

УДК 677.8

Роль текстильных вспомогательных веществ. Прогресс текстильной химии и технологии

Б. Н. Мельников

БОРИС НИКОЛАЕВИЧ МЕЛЬНИКОВ — доктор технических наук, профессор, академик Российской академии инженерных наук, заведующий кафедрой химической технологии волокнистых материалов Ивановского государственного химико-технологического университета (ИГХТУ). Лауреат государственной премии СССР, лауреат премии правительства РФ, заслуженный деятель науки и техники РФ. Область научных интересов: кинетические и термодинамические аспекты крашения текстильных материалов, создание сольватационной теории управления этими процессами; разработка и математическое описание принципиально новых технологий подготовки, крашения, печатания и заключительной отделки текстильных материалов.

153460 Иваново, просп. Ф. Энгельса, д. 7, ИГХТУ, тел. (0932)41-78-55.

Текстильные вспомогательные вещества играют огромную роль на всех стадиях обработки волокнистых материалов в химико-текстильных производствах. Они используются для ускорения технологических процессов и повышения качества текстильных материалов, в целях экономии крупнотоннажных реагентов, тепловой и электрической энергии, для придания изделиям новых эксплуатационных, гигиенических и других потребительских и специальных свойств.

Текстильные вспомогательные вещества как средство совершенствования технологий подготовки тканей из целлюлозных волокон

В процессах подготовки текстильных материалов текстильные вспомогательные вещества используют как моющие, стабилизирующие и регулирующие средства, обладающие высокой смачивающей, сольватирующей и экстракционной способностью по отношению к естественным спутникам целлюлозных и других природных волокон и к тем веществам, которые наносят на текстильные волокна и полуфабрикаты в прядильном и

ткачком производствах (замасливатели, шлихта и другие композиции).

В комбинации с такими реагентами, как едкий натр, кислоты, окислители, восстановители, которые разрушают сопутствующие вещества природных волокон, текстильные вспомогательные вещества эффективно извлекают из обрабатываемых материалов продукты разрушения. При этом для достижения наибольших результатов в проведении операций очистки текстильных материалов от нежелательных примесей можно либо усиливать действие реагентов, разрушающих эти примеси и тем самым придающих им растворимость в водных растворах, либо повышать эффективность сольватационно-экстракционного действия текстильных вспомогательных веществ на продукты разрушения естественных и искусственно нанесенных на текстильные материалы загрязнений.

Эффективность деструктирующего действия растворов едкого натра разной концентрации на естественные спутники целлюлозы в растительных волокнах наглядно иллюстрирует рис. 1 [1]. Верхняя штриховая линия на этом рисунке обозначает уровень капиллярности, кото-

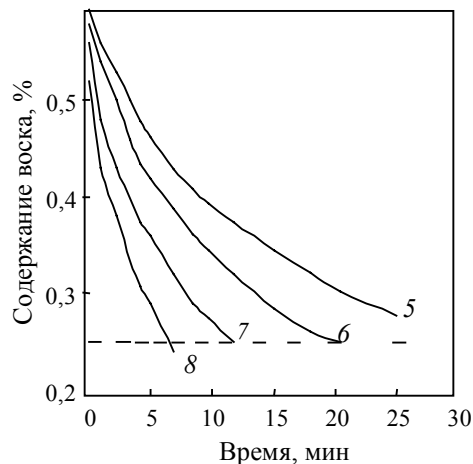
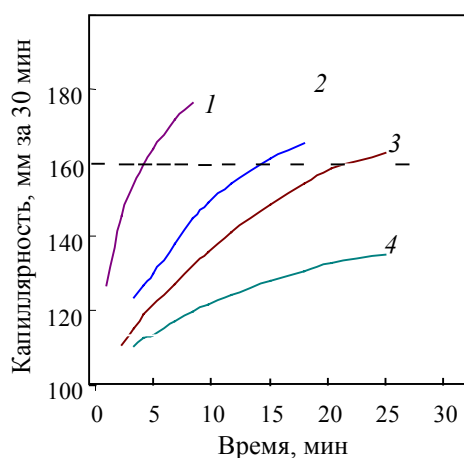


Рис. 1. Влияние концентрации едкого натра на капиллярность и степень удаления воскообразных веществ при отварке хлопчатобумажных тканей

1, 2, 3, 4 — капиллярность при концентрации едкого натра 100, 70, 50, 25 г/л, соответственно; 5, 6, 7, 8 — содержание воскообразных веществ при концентрации едкого натра 25, 50, 70, 100 г/л, соответственно

рый достигается при обработке хлопчатобумажной ткани раствором едкого натра в концентрации 20 г/л в обычных условиях проведения процесса отварки, а именно, при температуре около 100 °С и длительности более 60 мин. Нижняя штриховая линия соответствует остаточному содержанию воскообразных веществ в волокне, равному ~ 0,25 %. При дальнейшем снижении содержания в волокне этих веществ приданные текстильному материалу капиллярные свойства практически не изменяются.

