

Технология подготовки и отделки льняных материалов

УДК 677.11/82

Новые отечественные препараты для подготовки льняных полуфабрикатов и тканей из них

В. А. Афанасьева, Т. Г. Башилова, С. А. Шкиперова

ВАЛЕНТИНА АЛЕКСАНДРОВНА АФАНАСЬЕВА — кандидат технических наук, заместитель директора ФГУП ЦНИИЛКА по научной работе. Область научных интересов: экологически безопасные процессы отделки льняных текстильных полуфабрикатов и тканей, интенсификация жидкостных диффузионных процессов.

ТАТЬЯНА ГЕОРГИЕВНА БАШИЛОВА — инженер, заведующая сектором облагораживания льняных материалов ФГУП ЦНИИЛКА. Область научных интересов: современные технологии подготовки льняных материалов с использованием новых препаратов.

СВЕТЛАНА АТИСОВНА ШКИПЕРОВА — студент-дипломник VI курса Московского государственного текстильного университета им. А. Н. Косыгина. Область научных интересов: применение текстильных вспомогательных веществ нового поколения и ферментов в технологии подготовки льняных материалов.

115162 Москва, ул. Шухова, д. 14, ФГУП ЦНИИЛКА, тел. (095)236-05-71, факс (095)236-46-59,
E-mail nauka@tsniilka.ru

В рамках выполнения целевой программы «Развитие льняного комплекса России на 1996–2001 годы» исследования ФГУП ЦНИИЛКА в химической технологии льняных материалов были направлены на разработку и освоение экологически безопасных технологических процессов химического облагораживания льна. Дело в том, что лен содержит до 80 % целлюлозы (хлопок — 96 %) и 20 % сопутствующих веществ, в том числе лигнина и гемицеллюлозы с высокой степенью полимеризации, от которых трудно избавиться.

На льняных отделочных предприятиях для химического облагораживания льняных полуфабрикатов (ровницы) в качестве делигнифицирующих соединений традиционно и успешно использовали хлорсодержащие окислители. При этом степень делигнификации достигала 70 %, что обеспечивало значительное уменьшение толщины нити (повышение номера) и улучшение качества пряжи.

В настоящее время международные стандарты («Эко-текс Стандарт 100») предъявляют жесткие требования к содержанию хлорорганических соединений в готовой продукции, в связи с чем во ФГУП ЦНИИЛКА разработана технология интенсивной химической подготовки чистольняной ровницы к прядению, обеспечивающая

(без использования хлорсодержащих окислителей) необходимую степень очистки льняного волокна и возможность выработки чистольняной пряжи линейной плотности до 33,5 текс¹ на существующем прядильном оборудовании, оснащенном приборами контролируемой вытяжки, и до 20 текс — на новой прядильной машине ПМ-88-Л10.

Экологически безопасная технология подготовки ровницы включает в себя в качестве основных операций высокотемпературную щелочную варку и пероксидное беление. Из-за грубости и высокой закрученности отечественного льняного сырья для достижения нужной степени элементаризации волокна необходимо интенсифицировать процесс щелочной варки. Под действием горячих щелочных растворов происходит очистка волокна. Интенсивность растворения спутников целлюлозы зависит от многих факторов — в первую очередь от концентрации щелочи и в значительной степени от температуры. Разбавленная щелочь проникает в глубь волокна, разрывая короткие цепи и уменьшая степень молекулярной неоднородности целлюлозы. С ростом концентрации щелочи растворяются связанные с целлюлозой углеводы

¹Текс = 1000/№ пряжи.

