

УДК 677.027.2

**ВЛИЯНИЕ ФЕРМЕНТАТИВНОЙ МОДИФИКАЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ХЛОПКА
НА КАПИЛЛЯРНЫЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ
ПЕРОКСИДНОГО СПОСОБА ПОДГОТОВКИ***

**EFFECTS OF ENZYMATIC MODIFICATION OF COTTON PULP
ON CAPILLARITY AND SORPTION PROPERTIES OF MATERIALS
PEROXIDE METHOD PREPARED**

А.В. ЧЕШКОВА, А.А. КОНЧИНА
A.V. CHESHKOVA, A.A. KONCHINA

(Ивановский государственный химико-технологический университет)
(Ivanovo State University of Chemical Technology)
E-mail: cheshkova @ isuct.ru

Полученные экспериментальные и практические результаты позволяют прогнозировать результат капиллярных свойств хлопчатобумажных тканей в зависимости от способа ферментативной подготовки и собственно пероксидного беления. Установлены концентрационный оптимум пероксида водорода, обеспечивающий в условиях непрерывного плюсовочно-запарного и периодического способа беления получение требуемых и достаточных капиллярных свойств для последующего колорирования пигментными композициями и активными красителями.

The experimental and practical results allow to predict the result of capillary properties of cotton fabrics and depending on the method of preparation and proper enzymatic peroxide bleaching. Set the optimum concentration of hydrogen peroxide, which provides in continuous of non-periodic and periodic batch process of bleaching and sufficient to obtain the desired properties for the subsequent capillary coloring pigment compositions and reactive dyes.

Ключевые слова: подготовка хлопчатобумажных тканей, ферментативная модификация, сорбция, ферменты.

Keywords: pretreatments of cotton materials, enzymatic modification, sorption, enzyme.

Современное колористическое оформление хлопчатобумажных тканей на ивановских предприятиях предусматривает

преимущественно грунтовую печать пигментами и в редких случаях – крашение активными красителями. Требования к подго-

* Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 14-03-00417.

товке ограничиваются не столько высокой белизной, сколько прочностными характеристиками и капиллярностью. Классический подход – это применение щелочной высокотемпературной отварки перед пероксидным белинием. В процессе щелочной отварки повышение гидрофильности целлюлозы хлопка и в целом ошлихтованной суровой ткани достигается гидролитической деструкцией крахмала шлихты, омылением части восков и их эмульгированием ПАВ. Однако отварка – энергоемкий процесс, приводящий к существенному защелачиванию сточных вод, требующий многооперационной промывки, проведения операции кислотования, и, как следствие, к высокому расходу промывных вод.

Ранее рядом научных школ и работами кафедры ХТВМ ИГХТУ показано, что селективное воздействие ферментов на шлихту и сопутствующие примеси позволяет получать ткани, прочные к разрыву и с удовлетворительной капиллярностью при более низком расходе технологической воды и химикатов [1...12]. В отличие от процессов щелочной отварки при биохимической обработке возможно исключение операции кислотования и 2...4 промывок [1...3]. В настоящей статье поставлена задача выявить оптимальное сочетание ферментной обработки с использованием технических препаратов энзимов и концентрации пероксида водорода, при которой текстильный материал приобретает требуемые капиллярные свойства не только для печатания пигментными композициями, но и для крашения активными красителями. Поставленная задача решалась путем использования биохимических катализаторов процесса гидролиза крахмала шлихты, пектинов хлопка и поверхностных слоев целлюлозы хлопкового волокна. Из ферментов были выбраны формы наиболее стабильных (6 мес. срок хранения), высокоактивных, жидких (для предотвращения пыления), не содержащих ПАВ (для обеспечения экологичности технологии), препараты Аквазим SDL, Скаурзим L, Целлюсофт CR (Новозайм, Дания; фирма Биохим, г. Москва) [1...3]. Эти препараты стабильно выпускаются в промышленных масштабах, что обеспечит скорейшее внед-

рение технологий в производство. Концентрация ферментов в рабочем растворе в эксперименте составляла 1 г/л, температура пропитки 50...52°C. Выбранные ферментные препараты совместимы по оптимальным зонам активности. Аквазим SDL имеет активность 500 NDU/g, оптимальную pH при 6,5...7,5, температурный оптимум в диапазоне 25...30°C, препарат Скаурзим L – соответственно 375 APSU-CA/g, pH оптимум – 8, температурный – 30...60° С. Препарат Целлюсофт CR при активности 500 CU/g имеет pH оптимум при 5,9...7, температурный – при 30...50°C.