Из данных рис. 1 видно, что по мере нарастания концентрации едкого натра в варочном растворе длительность процесса сокращается. Так, при концентрации NaOH 100 г/л процесс можно провести за 5 мин, однако при этом резко возрастает расход реагента.

В процессе отварки текстильных материалов из растительных волокон едкий натр действует не только как активный разрушитель спутников целлюлозы, но и способствует набуханию волокна, ускоряя проникновение в него различных реагентов. Резкое увеличение набухания волокна под влиянием едкого натра наблюдается уже при концентрации его в растворе 20 г/л. Дальнейшее повышение концентрации едкого натра не оказывает существенного влияния на этот показатель (табл. 1) [2]. Следовательно, избыток едкого натра в растворе расходуется на увеличение степени и скорости разрушения естественных спутников целлюлозы и других веществ, нанесенных на текстильный материал в процессах прядения и ткачества. Под воздействием едкого натра макромолекулы примесей разрушаются и образующиеся растворимые продукты экстрагируются из волокна варочным раствором.

Применение в процессах отварки современных текстильных вспомогательных веществ, обладающих эффективным сольватирующим действием, позволяет не доводить деструкцию спутников целлюлозы до образования продуктов, растворимых в щелочных варочных растворах, а извлекать из волокна продукты неполного разрушения за счет активной сольватации их молекулами текстильного вспомогательного вещества. Сказанное достаточно хорошо прослеживается при анализе данных табл. 2 [3, 4].

При использовании в качестве текстильного вспомогательного вещества препарата "Талка" высокие результаты очистки ткани от примесей и, следовательно, хорошие показатели по капиллярности достигают

Таблица 2

Капиллярность ткани после отварки в растворах едкого натра с добавкой текстильных вспомогательных веществ

Физико-химические свойства целлюлозных волокон, обработанных раствором едкого натра

Концентрация едкого натра, г/л	Набухание, %	Доступность, %	Сорбция воды, моль на один моль глюкозного остатка
0	—	41	0,704
20	15,2	44	0,709
40	18,3	44	0,725
60	18,3	45	0,788
80	20,5	45	0,788

(ТВВ)

Варочный раствор		Капиллярность ткани в мм за 30 мин
едкий натр, г/л	ТВВ, г/л	
40	"Талка" 0,3	140—150
25	Феноксол БВ, 0,5	135—140
20	То же	130—135
18	—	125—130

ся только при концентрации едкого натра в варочном растворе 40 г/л. Замена препарата "Талка" на более эффективный продукт Феноксол БВ позволяет в два раза снизить концентрацию едкого натра практически без ущерба для очистки ткани от примесей, если судить по показателям капиллярности, которые находятся на уровне нормативных требований. Примерно такими же, как и Феноксол БВ, сольватационно-экстракционными свойствами обладают и другие препараты, в частности Метекс и Дексол, производимые АО "ИвХимпром". Следует отметить также тот факт, что названные препараты содержат активные компоненты, улучшающие смачиваемость текстильных материалов и, следовательно, способность их к набуханию. Наличие смачивателей обеспечивает быстрое проникновение едкого натра в волокно, поэтому отпадает надобность в создании высокого градиента этого реагента на поверхности волокна путем повышения концентрации его в растворе.

Приведенные данные, характеризующие высокую эффективность действия современных текстильных вспомогательных веществ, позволяющая сделать вывод о том, что для совершенствования процессов подготовки текстильных материалов в ряде случаев выгоднее идти не по пути ужесточения условий обработки за счет повышения концентрации едкого натра в варочных растворах, а использовать текстильные вспомогательные вещества с целенаправленно заданными свойствами.

При концентрации едкого натра в варочном растворе ниже 20 г/л снижение капиллярных свойств ткани становится уже заметно ощутимым (см. табл. 2), и в этом случае нужно использовать еще более эффективные текстильные вспомогательные вещества или усилить деструктирующее действие едкого натра путем внедрения добавок, катализирующих процесс разрушения примесей. В качестве таких добавок предлагают использовать ронгалит [5, 6], диоксид тиомочевины, тиомочевину, сульфид натрия, борогидрид натрия [7, 8], антрахинон и его производные [9, 10]. Способность производных антрахинона ускорять деструкцию примесей в целлюлозных волокнах иллюстрируют данные табл. 3.