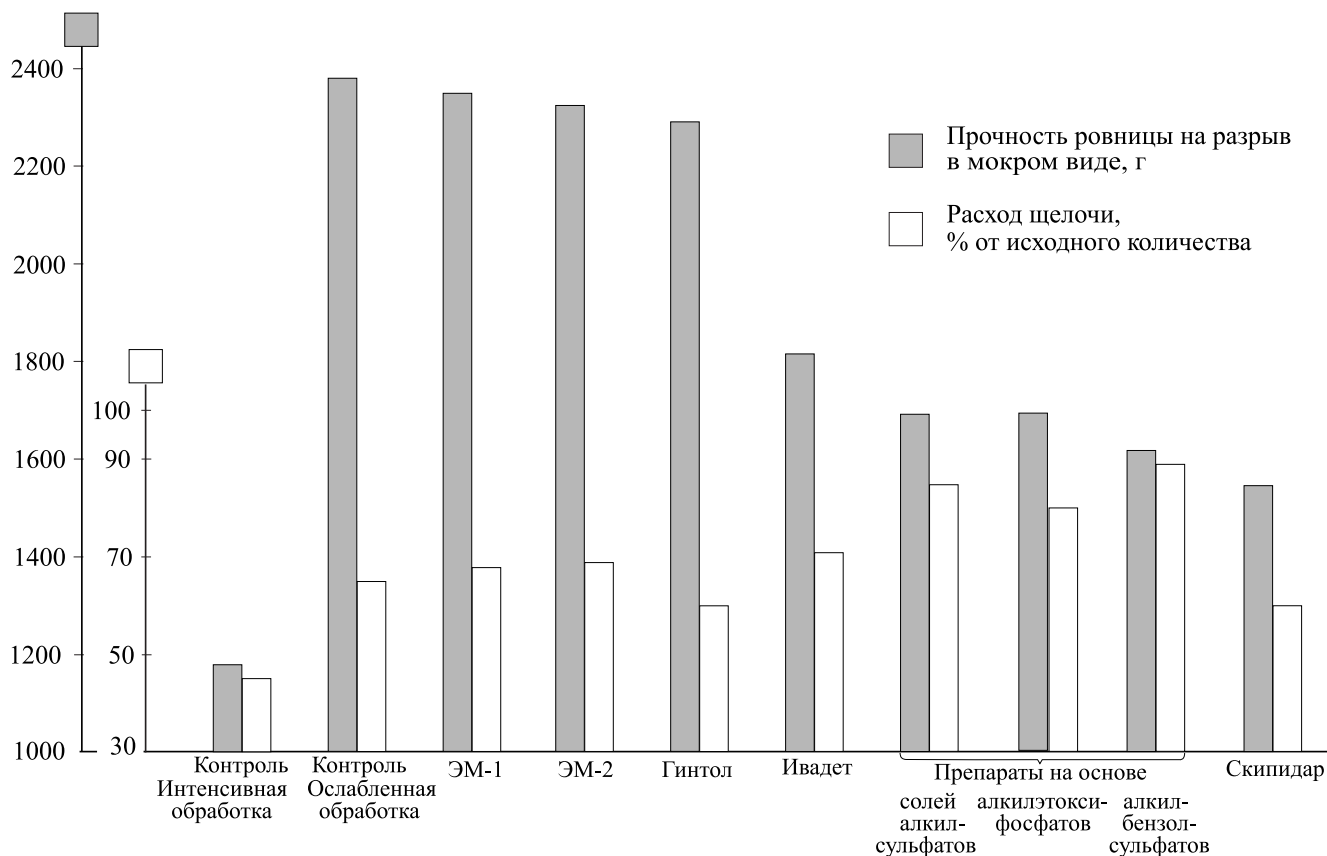


Рис. 1. Влияние ТВВ на степень подготовки ровницы к мокрому прядению

с высокой степенью полимеризации, вызывая повреждение самой целлюлозы. При этом происходит нежелательное повышение потери массы волокна, увеличивается компактность и жесткость вырабатываемой пряжи, что затрудняет ее дальнейшую переработку.

Задача настоящей работы поэтому состояла в выяснении возможности облагораживания льняной ровницы при низких концентрациях щелочных агентов без ухудшения качества подготовки волокна к прядению. Исследовалась возможность оптимизации процесса за счет введения в варочный раствор эффективных эмульгаторов и смачивателей, способствующих удалению с поверхности волокна жировосковых веществ, остатков кутикулярной пленки и обеспечивающих более глубокое проникновение щелочи в волокнистую структуру, вследствие чего возможно снижение ее концентрации. Опробовано применение ряда отечественных препаратов:

— ЭМ-1, ЭМ-3 — устойчивые в высококонцентрированных щелочных растворах смачиватели, представляющие собой композицию неионогенных и анионоактивных ПАВ с эффективными добавками (фирма «Траверс»);

— Гинтол — эффективный восстановитель для интенсификации процессов отварки целлюлозосодержащих материалов, обладающий избирательным действием на лигнин (фирма «Траверс»);

— Ивадет — смачиватель и моющий препарат с повышенной обезжиривающей способностью (АО Ивхимпром);

— серия препаратов на основе алкилэтоксифосфата, алкилбензолсульфонатов, солей алкилсульфонатов, включающих различные синергетические добавки (ГНЦ НИОПиК);

— обезжиривающая композиция на основе скипидара — эфирного масла, состоящего в основном из терпенов ряда $C_{10}H_{16}$.

