсифицирующие добавки (состав II) (кривая 1), при нагревании до 100°C и обработке при данной температуре в течение 60 мин и в присутствии нативных хлопкового (2) и льняного волокон (3), очищенных от примесей хлопкового (4) и льняного (5) волокон, МКЦ (6). Данные рис.2 наглядно показывают, что на ВП рассматриваемого раствора влияет как вид волокнистого субстрата (кривые 2 и 3), так и степень его очистки от естественных примесей.

При своей общности в главном – волокнообразующий полимер целлюлоза – у льняного и хлопкового волокон есть существенные различия в химическом составе естественных примесей. По данным из различных источников в нативном комплексном льняном волокне содержится 8...16% гемицеллюлоз (ГМЦ), в хлопковом волокне данный класс примесей практически отсутствует (до 0,3%) [3], [4].

Известно, что ГМЦ являются наиболее легко гидролизуемыми примесями, которые в результате деструкции способны давать низкомолекулярные сахара, содержащие свободную альдегидную группу, обладающую восстановительными свойствами [5]. В процессе щелочной обработки полисахариды, в частности входящие в состав ГМЦ, и целлюлоза подвергаются двум основным типам реакций:

- ступенчатое отщепление от конца углеводной цепи мономерных остатков (реакция "пиллинг");
- расщепление гликозидных связей в результате щелочного гидролиза.

Реакция "пиллинг" является доминирующей и активно идет уже при температуре 80...100°C. Именно при этих температурах наблюдается наиболее резкий подъем ВП данных систем в присутствии нативного льняного волокна (рис.1, кривая 2; рис.2, кривая 3). Развитию реакции ступенчатого отщепления концевых звеньев полисахаридов способствует щелочной гидролиз отдельных гликозидных связей, в результате чего образуются новые редуцирующие концевые группы и создаются условия реакции отслаивания.

Кривые 2 и 4 (рис.2) показывают, что и в присутствии очищенного от примесей

хлопкового волокна (кривая 4), и в присутствии нативного (кривая 2) ВП находится на высоком уровне. Вследствие этого становится очевидным, что в условиях щелочной обработки хлопкового волокна целлюлоза является источником восстанавливающих олигосахаридов.

Деструкция целлюлозы идет не глубоко, снижения СП, от которой зависит прочность волокон на разрыв, не происходит. Прочность хлопкового волокна после щелочной обработки не уменьшалась. Поскольку СП не уменьшается, можно предположить, что деструкция полимера происходит в концевых звеньях.

Распад ГМЦ протекает в значительно большей степени, чем распад целлюлозы, это обусловлено их меньшей СП и большей аморфностью [1]. Наиболее распространенным моносахаридом, образующимся при щелочной деструкции целлюлозы и полисахаридов, входящих в состав ГМЦ, является глюкоза [5]. Восстанавливающими свойствами обладает открытая форма глюкозы. Равновесие очень подвижно и зависит от многих факторов: температуры, времени обработки концентрации реагентов [5].

Это нашло отражение в рис.3, где приведены изменения ВП раствора состава II в присутствии глюкозы концентрации 0,1 г/л (кривая 1); 1 г/л (2); 5 г/л (3) в зависимости от концентрации, температуры, длительности процесса.

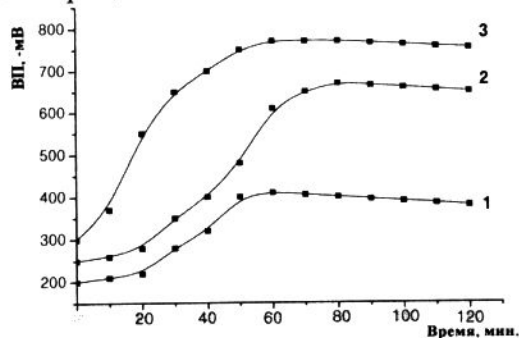


Рис. 3

Возможность повышения ВП технологических растворов имеет важное техническое значение, так как ВП является основным критерием способности системы вос-

становливать кубовые красители. Данные красители могут быть полностью восстановлены, если ВП системы соизмерим с лейкопотенциалом (ЛП) красителя (от -650 до -850 мВ). Кривые 2 и 3 на рис.1,2 показывают, что при воздействии разработанных составов на целлюлозные волокна в растворе создается ВП, достаточный для восстановления многих кубовых красителей.