Следует ожидать, что наибольшую активность ускорители процессов разрушения спутников целлюлозы будут проявлять в том случае, если использовать композиционные составы их совместно с поверхностно-активными веществами, комплексообразователями и некоторыми другими компонентами, положительно

Таблица 1

Таблица 3

Каталитическая активность производных антрахинона в процессах щелочной отварки хлопчатобумажной ткани.

Для сравнения указаны данные для гидросульфита натрия

Добавка	Степень удаления примесей, %
Без добавки	36,6
Гидросульфит натрия	41,2
Антрахинон	60,6
Антрахинон-1,5-дисульфонат натрия	63,6
Антрахинон-2-моносulfонат натрия	64,7
Антрахинон-1,8-дисульфонат калия	62,8
1-Аминоантрахинон	56,8
1-Хлорантрахинон	61,2

воздействующими на прохождение процессов эмульгирования и экстракции продуктов разрушения из текстильного материала. Безусловно, разработка таких композиционных препаратов будет способствовать более широкому промышленному применению сольватационных процессов отварки текстильных материалов.

Приведенные в табл. 3 данные показывают, что наличие в щелочном варочном растворе ускорителей антрахинонового ряда увеличивает степень удаления примесей примерно в два раза по сравнению с отваркой без ускорителя и в 1,5 раза в присутствии гидросульфита натрия (бисульфита натрия), который обычно применяют для этой цели в процессах отварки. При этом степень удаления воскообразных веществ увеличивается на 15—18 %, пектиновых веществ на 13—15 %, крахмальной шлихты на 10—14 % и лигнина в 1,6—1,8 раза по сравнению с отваркой в обычных условиях. Химическое действие антрахиноновых ускорителей разрушения сопутствующих примесей состоит в том, что в начале процесса отварки они окисляют примеси углеводной природы (крахмальная шлихта, пектины, полисахариды), переходя при этом в восстановленную форму. Восстановленный хинон взаимодействует с электроноакцепторными интермедиатами лигнина (продукты гидролиза лигнина), вызывая распад β-арилэфирных связей в его макромолекуле с образованием исходного продукта, который снова взаимодействует с углеводными компонентами примесей, и весь цикл многократно повторяется до полного их разрушения [11, 12].

Наиболее удобными в непрерывных процессах щелочной отварки хлопчатобумажных тканей показали себя 1,5-антрахинондисульфонат натрия и антрахинон-2-моносulfонат натрия. Эти соединения достаточно хорошо растворимы и образуют в варочном растворе лабильную окислительно-восстановительную систему (потенциал 0,71—0,63 В), обеспечивающую эффективное удаление из волокна примесей различной природы.

В настоящее время более 85 % всех волокнистых материалов отбеливается пероксидом водорода. В этом виде пероксид водорода почти не оказывает отбеливающего действия. Процесс вызывается и регулируется созданием требуемого значения pH среды и введе-

нием в белящий пероксидный раствор подходящего стабилизатора. При белении в щелочной среде для этой цели наиболее часто используют силикат натрия, который обладает буферными свойствами, способностью дезактивировать каталитическое действие солей тяжелых металлов на процесс разложения пероксида водорода и вследствие этого сводит к минимуму распад окислителя с выделением свободного кислорода. Вместе с тем силикат натрия обладает и большим недостатком — склонностью к образованию труднорастворимых силикатов в результате дегидратации и взаимодействия с солями жесткости воды (что может иметь место при обсыхании материала на отжимных валах). В связи с этим неоднократно предпринимались попытки найти эквивалентный по эффективности стабилизирующего действия заменитель силиката натрия или создать такие стабилизирующие системы, в которых бы его отрицательные свойства проявлялись в минимальной степени [13].

В целях снижения содержания силиката натрия в белящем щелочно-пероксидном растворе, а в ряде случаев и для полного его исключения, предложено проводить процесс беления целлюлозных текстильных материалов с использованием вместо пероксида водорода монопероксогидрата мочевины (гидроперита) [14] или вводить дозированные добавки мочевины в раствор пероксида водорода [15]. Добавки мочевины позволяют на 2—3 % повысить показатель белизны ткани, на 10—15 % улучшить ее прочностные характеристики, на 20—25 % снизить содержание пероксида водорода и силиката натрия в белящем растворе.