Ровницу из стланцевого чесаного волокна № 17 обрабатывали по схеме щелочная варка — пероксидное беление; в качестве щелочного агента использовали кальцинированную соду с концентрацией 7–7,5 г/л в пересчете на едкий натр. Параметры обработки на стадии пероксидного беления были для всех вариантов одинаковы. Концентрация текстильных вспомогательных веществ (ТВВ) при варке составляла 0,25–2,0 г/л. Эффективность подготовки волокна в различных условиях обработки оценивали по следующим показателям:

— прочности беленой ровницы на разрыв в мокром виде (методика ФГУП ЦНИИЛКА), характеризующая степень ослабления межволоконных связей;

— потере массы волокна;

— кинетике расхода щелочных агентов и окислителей.

В качестве контрольных проведены опыты беления ровницы с интенсивной варкой в растворе смешанного щелока (регламентированный режим) и в растворе кальцинированной соды (ослабленная обработка) в присутствии традиционно применяемого смачивателя неионогенного типа. Было испытано в общей сложности 10 препаратов, которые по росту эффективности можно распо-

Физико-механические показатели беленой ровницы и пряжи

№ опыта	Состав варочного раствора, параметры обработки	Физико-механические показатели пряжи				Прочность на разрыв ровницы в мокром виде, гс	Потеря массы волокна, %
		Линейная плотность, текс (№)	Удельная разрывная нагрузка, гс/текс	Коэффициент вариации, %			
				текс	УРН		
1	Обезжиривающая композиция со скипидаром 1 г/л, общая щелочность раствора в пересчете на едкий натр 0,56 г/л, 60 мин, 100 °С	48,8 (20,5)	20,6	2,4	19,5	2572 (неровнота 19,8 %)	7,38
2	Контроль. Смачиватель неионогенного типа, 0,25 г/л, общая щелочность 2,5 г/л, 90 мин, 100 °С	50,0 (20,0)	23,2	4,5	18,3	2915 (неровнота 33,1 %)	14,8
3	Препарат ВЛ-4 (алкилбензолсульфонаты), общая щелочность 5,6 г/л, 90 мин, 100 °С	44,1 (22,6)	24,4	2,3	13,2	2238 (неровнота 35,3 %)	15,3
4	Контроль. Смачиватель неионогенного типа, 0,25 г/л, общая щелочность 6,6 г/л, 90 мин, 100 °С	44,3 (22,5)	23,3	1,9	16,9	2275 (неровнота 40,1 %)	16,1

ложить в следующий ряд: ЭМ-1 < ЭМ-3 < Гинтол < Ивадет < композиционные препараты на основе алкилэтоксифосфата или алкилсульфонатов, обезжиривающая композиция на основе скипидара. Результаты опытов представлены на рис. 1.

Как видно, показатели, характеризующие степень очистки волокна в процессе химического облагораживания с разными ТВВ, различны и наиболее эффективно использование в варочном растворе препаратов на основе алкилбензолсульфонатов и скипидара.

Из беленой по «щадящей» технологии ровницы выработали чистольняную пряжу на прядильной машине с вытяжным прибором контролируемой вытяжки (ПМ88Л5). Облагораживанию подвергали ровницу из сырья различного качества — более грубого отечественного (табл. 1, опыт 3, 4) и более тонкого, однородного импортного (табл. 1, опыт 1, 2). Применительно к свойствам сырья корректировали параметры химической обработки. Результаты производственных испытаний приведены в табл. 1.