При моделировании ферментативной обработки по плюсовочно-накатной технологии соблюдали время пропитки 15 секунд с последующим отжимом до 100% остаточной влажности и выдерживанием без подогрева в течение двух часов. Далее проводили сокращенную промывку в двух ваннах горячей водой с ПАВ Хостапаль (0,5 г/л, 80...85°C) и теплой водой. После ферментативной обработки хлопчатобумажную ткань бязь (110 г/м²) отбеливали по плюсовочно-запарной и жидкостной технологии с использованием оригинальных составов с варьированием концентрации пероксида водорода в белящем растворе. Общая щелочность в рабочем растворе составляла 3 г/л, pH 11,2, а концентрация ПАВ Хостапаль – 0,5 г/л. Для эксперимента использовали широко востребованную в настоящее время хлопчатобумажную бязь поверхностной плотностью 110 г/м², предоставленную ОАО "Самойловский текстиль" (г.Иваново).

Поскольку в процессах печатания в большей степени, чем в процессах крашения, определяющим является скорость впитывания, то наряду с гостируемым показателем капиллярности (скорости поднятия столба жидкости за 60 мин) оценена кинетика процесса капиллярного впитывания и сорбционные свойства хлопчатобумажной бязи (табл. 1 – кинетика капиллярного впитывания воды целлюлозой хлопка в зависимости от способа ферментативной модификации и концентрации пероксида в белящем растворе).

Таблица 1

CH ₂ O ₂ на стадии беле- нения, г/л	Скорость капиллярного впитывания, tg < (мм/мин)			Капиллярность, мм/ 60 мин		
	амилазы	амилаза, пектиназа	композиция	амилазы	амилаза, пектиназа	композиция
1	0,42/0,10*	0,59/0,21*	0,84/0,70*	20/18	40/30	60/85
3	0,70/0,16	1,03/0,27	1,43/1	25/19	55/45	75/90
5	0,81/0,37	1,54/0,47	1,59/1,73	40/22	60/48	80/95
7	1,15/0,51	1,73/0,65	1,73/2,14	45/29	65/50	100/110
10	1,80/0,79	2,04/0,84	2,75/2,75	55/35	80/62	100/120

Примечание. *В числителе – для периодического способа белеения, в знаменателе – для непрерывного.

Эксперимент и практика внедренческих работ на отделочном предприятии "Возрождение" (г. Иваново), ОАО "Самойловский текстиль" (г. Иваново), "Шуйские ситцы" (г. Шуя) показали, что расщиповка только амилазами не позволяет получить высокую капиллярность ткани, даже при увеличении концентрации пероксида водорода на стадии белеения до 8...10 г/л, как при периодическом способе проведения процесса, так и при непрерывном. Максимальная капиллярность, которую можно достигнуть при последующем белеении, не превышает 35...55 мм/ч (табл. 1). Такие капиллярные свойства выгодны с точки зрения повышения качества печатания и мягкости тканей только при использовании пигментных композиций [2]. Для выпуска тканей высокого качества и при печатании или крашении кубовыми и активными красителями такой капиллярности недостаточно. Дополнительный эффект гидрофилизации можно обеспечить введением в состав рабочего раствора пектиназ [3]. На стадиях биохимической подготовки композицией амилаз с пектиназами удаление гидрофобных примесей

(восков) достигается за счет деструкции пектинов, являющихся связующим между целлюлозой и восками. Эти изменения наглядно подтверждаются результатами капиллярных свойств и скорости капиллярного впитывания, приведенных в табл. 1. На стадии промывки при 75...80°C воски эмульгируются. В результате удаления гидрофобных примесей, экранирующих гидроксильные группы (-ОН), увеличивается степень связывания компонентов пигментной композиции в волокне при печатании пигментами [2]. Вследствие этого устойчивость окраски печатного рисунка к физико-механическим воздействиям существенно повышается. Однако реакционная и сорбционная способность целлюлозы по отношению, например, к активным красителям, не достигает результатов для тканей, отбеленных по двухстадийной технологии щелочно-пероксидного белеения с предварительной щелочной отваркой (табл. 2 – влияние ферментативной модификации и пероксидного белеения на результаты крашения* хлопчатобумажной бязи бифункциональным активным красителем БФ красный 6С).