Негативное действие на целлюлозные волокна кислорода, выделяющегося при разложении пероксида водорода, можно предотвратить не только путем снижения его образования в процессе беления, но и посредством возврата в цикл отбеливания. Это достигается при введении в белящий пероксидный раствор в качестве стабилизатора композиционных препаратов, включающих моно- и дисульфонаты антрахинона и поверхностно-активные вещества типа Синтафа 794 или Синтамида-5 вместо силиката натрия. Наличие в белящей системе производных антрахинона, продуктов распада естественных спутников целлюлозы и крахмала шлихты, обладающих восстановительными свойствами, создает условия для многократного превращения кислорода, выделяющегося при разложении пероксида водорода, обратно в активный отбеливающий реагент — пергидроксил-ион [16, 17]. В результате достигаются высокие показатели белизны и происходит дополнительная очистка текстильного материала от примесей (табл. 4) [18]. Возрастание при белении показателей очистки тканей от примесей четко прослеживается при сопоставлении данных табл. 3 и 4.

В процессе мерсеризации тканей их подвергают воздействию концентрированных растворов едкого натра (200—225 г/л). При этом по целому ряду соображений очень часто бывает выгодно подвергать обработке суровую ткань, которая плохо пропитывается концентрированными щелочными растворами. Для преодоления возникающих технических сложностей ткань перед обработкой запаривают насыщенным водяным паром и в пропиточный раствор вводят текстильные вспомогательные вещества, способствующие проникновению едкого натра в суровое хлопковое волокно.

Таблица 4

Степень удаления сопутствующих примесей и показатели качества ткани, достигаемые при пероксидном белении в присутствии стабилизирующих систем

Стабилизирующие системы	Степень удаления примесей, %	Капиллярность ткани, мм	Белизна, %
Силикат натрия	64,0	140,0	80,0
Антрахинон	72,0	153,0	82,2
Антрахинон-1,5-дисульфонат натрия	74,5	160,0	82,9
Антрахинон-2-моносульфонат натрия	73,0	160,0	82,5
Синтаф 794	70,2	158,0	81,5
Антрахинон-1,5-дисульфонат натрия + Синтаф 794	78,9	166,0	83,3

В концентрированных растворах щелочей многие текстильные вспомогательные вещества неустойчивы и теряют свою активность, поэтому выбор их очень ограничен. Сказанное можно иллюстрировать данными рис. 2, из которых следует, что при концентрациях едкого натра более 175 г/л все использованные в работе текстильные вспомогательные вещества, кроме препарата Метекс, не оказывают положительного влияния на смачиваемость суровой ткани — они утрачивают активность, и время смачивания резко возрастает.

Применение препарата Метекс позволяет достигнуть хороших результатов пропитки суровой ткани при концентрациях едкого натра 200 г/л. Время смачивания ткани при этом не превышает 20—25 с. За этот период времени под влиянием препарата Метекс уже при концентрации едкого натра 175 г/л происходит перестройка структуры природной целлюлозы I в целлюлозу II, при-сущую мерсеризованной ткани.

Для технической оценки качества суровой ткани, мерсеризованной в присутствии в пропиточном растворе препарата Метекс, определены показатели баритового числа (табл. 5). Напомним, что баритовое число — это

отношение адсорбции гидроксида бария мерсеризованным и немерсеризованным текстильным материалом. Чем выше этот показатель, тем лучше качество мерсеризованной ткани. Для хлопчатобумажных тканей этот показатель обычно лежит в пределах 135—140.

Таблица 5

Эффективность действия препарата Метекс при мерсеризации суровой ткани

Концентрация едкого натра в пропиточном растворе, г/л	Показатели баритового числа, %	
	без препарата	с препаратом
175	110	135
200	126	140
225	138	146

Как видно из табл. 5, технически приемлемые показатели баритового числа для ткани, мерсеризованной в присутствии препарата Метекс, достигаются уже при концентрации едкого натра 175 г/л, что вполне согласуется с данными о структурных переходах целлюлозы I в целлюлозу II.

Применение препарата Метекс при концентрации его 0,3—0,8 г/л в пропиточном растворе для мерсеризации отбеленных тканей дает возможность снизить содержание едкого натра с 200 до 170 г/л и получить при этом высокие показатели баритового числа на уровне 135—140 [19].

Биохимические технологии в химико-текстильных процессах

При решении многих проблем совершенствования существующих и создания новых технологий отделки текстильных материалов особая роль отводится биохимическим методам обработки. Это направленная очистка волокон от естественных спутников и примесей, смягчение, модифицирование и полировка их поверхности, усиление эффектов отбеливания, промывки и многие другие приемы и методы резкого ускорения процессов, повышения добротности и качества готовой продукции. Весьма важно, что биохимические технологии позволяют сделать производство более экологически чистым и экономичным, так что значимость таких технологий очень велика.