Анализируя результаты производственной проверки оптимизированной технологии, можно сделать следующие выводы:

- использование на стадии щелочной отварки ровницы композиционных препаратов с обезжиривающими и эмульгирующими свойствами весьма эффективно;

- при использовании скипидара возможна менее продолжительная (в сравнении с контролем) обработка в слабощелочном растворе, в результате чего снижается потеря массы волокна и при удовлетворительной обрывности выработана пряжа, соответствующая по физико-механическим показателям ГОСТу;

- при использовании алкилбензолсульфонатов ровница в потере массы волокна менее выражена, но тенденция снижения сохраняется, и пряжа имеет более высокие качественные показатели, чем контрольная.

Другое направление проводившихся исследований — применение в технологических процессах белиения текстильных вспомогательных веществ — стабилизаторов отбеливающих растворов. Известно негативное влияние, оказываемое традиционно используемым силикатным стабилизатором пероксида водорода на качество обрабатываемых материалов и оборудование из-за отложения силикатных осадков. Поэтому изыскивалась возможность замены силиката натрия бессиликатными органическими стабилизаторами пероксида водорода.

В качестве бессиликатных стабилизаторов испытывали хелатообразующие соединения (комплексоны), способные образовывать циклические структуры в результате присоединения катиона металла, а также композиционные препараты на их основе, разработанные ГНИИ ИРЕА и ГНЦ РФ НИОПИК (карбоксилсодержащие и фосфорсодержащие).

Стабилизирующий эффект при белиении льняной суровой ровницы изучали при индивидуальном использовании комплексонов и в их смеси в различных соотношениях при частичной и полной замене силиката натрия. Об эффекте судили по кинетике расхода пероксида и щелочи (рис. 2), белизне волокна, зольности, степени деструкции целлюлозы (табл. 2 и 3).

Оказалось, введение бессиликатного стабилизатора — экспериментального препарата НО (ГНЦ РФ НИОПИК) позволяет наполовину снизить содержание силиката в отбеленной ванне.

Важную роль играют ТВВ в процессах подготовки льняных тканей. Подготовка тканей — это очистка их от загрязнений для придания равномерной, глубокой смачиваемости, сорбционной способности и белизны. Эти свойства важны для последующих процессов колорирования и заключительной отделки, качество которых определяет потребительские свойства тканей. К подготовке тканей различных ассортиментных групп предъявляются разные требования. Суровые ткани подвергают

Таблица 2

Влияние различных стабилизаторов пероксида водорода на свойства льняной пряжи

Контролируемый показатель	Стабилизатор				
	лабораторные исследования			производственные испытания	
	Силикат натрия	ОЭДФ + НТФ	Силикат натрия + НО	Силикат натрия (контроль)	Силикат натрия + НО
Зольность, %	0,79	0,47	0,62	—	—
Белизна, %	58,8	57,6	58,5	54,2	53,6
Удельная вязкость медноаммиачного раствора	2,2	2,2	2,0	2,3	2,15

Примечание: ОЭДФ — оксиэтилендифосфовая кислота; НТФ — нитрилтриметилфосфовая кислота

Таблица 3

Результаты производственных испытаний стабилизатора НО

Режим обработки	Физико-механические показатели пряжи				Потеря массы, %	Прочность на разрыв ровницы в мокром виде, гс	Сортность пряжи
	Линейная плотность пряжи, текс	Удельная разрывная нагрузка (УРН), гс/текс	Коэффициент вариации, %				
			текс	УРН			
Опыт. Стабилизатор: 1,2 г/л НО и 5,0 г/л метасиликата натрия	55,3	19,7	4,7	19,7	33,27	1241	ВЛ-1с
Контроль. Стабилизатор: 10,0 г/л метасиликата натрия	53,5	17,9	4,7	20,4	33,61	1363	ВЛ-1с