Состав I наряду с высоким ВП обеспечивает глубокую очистку волокна от примесей, поэтому он может быть успешно применен для химического разволокнения комплексного льняного волокна. На его основе разработана совмещенная технология химической котонизации и крашения короткого льноволокна [6].

Редокс-состав II воздействует на волокна более мягко, поэтому его можно использовать при обработке льноматериалов из длинного волокна без опасения за сохранность лубяного комплекса. На его основе разработана новая технология крашения целлюлозных материалов кубовыми красителями [7].

Обе разработанные технологии прошли успешную апробацию в производственных условиях. Были получены полуфабрикаты (цветной котонин, льноровница, пряжа) с хорошими физико-механическими показателями и качеством окраски (табл. 1).

Данные табл. 1 показывают, что добротность пряжи увеличилась, возросла разрывная нагрузка пряжи (при традиционном способе обработки наблюдается ее снижение), окраска хорошего качества — отсутствует "кольцевое крашение" пряжи — порок, с которым часто сталкиваются при традиционных способах крашения.

На основе окрашенной ровницы была выработана льняная пряжа № 21.6 хорошего качества, процесс прядения протекал стабильно, загрязнения оборудования не наблюдалось.

Наименование показателя	Величина показателя		
	до обработки	после обработки по новой технологии	после обработки по традиционной технологии
Для ровницы			
Разрывная нагрузка, гС	2640	1380	
Потеря массы, %	–	19,3	
Устойчивость окраски:			
к сухому трению	–	4	–
к мокрому трению	–	3	–
Для пряжи №20			
Крепость, гС	917	957	~ 910
Потеря крепости, %	–	+4,4	до -5
Потеря массы, %	–	1,3	до 5
Усадка, %	–	2,7	–
Сорт	среднелынная 2 сорт	специально-льняная 2 сорт	среднелынная 2 сорт
Устойчивость окраски:			
к сухому трению	–	4	4
к мокрому трению	–	3	3
к действию мыльного раствора	–	4	4
к действию перекиси водорода	–	4	4
належка	–	5	5

Таким образом, предлагаемая технология получения окрашенной кубовыми красителями льнопряжи на основе нового восстановительного состава позволяет вследствие щадящего воздействия на структуру льняного волокна получать качественную пряжу с хорошими колористическими показателями. Технология позволяет окрашивать полностью неподготовленный материал (суровую ровницу) или частично подготовленный (отваренную ровницу, пряжу из отваренной ровницы), что значительно сокращает длительность технологического цикла получения окрашенного материала (3,5...6 ч).

Следует также отметить, что новая восстановительная система позволяет сократить в 4...7 раз концентрацию гидросульфита, а для некоторых красителей полностью от него отказаться; в состав композиции входят биологически расщепляемые компоненты, поэтому ее применение значительно снизит нагрузку на сточные воды предприятия.

## ВЫВОДЫ

1. Оценена возможность увеличения восстановительной активности растворов

различных оснований в присутствии продуктов деструкции полисахаридов, входящих в состав ГМЦ и целлюлозы, до уровня ЛП кубовых (до –850 мВ).

2. На этой основе разработаны перспективные технологии:

- совмещенной химической котонизации и крашения кубовыми и сернистыми красителями короткого льноволокна;
- крашения целлюлозных материалов различной степени подготовки, в том числе и суровых, кубовыми и сернистыми красителями.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Дудкин М.С. и др. Гемицеллюлозы. – Рига: Зинатне, 1991.
2. Малинен Р., Шестрем Э. // Химия древесины. –1982, №3. С.138...153.
3. Кричевский Г.Е. Химическая технология текстильных материалов. – В 3-х томах. Т.1. – М., 2000.
4. Гурусова А.А., Иванов А.Н. // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. –1989, №1. С.19...21.
5. Тюкавкина И.А., Бауков Ю.И. Биоорганическая химия. – М.: Медицина, 1991.

6. Кокорина Л.Ю., Губина С.М., Стокозенко В.Г. // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2002, № 1. С. 58...61.

7. Кокорина Л.Ю., Стокозенко В.Г., Губина С.М. // Сб. мат. Междунар. научн.-практ. конф.:

Пути повышения конкурентоспособности продукции из льна. – Вологда, 2004.

Рекомендована заседанием ученого совета. Поступила 10.11.04.

---