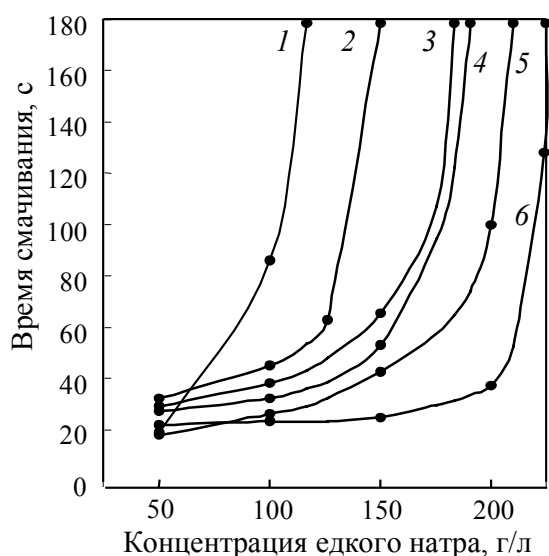


Рис. 2. Влияние концентрации едкого натра на время смачивания хлопчатобумажной ткани при использовании различных текстильных вспомогательных веществ:

1 — Синтанол БВ; 2 — Неонол АФ; 3 — Сульфосид-31; 4 — Феноксил БВ; 5 — Дексол; 6 — Метекс

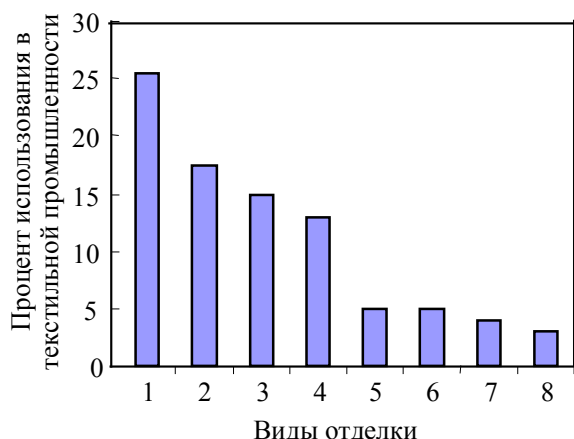


Рис. 3. Использование биохимических технологий при отделке текстильных материалов (обобщенные данные для текстильных производств стран Европы):

1 — мягчение; 2 — расшлихтовка; 3 — беление; 4 — глянце-вание; 5 — биоминерализация; 6 — противоусадочная от-делка; 7 — биолощение; 8 — карбонизация

За рубежом эти технологии применяют не только для повышения эффектов существующих способов отделки, но и для придания изделиям новых свойств (рис. 3). В текстильной промышленности России биотехнологии наиболее часто применяют при расшлихтовке тканей. Для этой цели используют различные ферментные препараты, в частности, для гидролиза крахмальной шихты при обработке целлюлозных волокон применяют препа-раты на базе амилаз—ферментов, катализирующих разрушение этого полисахарида [20].

В настоящее время ведется интенсивный поиск но-вых приемов использования биопрепаратов при разра-ботке химико-текстильных технологий. В частности, для усиления эффекта действия амилаз их комбинируют с малопеняющимися текстильными вспомогательными веществами и специальными стабилизаторами, которые

не только предотвращают разрушение биопрепарата, но и существенно ускоряют и улучшают очистку текстиль-ного материала на стадии его отбеливания пероксидом водорода. В качестве примера такой композиции можно назвать препарат Биотекс ПН, который хорошо зареко-мендовал себя при расшлихтовке и пероксидном беле-нии вискозных штапельных, легких хлопчатобумажных, хлопкополиэфирных и хлопкосиблоновых тканей [21].

Особый интерес представляют полиферментные составы для подготовки льняных материалов. Из-за высокого содержания сопутствующих примесей и осо-бенностей морфологического строения технического льняного волокна подготовку таких материалов в на-стоящее время осуществляют по многостадийным и очень длительным процессам. Переход на технологии, включающие биообработку, позволяет сократить дли-тельность процесса подготовки льняных материалов за счет исключения стадии щелочной отварки и получить при этом высоких показателей очистки материала от примесей. Например, по данным работы [20] при ис-пользовании препарата, содержащего в качестве актив-ных компонентов ферменты пектиназу и целлюлазу, остаточное содержание примесей в волокне доводится до 9,9 % против 9,1 % при щелочной отварке, а при по-следующем пероксидном белении эти показатели сни-жаются, соответственно, до 4,0 и 4,3 %, т.е. в целом процесс, включающий биообработку, более эффективен по сравнению с традиционной технологией, основу кото-рой составляет щелочная отварка.