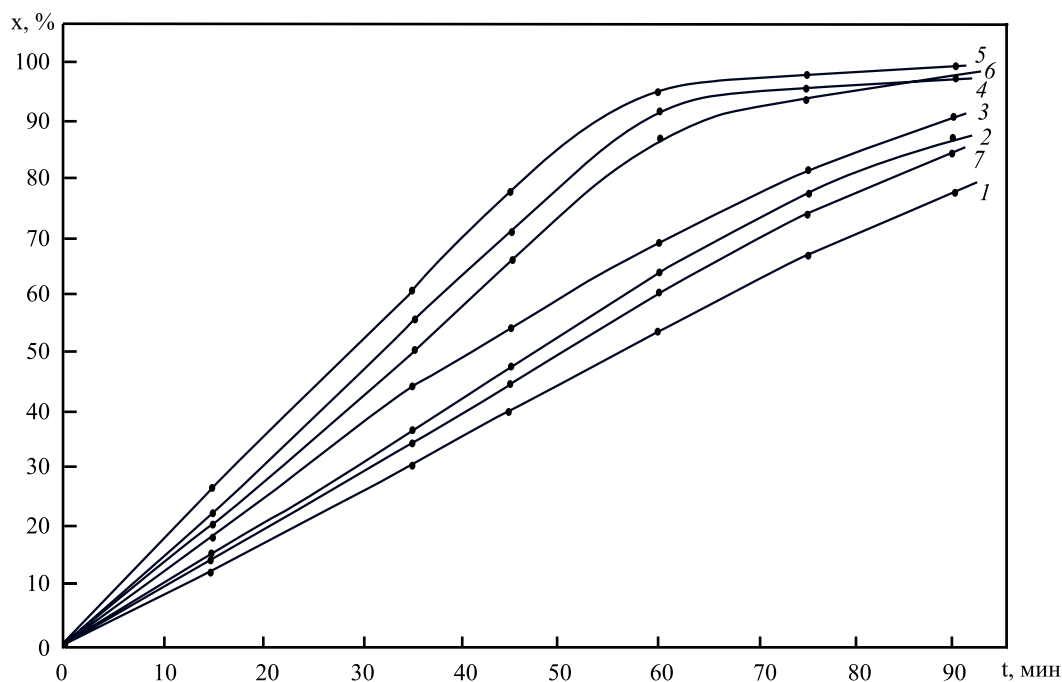


Рис. 2. Скорость разложения пероксида водорода в процессе белины ровницы в присутствии различных стабилизаторов (6, 7 — производственные испытания): 1, 7 — силикат натрия (7 — контроль); 2 — НТФ + ОЭДФ; 3 — НО + силикат натрия; 4 — Диарин («Траверс»); 5 — СИФА («Клариант»); 6 — НО + силикат натрия

