

**ПРИМЕНЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЗАГУСТКИ
НА ОСНОВЕ НАТРИЙКАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ
С ОПТИМАЛЬНОЙ ДИСПЕРСНОСТЬЮ**

**THE USE OF ULTRASOUND TO OBTAIN A THICKENER
BASED ON SODIUMCARBOXYMETHYL CELLULOSE
WITH OPTIMUM DISPERSION**

*Н.А. ТИХОМИРОВА, А.В. ЗАХАРОВА, О.Д. СОБОЛЕВА, А.Н. ГРЕБЕНКИН
N.A. TIKHOMIROVA, A.V. ZAKHAROVA, O.D. SOBOLEVA, A.N. GREBENKIN*

(Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна,
ООО Научно-техническая фирма "Эфиры целлюлозы")
(Saint-Petersburg State University Industrial Technology and Design,
JSC Scientific-Technical Firm "Cellulose ethers")
E-mail: tixomirova@bk.ru, color_textiles@mail.ru, grebenkin@sutd.ru

Рассмотрена возможность применения ультразвуковой обработки для получения однородных коллоидных водных растворов Na-карбоксиметилцеллюлозы. Показано интенсифицирующее действие дополнительного механического перемешивания коллоидной системы, находящейся в ультразвуковом поле. Проведен анализ размеров частиц и определены реологические свойства растворов для различных выпускных форм полимера и условий приготовления загусток. Оптимизирован процесс получения коллоидного раствора Na-карбоксиметилцеллюлозы для эффективного использования в качестве загустки при прямой струйной печати ковровых покрытий кислотными красителями.

The possibility of applying ultrasonic treatment to obtain a homogeneous colloidal aqueous solution of Na-carboxymethylcellulose shows the intensifying effect of additional mechanical agitation of a colloidal system are in the ultrasonic field. The analysis of particle sizes and determined the rheological properties of solutions for various discharge forms of the polymer and the preparation conditions of the thickener. Optimized process of obtaining Na-carboxymethylcellulose colloidal solution for effective use as a thickener for direct printing ink jet carpet acid dyes.

Ключевые слова: Na-карбоксиметилцеллюлоза, ультразвук, размер частиц, реологические свойства, прямая струйная печать.

Keywords: Na-carboxymethylcellulose, ultrasound, particle size, rheological properties, direct inkjet printing.

К важнейшим критериям оценки современных технологий можно отнести экологическую безопасность и возможность использования возобновляемых природных ресурсов. Особое место при выполнении этих условий занимают многофункциональные текстильно-вспомогательные вещества и прогрессивные технические средства, позволяющие сократить количество компонентов в технологических средах, обеспечивая при этом высокое качество текстильных изделий. К таким веществам можно отнести натрийкарбоксиметилцеллюлозу (натрий-КМЦ) – соединение, которое получается из природного сырья и яв-

ляется безопасным. В водной среде натрий-КМЦ проявляет некоторые поверхностно-активные свойства (для 1%-ного раствора при 25 °С $\sigma = 71$ мН/м) и образует прозрачные вязкие растворы, которые имеют широкое применение, в том числе в качестве загусток при узорчатой расцветке текстильных изделий. Натрий-КМЦ, выпускаемая химическими заводами, состоит из карбоксиметилцеллюлозы с разной степенью этерификации, разной молекулярной массой (следовательно, разной вязкостью водных растворов) и различным содержанием основного вещества, что следует из табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Марка загустителя	Степень замещения по натрийкарбоксиметильным группам в пределах	Массовая доля основного вещества, %	Диапазон вязкости водного раствора при 25°С, мПа·с	Внешний вид выпускной формы
КМЦ 7В	0,60...0,80	50	свыше 100 (2%-ный раствор)	Белая стружка
КМЦ 7Н9 (Blanose®7Н9)	0,65...0,90	98	4000...9000 (1%-ный раствор)	Порошок белого цвета
КМЦ 7Н4С (Blanose®7Н4С)	0,65...0,90	98	2500...4500 (1%-ный раствор)	Гранулы белого цвета

Технический продукт, содержащий фракции с различной степенью полимеризации, при растворении в воде образует коллоидный раствор, микроскопические исследования которого показали наличие частиц различного размера и даже макрочастиц в коллоидных растворах КМЦ 7В.