Возможные области применения ферментных компо-зиций в технологиях подготовки льняных материалов приведены в табл. 6 [20]. К настоящему времени отрабо-таны технологии подготовки льняных материалов с ис-пользованием биопрепаратов и проведены производст-венные испытания с получением опытных партий тканей и полуфабрикатов в виде котонина, ваты, ровницы (табл. 7). Приведенные данные подтверждают полез-ность использования биохимических технологий не только с точки зрения достижения более высоких пока-зателей подготовки в сравнении с обычной технологией, но и возможность придания тканям мягкого грифа без дополнительных обработок.

Таблица 6

Области использования ферментных композиций при обработке льняных материалов

Льняной материал и стадии обработки	Ферментная композиция
Отходы льнопроизводства, изготовление прядогом котонина	Пектиназы, эмульгатор, мягчитель
льняной ваты	Целлюлазы, пектиназы, неионогенные ПАВ
Ровница	
для мокрого прядения	Пектиназы, гемицеллюлазы, неионогенные ПАВ
расшлихтовка	Амилазы, неионогенные ПАВ
Ткань	
мягчение	Амилазы, пектиназы или амилазы, целлюлазы
промывка	Амилазы, целлюлазы, неионогенные, анионоактивные ПАВ

Таблица 7

Результаты производственных испытаний технологий подготовки льняных тканей.

Ходовая технология — расшлихтовка щавелевой кислотой,
биотехнология — ферментативная расшлихтовка препаратом Биотекс

Льняная ткань	Технология обработки	Степень расшлихтовки, %	Свойства обработанной ткани		
			капиллярность, мм	белизна, %	жесткость, ед.
Жаккардовая, скатерная (Гаврилов-Ям, линия ЛЖО)	Ходовая	50	45	82,0	13,7
	Биотехнология	85	70	83,4	12,5
Костюмная (Гаврилов-Ям, аппарат ВК-3)	Ходовая	30	40	88,5	20,5
	Биотехнология	75	65	89,4	18,4
Простынная (Кострома, линия Беннигер)	Ходовая	28	45	86,6	17,4
	Биотехнология	65	75	86,8	17,4
Популярная простынная (Кострома, линия Беннигер)	Ходовая	35	105	86,3	14,4
	Биотехнология	50	120	87,1	10,8
Котонин-содержащая бязь (АО "Меланж", Иваново, линия Вакаяма)	Биотехнология	65	80	83,5	—

Роль текстильных вспомогательных веществ в процессах крашения и печатания текстильных материалов

Успешно решить основные задачи крашения и печатания — достигнуть заданной интенсивности, равномерности и прочности окраски без применения текстильных вспомогательных веществ практически невозможно. В случае печатания тканей добавляется еще одно обязательное условие — удержать краситель при нанесении печатной краски на ткань в пределах контура рисунка. Все эти основные и многие другие частные задачи решаются путем применения совместно с красителем текстильного вспомогательного вещества, выбор которого определяется его химической природой и назначением.

Для повышения окрашиваемости текстильных материалов наряду с обычными приемами регулирования температурного и концентрационного режима, а также электролитного и кислотно-щелочного состава красильного раствора очень часто прибегают к использованию веществ, эффективно влияющих на степень сольватации активных центров волокна и частиц красителя (молекул или ионов) в красильном растворе. При этом процесс крашения строится таким образом, чтобы через определенные промежутки времени или на разных его стадиях можно было регулировать степень сольватации волокна и красителя для обеспечения максимально быстрого и полного протекания сорбции и диффузии красителей в волокне. Эффективность такого приема регулирования процесса крашения применительно к различным типам волокон и красителей всесторонне обоснована [см., например, 22, 23]. Направленное протекание сольватационных процессов в системе воло-

но—краситель в присутствии наиболее подходящего для данной системы текстильного вспомогательного вещества позволяет добиться положительного эффекта одновременно как в части окрашиваемости волокна, так и в достижении высокой равномерности окраски [24, 25]. Широкий выбор препаратов такого типа приведен в работе [26].

Функции текстильных вспомогательных веществ в процессах крашения и печатания текстильных материалов сводятся к следующему [27]:

— повышение эффективности пластифицирующего действия на структуру волокнообразующих полимеров с целью активации волокон;

— интенсификация и катализ процессов колорирования текстильных материалов;

— целенаправленное изменение коллоидного состояния красителей в водных системах для придания им новых желаемых свойств.