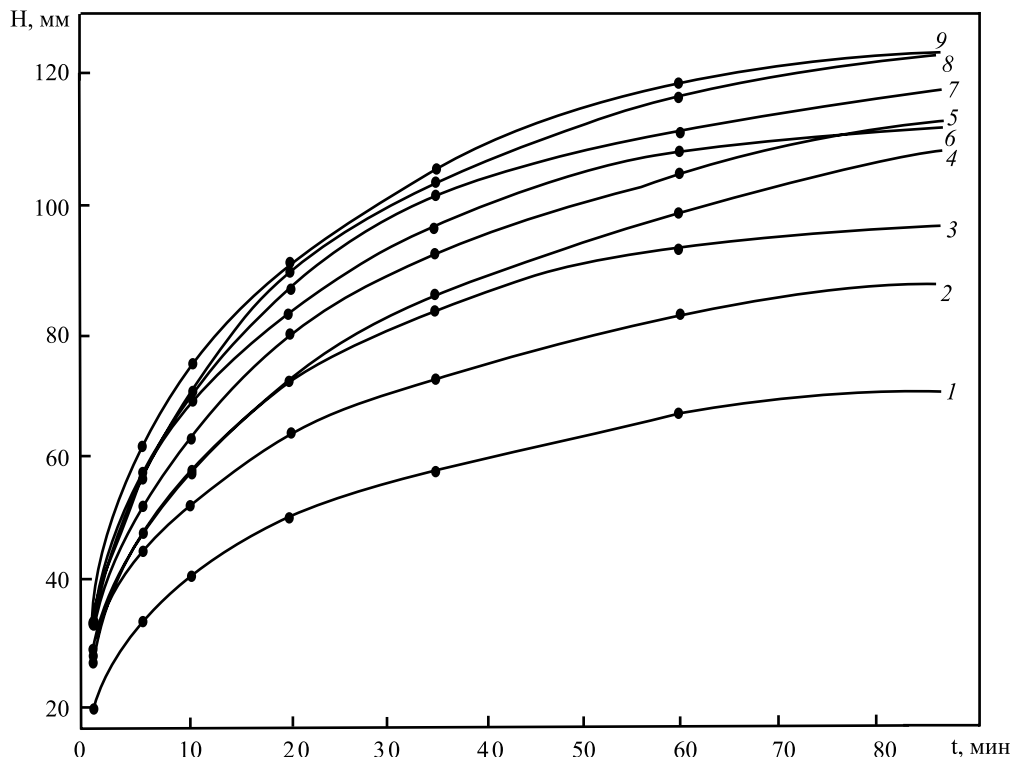


Рис. 3. Влияние различных ТВВ на капиллярность Н льняной ткани:

1 — контроль; 2 — Леонил UN («Хёхст»); 3 — Препарат ЭМ-1; 4 — Препарат N10; 5 — Сандоцин; 6 — Сандоцин + скипидар; 7 — Препарат N2; 8 — Препарат N12; 9 — Препарат N1. Препараты N1, 2 — на основе алкилсульфатов; N10 — на основе алкилэтоксифосфатов; N12 — на основе алкилбензолсульфонатов

кислованию, отваривают или отбеливают до необходимой степени белизны. При этом происходит удаление загрязнений гидрофобного характера, разрушение или обесцвечивание костры и окрашенных соединений.

Для высокого качества подготовки применяют достаточно жесткую щелочную обработку в жидкости или паровой среде. Для повышения эффективности подготовки льняных и льносмесовых тканей используют различные ТВВ смачивающего и эмульгирующего характера. Исследовалось влияние на подготовку льняной ткани ряда композиционных препаратов отечественного производства, как новых разработок, так и промышленно доступных, а также новых препаратов фирмы «Клариянт». Условия обработки суровой ткани, выработанной из полубеленой пряжи: отваривание в растворе смешанного щелока в течение часа при 98–100 °С. Концентрацию ТВВ сначала устанавливали, исходя из рекомендаций фирм-разработчиков, а затем уточняли применительно к условиям подготовки льняной ткани. Результаты опытов оценивали по капиллярности, белизне ткани и органолептически оценивая ее жесткость. На рис. 3 представлена зависимость капиллярности ткани от присутствия в варочном растворе различных ТВВ.

Как видно, наиболее целесообразно в качестве интенсификатора щелочной варки использовать препарат №1 на основе алкилсульфатов с эффективными синергетическими добавками, разработанного ГНЦ НИОПИК. По результатам проведенных исследований составлены технологические регламенты, апробацию ко-

торых предполагается провести на базовом предприятии ФГУП ЦНИИЛКА.

Новое перспективное направление в технологии подготовки текстильных материалов — использование ферментных препаратов в различных технологических процессах отделочного производства. Ферменты — белковые катализаторы биохимических процессов. Их каталитическая активность значительно превосходит активность неорганических катализаторов. В технологических процессах отделочного производства наибольшее значение имеют ферменты гидролитического характера (гидролазы) — целлюлазы, амилазы, липазы, лигниназы, пектиназы, ксиланазы. Ферменты этой группы катализируют процессы гидролиза, в результате чего в сложных молекулах разрывается связь между атомом углерода и атомом кислорода или азота; по месту разрыва происходит присоединение разных составных частей молекулы воды.

Из большого числа гидролитических ферментов в технологии подготовки льняного волокна к мокрому прядению могут представлять интерес лигниназы, ксиланазы, липазы и пектиназы. Каждый из этих ферментов можно применять индивидуально или в композиции. Создание комбинированного биохимического процесса облагораживания льняного волокна позволило бы избежать отрицательных последствий применяемой в настоящее время интенсивной щелочно-пероксидной технологии беления. Преимуществом биотехнологии являются мягкие условия обработки волокна: низкая температура и непродолжительное время обработок, нейтральная или

Таблица 4

Параметры обработки льняной ровницы с использованием целлюлаз

Способ обработки	Прочность на разрыв ровницы в мокром виде, гс	Потеря массы волокна, %
Регламент		
Интенсивная щелочная отварка — пероксидное беление	1927	16,30
Обработка энзимами без предварительного и последующего беления:		
Целловиридин Г2Х	370	10,24
Целлюлаза R 201 Mix-3	3759	9,35
Целлюлаза NCE-EA M 1670075	434	—
Пероксидное беление — ферментная обработка:		
Целловиридин Г2Х	1275	13,42
Целлюлаза R 201 Mix-3	2676	12,14
Целлюлаза NCE-EA M 1670075	764	11,00
Контроль (пероксидное беление, ослабленная обработка)	3806	12,35
Обработка целловиридином Г2Х — пероксидное беление	1761	13,65

слабокислая реакция раствора, вследствие чего снижаются потери сырья и расход электроэнергии. Биохимические технологии являются экологически безопасными.