В ряде публикаций [1], [2] было показано, что загустка на основе продуктов модифицированной целлюлозы обеспечивает эффективное использование кислотных красителей при колорировании текстильных изделий из полиамидного волокна. Однако, при каплеструйной технологии воспроизведения рисунка на ковровом покрытии, наряду со стандартными требованиями к загусткам, предъявляют специальные, а именно: размер частиц в печатной краске

обеспечивающий ритмичную работу печатающей головки, и оптимальная смачивающая способность, обеспечивающая прокрашивание полиамидного ворса по высоте при сохранении четкости контуров рисунка.

Для исследования были выбраны продукты с высоким содержанием основного вещества натрий-КМЦ (98%) со степенью замещения 0,65...0,90 двух выпускных форм: марка 7Н9 – регулярный порошок с частицами 0,4...0,6 мм (КМЦ 7Н9) и марка 7Н4С – гранулированный порошок с частицами 0,18...0,85 мм (КМЦ 7Н9С). Приготовление загустки осуществляли как традиционным способом, так и с применением ультразвука. Традиционная технология предполагает нагревание до 50°С с перемешиванием механической мешалкой W.A.T.

Horyzont ML-2 в течение трех часов до однородной прозрачной массы. Озвучивание системы вода – КМЦ осуществляли без нагревания в ультразвуковой ванне с генератором УЗГ 13 – 0,1/22. Для интенсификации процесса набухания и диспергирования одновременно с озвучиванием осуществляли перемешивание с использованием механической мешалки. В процессе проведения эксперимента анализировали физико-химические свойства растворов натрий-КМЦ по реологическим кривым, полученным на вискозиметре Реотест-2, однородность и дисперсность коллоидной системы с использованием установки Microcolor 2000 250B-LAB.

Определенным достоинством использования загусток на основе натрий-КМЦ является простота приготовления, не требующая даже температурного воздействия. Однако нагревание приводит к ускорению процесса набухания, но при этом возможно изменение вязкости раствора как обратимое, так и необратимое. Из литературных данных следует, что необратимое уменьшение вязкости, не сопровождающееся деструкцией натрий-КМЦ, происходит при нагревании ее водного раствора до 80...100 °С, что объ-

ясняется диспергированием агрегатов частиц вещества и стабилизацией их низкомолекулярными фракциями [3]. Кавитационные процессы при озвучивании приводят к повышению температуры системы вода – полимер, интенсивному диспергированию агрегатов частиц и, как следствие, изменению вязкости коллоидного раствора натрий-КМЦ. Изучение влияния продолжительности озвучивания на вязкость загустки, приготовленной из КМЦ 7Н9 и КМЦ 7Н4С, проводили без мешалки и с мешалкой. Вязкость определяли при градиенте скорости сдвига 145,8 с⁻¹.

Влияние продолжительности озвучивания 1%-ных растворов натрий-КМЦ различных марок без применения механической мешалки 7Н9(а), 7Н4С(б) и с использованием механической мешалки 7Н9(в), 7Н4С(г) на вязкость при градиенте скорости сдвига 145,8 с⁻¹ представлено на рис. 1. Анализ полученных данных показал, что имеет место различное поведение регулярного и гранулированного порошков в процессе набухания и диспергирования, которое необходимо учитывать, особенно при использовании выпускной формы в виде гранул.

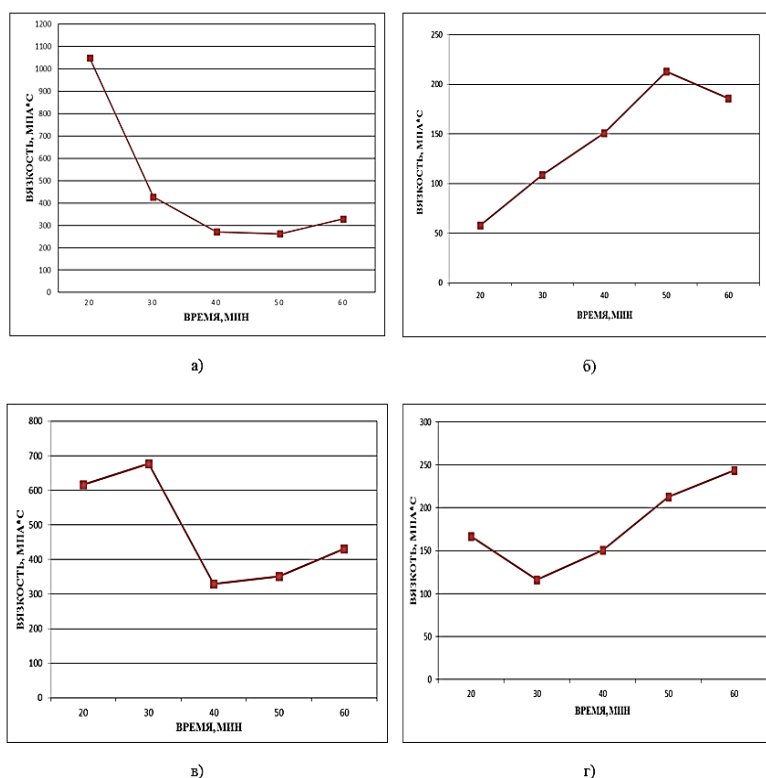
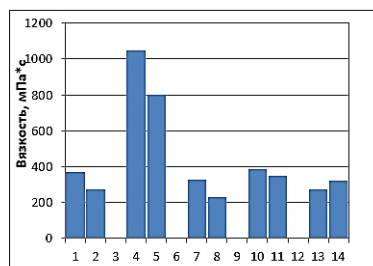