Особенно остро проблема достижения равномерных окрасок касается крашения изделий из смеси гидрофильных и гидрофобных волокон, например хлопкополиэфирных тканей. Обычно в этом случае используют одновременно два типа красителей: один — для окрашивания гидрофильной составляющей смеси волокон, другой — для гидрофобной. На стадии промежуточной сушки ткани, пропитанной красильным раствором, создаются благоприятные условия для миграции нефиксированного красителя вместе с потоком испаряющейся влаги и пара. Для подавления нерегулируемого перемещения красителей в окрашиваемой ткани и устранения возможности получения неравномерной окраски в красильный раствор вводят антимигранты, которые об-

разуют с красителями лабильные соединения, способные перемещаться в ткани вместе с потоками испаряемой из волокна воды. На стадии же фиксации красителей в окрашиваемом материале при его термообработке эти лабильные образования разрушаются, и высвобождающиеся красители активно проникают внутрь волокна и взаимодействуют с его активными центрами.

Для реализации на практике такого механизма достижения равномерных окрасок при крашении смешанных тканей предложены различного типа композиционные и индивидуальные препараты, в состав которых часто включают высокомолекулярные соединения, склонные к образованию с красителями лабильных продуктов [28].

Для повышения прочности окраски текстильного материала используют специальные препараты-закрепители. В качестве таких препаратов до недавнего времени служили продукты начальной конденсации дициандиамида или некоторых других аналогичных соединений с формальдегидом в виде водных растворов уксуснокислых солей этих оснований. У нас в стране выпускались препараты ДЦУ, Устойчивый-2, закрепитель ДЦМ. Применение этих закрепителей обеспечивает получение окрасок требуемой устойчивости к стирке (препараты ДЦУ или Устойчивый-2) и к действию света и погоды (закрепитель ДЦМ). В настоящее время из-за ужесточающихся требований к допустимому содержанию формальдегида в тканях применение названных препаратов резко ограничено.

Для выхода из создавшегося положения предложено использовать закрепители на бесформальдегидной основе. К числу таких препаратов относятся Бикол М, Бикол У. Они повышают прочность окрасок текстильных материалов при крашении водорастворимыми красителями. В первую очередь это относится к прямым красителям, но в ряде случаев данные закрепители позволяют свести к минимуму и те негативные моменты, которые проявляются при крашении и печатании текстильных материалов активными красителями. Известно, что при крашении за счет гидролиза теряется от 10 до 30% активного красителя. Эти потери и усложнение процесса промывки окрашенных и напечатанных материалов существенно снижают экономические показатели применения активных красителей. Использование высокоактивных закрепителей дает возможность не доводить процесс промывки ткани до полного удаления из нее гидролизованного красителя и тем самым позволяет снизить затраты как при промывке, так и за счет потерь красителя.

Что касается роли и выбора текстильных вспомогательных материалов для процессов печатания тканей, то здесь наибольшее значение имеют загустители и некоторые другие компоненты печатных красок. Особенно остро этот вопрос встает при печатании текстильных материалов активными красителями и пигментами.

При печатании активными красителями нельзя применять в качестве загустителей обычные крахмальные составы, так как краситель одновременно может реагировать и с волокном, и с крахмалом. В результате сильно затрудняется промывка напечатанной ткани, повышается ее жесткость и увеличиваются непроизводительные потери красителя.

С точки зрения техники печатания и достижения высоких показателей качества напечатанных тканей при печатании активными красителями наиболее приемлемыми зарекомендовали себя загустители альгинатной природы. Хорошие результаты обеспечивают эфиры

крахмала и целлюлозы, а также некоторые типы синтетических загустителей. Перечень этих препаратов, способы приготовления загусток на их основе, свойства и области применения приведены в справочнике [29].

Оригинальные способы использования модифицированных крахмальных загусток при печатании тканей активными красителями описаны в [30, 31]: для дезактивации крахмала часть его гидроксильных групп окисляют до карбоксильных или непосредственно в печатной краске преобразуют в малоустойчивые эфирные группы с помощью препарата Принтанола С [31].

При печатании пигментами текстильным вспомогательным веществам отводится решающая роль в достижении высоких показателей качества напечатанных тканей. Дело в том, что при печатании этим способом ткань не промывают и, следовательно, на ней остается все то, что входило в состав печатной краски. Это в первую очередь загустители, связующие вещества и мягчители. Эти компоненты, остающиеся после обработки ими материала на ткани, не должны ухудшать ее технические показатели и, главным образом, не повышать жесткость.

В качестве загустителей при печатании пигментами чаще всего используют аммониевые соли полиакриловой кислоты или ее сополимеров. Они обеспечивают получение печатных красок с заданными печатно-техническими свойствами, что необходимо на стадии нанесения печатной краски на ткань. На стадии сушки и особенно термофиксации пигмента соли полиакриловых кислот разлагаются, и образующиеся при этом свободные поликислоты, не обладающие растворимостью в воде, повышают устойчивость отпечатков к мокрым обработкам. Более того, свободные поликислоты выполняют функции катализатора при фиксировании пигмента на ткани с помощью связующего вещества. Для интенсификации процесса в состав загустителя пигментной печатной краски вводят дополнительные катализаторы типа хлорида аммония или других солей.