Таблица 2

1-я стадия подготовки	Капиллярность, мм/ч*	Коэффициент диффузии, D·10 ⁹ см ² /с	Термодинамическое средство, -Δμ, кДж/моль	Степень ковалентно- го связыва- ния СФ, %	Насыщенность цвета С
Щелочная отварка	125	3,52	7,08	93,1	2,63
Амилазы	65	3,02	6,79	85,1	2,04
Амилазы, пектиназы	102	3,39	6,99	89,1	2,55
Композиция ферментов	120	3,84	7,33	94,5	2,64

Примечание. *Белеение и крашение на джигерах в условиях производства.

Сопоставление данных табл. 1 и 2 позволяет утверждать, что ферментативная модификация с использованием амилаз и щелочной пектиназы не позволяет получить отбеленную хлопчатобумажную ткань с высокой сорбционной способностью, несмотря на то, что капиллярные свойства сопоставимы с результатами подготовки по ходовой технологии. Можно также отметить (табл.1), что при непрерывном способе подготовки в этом случае наблюдается практически линейная зависимость скорости капиллярного впитывания и капиллярных свойств от концентрации пероксида водорода в белящем составе. Напротив, повышение концентрации пероксида водорода в периодических технологиях более 1 г/л не меняет капиллярных свойств, но в то же время можно отметить высокую скорость впитывания. Максимальная капиллярность тканей в этом случае достигает 60...85 мм/ч.

Использование пектиназы в сочетании с целлюлазами существенно повышает скорость капиллярного впитывания, особенно при проведении процесса по непрерывной технологии, что особенно важно при печатании и крашении водорастворимыми активными красителями (табл. 1). При этом максимальная капиллярность составляет 110 мм/ч. Капиллярность ферментативно обработанной ткани, отбеленной по периодической технологии, в этом случае практически не зависит от концентрации пероксида водорода. Видимо, на первой стадии ферментной обработки

происходит тополитическое воздействие ферментов на целлюлозу хлопкового волокна, способствующее модификации целлюлозы в сторону ее гидрофилизации за счет аморфизации кристаллической структуры и удаления гидрофобных веществ, экранирующих реакционно активные группы целлюлозы (-ОН) [4...10], [12]. В первом случае при непрерывном способе в процессе пропитки щелочными растворами пероксида водорода различной концентрации и в условиях последующего запаривания не происходит эффективной сорбции белящих реагентов во внутренние структуры волокна. Все окислительные процессы проходят на поверхности волокон. Это делает определяющим концентрацию пероксида водорода. Во втором случае, когда процесс беления проводится периодически (жидкостным способом), более значимы сорбционные явления, обусловленные не только свойством растворов, но и давлением жидкости, ее турбулентностью и т.д.

По результатам анализа кинетических кривых сорбции хлопчатобумажной тканью перспективного и значимого для промышленного внедрения бифункционального красителя рассчитаны коэффициенты диффузии, а с учетом разницы концентраций красителя в растворе (C_p) и на волокне (C_b) определены величины термодинамического сродства для рассматриваемой системы "волокно-краситель" с помощью уравнения:

$$-\Delta\mu = RT [\ln C^b + Z \ln [Na^+]_b - (Z-1)\ln V - \ln C^p - Z \ln [Na^+]^p].$$

Активные бифункциональные красители, имеющие сравнительно большую молекулярную массу, вступающие в химическую реакцию с волокном, и более точно с целлюлозой хлопка, особо зависимы от распределения и доступности гидроксильных групп целлюлозы не только для диффузии и физической сорбции красителей, но и равномерности протекания химической реакции красителя с волокном [7...10]. Установлено, что только ферментативная обработка амилазами и амилаза-