Рис. 1

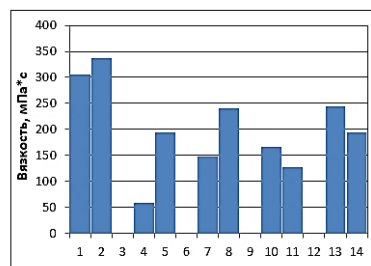
Можно предположить, что процесс набухания гранулированного порошка идет значительно медленнее за счет присутствия гранулообразующей добавки и фактор времени в этом случае играет большую роль. В процессе набухания регулярного порошка постоянная вязкость достигается через 20...30 мин озвучивания.

Одним из важнейших свойств загусток является стабильность реологических ха-

рактеристик в процессе их хранения. Влияние продолжительности хранения в течение 7 суток 1%-ной загустки на основе КМЦ 7Н9 (а) и КМЦ 7Н4С (б) на вязкость при градиенте скорости $145,8 \text{ с}^{-1}$ представлено на рис. 2. Полученные данные показывают эффективность применения ультразвука, особенно для КМЦ 7Н4С.



а)
1- без УЗ, 2- без УЗ (7 суток),
4- УЗ 20 мин., 5- УЗ 20 мин. (7 суток),
7- УЗ 60 мин., 8- УЗ 60 мин. (7 суток), 10- УЗ + мешалка 20 мин.,
11- УЗ + мешалка 20 мин. (7 суток),
13- УЗ + мешалка 60 мин.
14- УЗ + мешалка 60 мин. (7 суток)



б)
1- без УЗ, 2- без УЗ (7 суток),
4- УЗ 20 мин., 5- УЗ 20 мин. (7 суток),
7- УЗ 60 мин., 8- УЗ 60 мин. (7 суток), 10- УЗ + мешалка 20 мин.,
11- УЗ + мешалка 20 мин. (7 суток),
13- УЗ + мешалка 60 мин.
14- УЗ + мешалка 60 мин. (7 суток)

Рис. 2

Для гранулированной выпускной формы важнейшим фактором является продолжительность набухания без каких-либо воздействий. В этом случае увеличение времени озвучивания и дополнительная интенсификация процесса диспергирования и набухания способствует достижению оптимальной вязкости. При использовании порошковой выпускной формы оптимальная вязкость раствора достигается через 20 мин озвучивания, и дальнейшее воздействие приводит к снижению вязкости, что может быть связано с диспергирующим действием низкомолекулярных фракций, как указывалось выше, или с деструкцией полимера, так как при этом наблюдается некоторое пожелтение раствора. Таким образом, максимальная стабильность динамической вязкости загустки достигается при 20-минутной ультразвуковой обработке раствора натрий-КМЦ 7Н9. Изучение реологических свойств загустки, свежеприготовленной и

через 7 суток, позволило сделать вывод о том, что степень тиксотропного восстановления, как показано в табл. 2, в отдельных случаях несколько снижается, но остается достаточной, чтобы обеспечить высокие печатно-технические свойства.

Результаты анализа дисперсности загусток, приготовленных различными способами, представлены в табл. 3. При традиционном длительном способе приготовления в загустке преобладают частицы до 3 мкм в растворе натрий-КМЦ 7Н9, а при ультразвуковой обработке близкие результаты достигаются за 20 мин без дополнительного перемешивания. В растворах, содержащих гранулированную выпускную форму, даже после длительной ультразвуковой обработке присутствуют частицы, размер которых достигает 20 мкм. Только применение дополнительного перемешивания при озвучивании позволяет исключить появление частиц с размером более 7 мкм.