Как отмечалось ранее, наиболее трудноудаляемым спутником целлюлозы является лигнин, в связи с этим наибольший интерес в процессах подготовки ровницы к прядению представляет использование лигнинолитических ферментов — лигниназ. Эффективность лигниназ для делигнификации льняного волокна исследовали совместно с институтом биохимии и физиологии микроорганизмов РАН. В качестве лигнинразрушающих ферментов апробированы полученные в институте (лаборатория ЛЭДОС) препараты M_n -пероксидаза и лакказы, очищенные из культур *P.tigrinus* 8/18 и *S.versicolor* ВКМ-116 и являющиеся мощными деструкторами лигнина.

Изучали влияние на степень делигнификации волокна следующих факторов: разных ферментов, их количеств и степени очистки, продолжительности обработки ферментом; наличия электронно-транспортного медиатора и его количества; степени подготовки сурового волокна перед делигнификацией ферментным препаратом.

Условия обработки волокна оптимизировали с использованием высокоочищенных ферментов и сурового волокна. Учитывая, что в условиях производства будет использоваться более дешевый грубый ферментный препарат, подобранные условия адаптировали под него для обработки сурового, слабо- и интенсивно подготовленного волокна (ФГУП ЦНИИЛКА). В результате проведенных исследований лабораторией ЛЭДОС ИБФМ РАН предложены следующие условия обработки льняного волокна: активность грубого ферментного препарата лакказы — 40 усл. ед./г волокна, концентрация АБТС² как медиатора — 3,6 мМ, щелочная промывка волокна после обработки ферментным препаратом. В этих условиях удаление лигнина составило 67% от исходного содержания 160 мг/г для сурового льняного волокна, 38%

в варианте с ослабленной предварительной обработкой от исходного 130 мг/г и 42% в варианте с интенсивной обработкой от исходного 117 мг/г. Удаление лигнина после интенсивной щелочно-пероксидной обработки льняной ровницы составило 50–55%. Потеря массы волокна при обработке по схеме ослабленная химическая подготовка — ферментная делигнификация составила 12,5%, что значительно ниже этого показателя при интенсивном щелочно-пероксидном белении (16–17%).

Проведенные исследования доказали, таким образом, принципиальную возможность создания комбинированной биохимической энерго- и ресурсосберегающей технологии.

В процессе щелочной отварки льняного волокна происходит частичное разрушение и удаление сопутствующих целлюлозе соединений углеводного характера: гемицеллюлоз (преимущественно гексозанов и пентозанов), полиуронидов, свободной полигалактуроновой (пектиновой) кислоты и частично метоксилированной (пектин), а также солей пектиновой кислоты. Часто эти углеводы находятся в растениях совместно и разделение их связано с большими трудностями. Мы исследовали возможность гидролиза этих соединений в результате не высокотемпературной щелочной обработки, а использования гидролитических энзимов — пектиназы, ксиланазы или полиферментных композиций на их основе. Применяли ферментные препараты, разработанные в основном на кафедре энзимологии химического ф-та МГУ им. М. В. Ломоносова, часть из которых выпускается промышленно. Так при подготовке ровницы исследовали эффективность целлюлаз R 201MiX-3 и NCE-EA M1670075, целловиридина Г2Х (сухая и жидкая формы), полиферментных бесцеллюлазных систем Asp. Heteromrfus 3010 и Asp. Japonicus 426-24-153, препарата БиоПреп, относящегося к классу пектиназ.

Все препараты экологически безопасны и характеризуются 100%-й биорасщепляемостью. Максимальную активность проявляют при 45–50 °С в слабо кислой среде (рН = 5). В процессе исследований проводился поиск

²АБТС — 2,2-азинобис(3-этилбензотиазолин-6-сульфоная кислота).