ми в композиции с пектиназами с последующим пероксидным белением не позволяет обеспечить сопоставимые значения диффузионной активности красителя с результатами при крашении ткани, подготовленной по классической технологии с предварительной щелочной отваркой (табл. 2), [11]. Ускорение внутренней диффузии, наблюдаемое при крашении ткани, подготовленной с использованием трехкомпонентной композиции, вероятно, связано в формированием в результате

ферментного гидролиза целлюлозы под действием целлюлаз эрозийной структуры поверхности, насыщенной гидроксильными группами, и сети внутренних микрокапилляров. Это, в свою очередь, благоприятствует протеканию реакций ковалентного связывания красителя, смещая термодинамическое сродство и повышая выбираемость красителя.

В ходе проведенных производственных испытаний доказана эффективность предложенных технологических подходов и выстроены рациональные схемы подготовки, обеспечивающие минимизацию расхода химических и биохимических материалов при подготовке хлопчатобумажных тканей, а также высокое качество печати и крашиваемость активными красителями за счет повышения сорбционных свойств и реакционной способности целлюлозы хлопка [1...3]. Экспериментально установлено, что степень ковалентной фиксации бифункционального красителя превышает 90% при крашении хлопчатобумажной ткани, подготовленной по классической технологии и с трехкомпонентным составом. Таким образом, при оптимизации технологического режима ферментативной обработки и пероксидного беления можно руководствоваться двумя подходами:

- использование низкой по себестоимости двухкомпонентной композиции ферментов при концентрации пероксида водорода не менее 7 г/л. Такие параметры процесса подготовки позволяют получить капиллярность хлопчатобумажной ткани на уровне 55...70 мм – по непрерывной технологии и 80...90 – по периодической, что достаточно для печатания пигментными композициями;

- использование эффективной трехкомпонентной композиции (Аквазим, Скаурзим, Целлюсофт) при снижении концентрации пероксида водорода в белящем составе до 5 г/л. Такие параметры подготовки позволяют получить капиллярность на уровне 100 мм – по непрерывной технологии и 110 – по периодической, что достаточно для крашения активными красителями.

Полученные экспериментальные и практические результаты позволяют прогнозировать результат капиллярных свойств хлопчатобумажных тканей в зависимости от способа ферментативной подготовки и собственно пероксидного беления. Установлен концентрационный оптимум пероксида водорода, обеспечивающий в условиях непрерывного плюсовочно-запарного и периодического способа беления получение требуемых и достаточных капиллярных свойств для последующего колорирования пигментными композициями и активными красителями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чешкова А.В., Козлова О.В. Унификация технологии отделки тканей: экономичность и экологичность // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2003, № 2. С.37...42.
2. Чешкова А.В., Козлова О.В. и др. Практические и теоретические аспекты печатания пигментами на биохимически подготовленных хлопчатобумажных тканях // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2009, № 1. С. 61...65.
3. Cheshkova A.V. New Biochemical Approaches to Fiber Modification in the Solution of the Problem of Unifying Cellulose Pretreatment Technologies published in Rossiiskii Khimicheskii Zhurnal/A.V. Cheshkova, A.E. Zavadskii, V.A. Loginova. – Vol. 55, No. 3, 2011. P. 59...66.
4. Алеева С.В., Кокшаров С.А. Модификация свойств гидрогелей и пленок крахмала специализированными ферментными препаратами // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 2003. Т. 46, №1. С. 120...124.
5. Гусаков А.В., Сеницын А.П. О механизме действия ферментов целлюлаз на текстильные материалы: взгляд энзимологов // Текстильная химия. – 1998, № 2 (14). С. 68...73.
6. Сеницын А.П., Кричевский Г.Е. Энзимные биотехнологии в отделке текстиля // Текстильная промышленность. – 2000, №6. С.22...28.
7. Рабинович М.Л., Клесов А.А., Черноглазов В.М. и др. Эффективность адсорбции целлюлолитических ферментов – фактор, определяющий реакционную способность нерастворимой (кристаллической) целлюлозы // ДАН, 1981. Т. 260, №6. С.1481...1486.
8. Шкурихин В.А., Сафонов В.В. // Текстильная промышленность. – 2000, №6. С. 29...30.
9. Кричевский Г.Е. Физико-химические основы применения активных красителей. – М.: Легкая индустрия, 1977.