Т а б л и ц а 2

Способ приготовления	Время озвучивания, мин	Марка КМЦ	До хранения		Хранение 7 суток	
			тиксотропность, %	структурированность	тиксотропность, %	структурированность
Без УЗ	-	7Н9	100	59,44	100	102,85
		7Н4С	100	38,28	100	52,41
УЗ	20	7Н9	92	79,58	92	126,81
		7Н4С	93	14,73	100	58,34
	60	7Н9	100	45,73	100	45,73
		7Н4С	98	30,15	97	23,92
УЗ + мешалка	20	7Н9	90	89,99	90	89,99
		7Н4С	100	34,60	97	25,05
	60	7Н9	100	46,47	100	46,47
		7Н4С	98	68,48	100	15,62

Т а б л и ц а 3

Вид обработки	Время обработки, мин	Марка загустителя	Содержание частиц в % с размером				
			до 3мкм	до 5мкм	до 7мкм	до 10мкм	до 20мкм
Без УЗ	-	КМЦ 7Н9	80	20	-	-	-
		КМЦ 7Н4С	20	50	20	10	-
УЗ	20	КМЦ 7Н9	60	40	-	-	-
		КМЦ 7Н4С	10	60	10	10	10
УЗ	60	КМЦ 7Н9	80	20	-	-	-
		КМЦ 7Н4С	-	60	20	10	10
УЗ + мешалка	20	КМЦ 7Н9	40	40	20	-	-
		КМЦ 7Н4С	-	100	-	-	-
УЗ + мешалка	60	КМЦ 7Н9	60	30	10	-	-
		КМЦ 7Н4С	10	80	10	-	-

С учетом реологических свойств и дисперсности коллоидного раствора, приготовленного в оптимальных условиях, натрий-КМЦ 7Н9 может быть рекомендована в качестве загустителя для печатных красок на основе кислотных красителей для прямой струйной печати полиамидных ковровых покрытий.

Результаты изучения влияния концентрации натрий-КМЦ 7Н9 на дисперсность,

представленные в табл. 4, показали, что оптимальными условиями приготовления загустки в применяемом диапазоне концентраций до 2%, являются озвучивание в течение 20 мин без дополнительного перемешивания раствора, так как при этом достигаются оптимальные реологические свойства и размер частиц, который не превышает 5 мкм.

Т а б л и ц а 4

Концентрация КМЦ 7Н9, %	Размер частиц и содержание в %			
	до 3 мкм	до 5 мкм	до 7 мкм	до 10 мкм
1,0	60	40	-	-
1,5	10	80	10	-
2,0	30	70	-	-
3,0	30	50	10	10

ВЫВОДЫ

1. Озвучивание коллоидных систем на основе натрий КМЦ позволяет оперативно получать загустки с устойчивыми физико-химическими свойствами.

2. Максимальная однородность коллоидной системы достигается при использовании натрий-КМЦ в виде регулярного порошка.

3. Определены оптимальные условия приготовления загустки на основе КМЦ

7Н9 с размером частиц до 5 мкм, отвечающей требованиям оборудования для прямой струйной печати Chromojet.

ЛИТЕРАТУРА

1. Патент № 2433216 РФ, МКП⁷ С 2, D 06 P 5/32; D 06 P 3/04. Состав для струйной печати нетканых текстильных материалов из полиамидного волокна / Артамохина Ю.А., Тихомирова Н.А., Киселев А.М. и др.; опубл. 10.11.2011, Бюл.№31.

2. Мельников Б.Н., Блиничева И.Б., Виноградова Г.И., Лифенцев О.М., Осминин Е.А. Прогресс техники и технологии печатания тканей. – М.: Легкая индустрия, 1980.

3. Степанов А.С. Загустители и печатные краски. – М.: Легкая индустрия, 1969.

REFERENCES

1. Patent № 2433216 RF, МКП⁷ С 2, D 06 P 5/32; D 06 P 3/04. Sostav dlya strujnoj pechati netkanyh tekstilnyh materialov iz poliamidnogo volokna / Artamohina Yu.A., Tihomirova N.A., Kiselev A.M. i dr.; opubl. 10.11.2011, Byul.№31.

2. Melnikov B.N., Blinicheva I.B., Vinogradova G.I., Lifencev O.M., Osminin E.A. Progress tehniki i tehnologii pechataniya tkanej. – M.: Legkaya industriya, 1980.

3. Stepanov A.S. Zagustiteli i pechatnye kraski. – M.: Legkaya industriya, 1969.

Рекомендована кафедрой химической технологии и дизайна текстиля СПбГУПТД. Поступила 23.03.17.