Результаты прядильной оценки ровницы, подготовленной с использованием ферментов

№ опыта	Вид обработки	Физико-механические показатели пряжи					Прочность на разрыв мокрой ровницы, гс; / СП целлюлозы
		Линейная плотность пряжи, текс (№)	Удельная разрывная нагрузка, гс/текс	Коэффициент вариации		Потеря массы волокна, %	
				текс	УРН		
1	Подготовка с препаратом Целловиридин Г2Х (30 мин., 40 °С) — пероксидное беление (ослабленный режим)	44,5 (22,4)	14,9	1,1	31,1	14,2	1761 / 2200
2	Подготовка с препаратом Asp. Jaronicus 426-24-153 (30 мин, 50 °С) — пероксидное беление (ослабленный режим)	48,3 (20,7)	21,1	3,1	21,1	13,8	2987 / 3800
3	Контроль Регламент	47,3 (21,1)	22,5	2,1	12,8	15,7	3026 / 4000

оптимальных условий обработки энзимами при различных схемах подготовки волокна: предшествующем энзимной обработке или последующем пероксидном добеливании, осуществлявшемся во всех вариантах при одних и тех же параметрах. Исследования проводили на ровнице из чесаного льна. Результаты биохимической подготовки оценивали по прочности на разрыв ровницы в мокром виде, характеризующей степень ослабления межволоконных связей при разрушении клеящего комплекса технического волокна; по потере массы и беллизне волокна. Для контроля проведена интенсивная химическая подготовка ровницы по регламентированному технологическому режиму. Полученные результаты приведены в табл. 4.

Приведенные в табл. 4 данные показывают, что независимо от схемы процесса и параметров биохимической обработки ровницы при использовании ферментных препаратов на основе целлюлаз показатели разрывной нагрузки ровницы в основном снижаются. Это может свидетельствовать как о значительном ослаблении межволоконных связей, так и о повреждении макромолекул целлюлозы. (Исключение составляет препарат R₂O₁MiX-3, значительно менее активный в сравнении с другими.) Последнее подтверждается показателями степени полимеризации (СП) целлюлозы и удельной разрывной нагрузки пряжи (табл. 5, опыт 1).

Из испытанных бесцеллюлазных препаратов самым эффективным оказался наиболее активный Asp. Jaronicus 426-24-153 (см. табл. 5, опыт 2): при значительно более низких, чем в контрольном опыте, значениях потери массы волокна, выработанная пряжа имеет качественные показатели, соответствующие ГОСТу. Снижение потери массы волокна достигается за счет низкотемпературной биоподготовки и мягких условий по-

следующего пероксидного беления. Следовательно, для процессов подготовки льняного волокна представляют интерес полиферментные системы, включающие бесцеллюлазные энзимы — ксиланазы и пектиназы.

Таким образом, проведенные исследования позволили определить перспективные ТВВ многофункционального назначения и биопрепараты для промышленного освоения в процессах подготовки льняных материалов.

Разработаны Технологические регламенты химической подготовки ровницы к прядению из льняного сырья различного исходного качества без использования хлорсодержащих окислителей, которые апробованы на ряде предприятий. При использовании этой технологии исключается экологическое загрязнение хлорорганическими соединениями готовой продукции и водоемов при сбросе сточных вод, улучшаются санитарно-гигиенические условия труда.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Соболев М. А.* Химия льна и лубоволокнистых материалов. М.: Гизлегпром, 1963, с. 140.
2. *Кричевский Г. Е.* Подготовка текстильных материалов. М.: изд. РЗИТЛП, 1996, с. 53.
3. Современная технология и оборудование для мокрого прядения льна. М.: Легпромбытиздат, 1985. 176 с.
4. Справочник по химической технологии обработки льняных тканей. М.: Легкая индустрия, 1973, с. 405.
5. *Синицин А. П.* Тез. докл. на Межд. научно-технической конференции «Текстильная химия-2000». Иваново, 2000, с. 116.
6. *Леонтьевский А. А., Мясоедова Н. М., Головлева Л. А.* Способ получения лигнинолитических ферментов. Патент РФ № 50055933, 23.07.1992 г.