10. Уголева В.С., Павлов Н.Н. // Изв.вузов. Химия и химическая технология. – 1972, т. 15, вып. 1. С. 37...40.

11. Кулигин М.Е., Евдокимова В.А. Разработка технологии расщиповки хлопчатобумажных материалов // Вісник Хмельницького національного університету. – 2012, №5. С.107...111.

12. Павлов Н.Н., Родионова Э.А. Влияние ферментов и солей металлов на долговечность волокнистых материалов на основе целлюлозы в окислительно-щелочной среде // Тез. докл. Всерос. заоч. конф.: Катализ и сорбция в биотехнологии, химии, химических технологиях и экологии. – Тверь, 2004, №6. С.8.

REFERENCES

1. Cheshkova A.V., Kozlova O.V. Unifikatsiya tehnologii otdelki tkaney: e'konomichnost' i e'kologichnost' // Izv. vuzov. Tehnologiya tekstil'noj promyshlennosti. – 2003, № 2. S.37...42.

2. Cheshkova A.V., Kozlova O.V. i dr. Prakticheskie i teoreticheskie aspekty pechataniya pigmentami na biokhimicheski podgotovlennykh hlochatobumazhnykh tkanyah // Izv. vuzov. Tehnologiya tekstil'noj promyshlennosti. – 2009, № 1. S. 61...65.

3. Cheshkova A.V. New Biochemical Approaches to Fiber Modification in the Solution of the Problem of Unifying Cellulose Pretreatment Technologies published in Rossiiskii Khimicheskii Zhurnal/A.V. Cheshkova, A.E. Zavadskii, V.A. Loginova. – Vol. 55, No. 3, 2011. P. 59...66.

4. Aleeva S.V., Koksharov S.A. Modifikatsiya svoystv gidrogelej i plenok krahmala specializirovannymi fermentnymi preparatami // Izv. vuzov. Himiya i himicheskaya tehnologiya. – 2003, T. 46, №1. S. 120...124.

5. Gusakov A.B., Sinitsyn A.P. O mehanizme dejstviya fermentov sellulaz na tekstil'nye materialy: vzglyad e'nzimologov // Tekstil'naya himiya. – 1998, № 2 (14). S. 68...73.

6. Sinitsyn A.P., Krichevskij G.E. E'nzimnye biotehnologii v otdelke tekstilya // Tekstil'naya promyshlennost'. – 2000, №6. S.22...28.

7. Rabinovich M.L., Klesov A.A., Chernoglazov V.M. i dr. E'ffektivnost' adsorbtsii sellulolicheskikh fermentov – faktor, opredelyayuwij reakcionnyuyu sposobnost' nerastvorimoy (kristallicheskoj) sellulozy // DAN, 1981. T. 260, №6. S.1481...1486.

8. Shkurihin V.A., Safonov V.V. // Tekstil'naya promyshlennost'. – 2000, №6. S. 29...30.

9. Krichevskij G.E. Fiziko-himicheskie osnovy primeneniya aktivnykh krasitelej. – M.: Legkaya industriya, 1977.

10. Ugoleva B.C., Pavlov N.N. // Izv.vuzov. Himiya i himicheskaya tehnologiya. – 1972, t. 15, vyp. 1. S. 37...40.

11. Kuligin M.E., Evdokimova V.A. Razrabotka tehnologi rasshlihtovki hlochatobumazhnykh materialov // Visnik Hmel'nic'kogo nacional'nogo universitetu. – 2012, №5. S.107...111.

12. Pavlov N.N., Rodionova E'.A. Vliyanie fermentov i solej metallov na dolgovechnost' voloknistykh materialov na osnove sellulozy v okislitel'no-welochnoj srede // Тез. докл. Всерос. заоч. конф.: Катализ и сорбция в биотехнологии, химии, химических технологиях и экологии. – Тверь, 2004, №6. S.8.

Рекомендована кафедрой химической технологии волокнистых материалов. Поступила 02.12.14.