Вторым компонентом пигментной печатной краски является связующее вещество (биндер), которое включает термопластическую и термореактивную составляющие. Из числа термопластиков наиболее часто используют производные полиакриловых кислот, полибутадиены или полиуретаны. В качестве сшивающего реагента применяют модифицированные мочевино- или меламиноформальдегидные предконденсаты с низким содержанием формальдегида. Они увеличивают устойчивость окрасок к мокрым обработкам и к трению.

Мягчители необходимы для достижения желаемого грифа ткани, однако их применение может отрицательно сказаться на прочностных показателях печати. Поэтому в своем стремлении добиться указанных свойств технологи должны находить компромиссное решение.

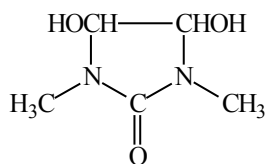
Многочисленные примеры использования текстильных вспомогательных веществ в качестве загустителей, связующих, мягчителей и в целом пигментных составов различных фирм приведены в специальном выпуске журнала "Текстильная химия", 1996 г. В работе [32] дан анализ возможностей применения при печатании текстильных материалов пигментами полиуретановых иономеров различного строения, но, к сожалению, при этом не приводятся конкретные примеры их практической реализации.

Текстильные вспомогательные вещества как сшивающие реагенты при заключительной отделке целлюлозных текстильных материалов

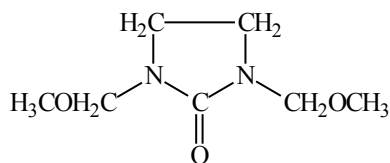
Для придания изделиям из хлопка и гидратцеллюлозных волокон эффекта несминаемости и малоусадочности до недавнего времени очень широко и успешно использовались формальдегидсодержащие препараты в виде различных метилольных производных мочевины и меламина — так называемые предконденсаты мочевино- и меламино-формальдегидных смол. Эти препараты прочно вошли в практику заключительной отделки текстильных материалов для повышения их добротности, улучшения эксплуатационных свойств и получения различных модных эффектов [29].

Существенным недостатком всех этих препаратов является выделение формальдегида как на стадии отделки текстильных материалов, так и в условиях их эксплуатации и хранения. Поэтому в настоящее время ведется интенсивный поиск новых препаратов на бесформальдегидной основе.

Один из вариантов решения поставленной задачи заключается в модификации структуры существующих отделочных препаратов путем полного устранения из них метилольных CH_2OH групп, являющихся источником выделения формальдегида при отделке и хранении текстильных материалов, или путем алкилирования этих групп с превращением их в группы CH_2OCH_3 . У алкилированных метилольных групп склонность к гидролитическому отщеплению существенно снижена, так что возможность выделения формальдегида уменьшается. Препараты первого типа получили название бесформальдегидных, второго типа — малоформальдегидсодержащих, примеры таких препаратов:



бесформальдегидный



малоформальдегидсодержащий

Надо отметить, что оба типа препаратов значительно дороже традиционных, на формальдегидной основе, и применение их сопряжено с рядом технических трудностей. Для успешного проведения технологических процессов с использованием подобных препаратов требуются более жесткие температурно-временные парамет-

ры, что отрицательно сказывается на результатах отделки текстильных материалов. С приобретением задаваемого качества снижаются в целом их показатели износостойкости в большей степени, чем при использовании традиционных, содержащих формальдегид препаратов. Это означает, что избранный путь создания бесформальдегидных отделочных препаратов на базе предконденсатов мочевино- и меламино-формальдегидных смол пока еще не доведен до полной взаимозаменяемости. Необходимо найти иные вещества, содержащие такие активные группировки (вместо метилольных), которые позволяли бы проводить реакцию сшивки макромолекул целлюлозы при заключительной отделке тканей без указанных выше негативных последствий.

Другой вариант решения проблемы бесформальдегидной технологии заключительной отделки целлюлозных текстильных материалов базируется на использовании поликарбоксилсодержащих кислот, способных сшивать макромолекулы целлюлозы за счет образования поперечных сложноэфирных связей. Впервые возможность осуществления процесса такой отделки была продемонстрирована еще в 1963 г. [33]. В последующих работах были подобраны наиболее подходящие поликарбоксикислоты, катализаторы процесса и оптимальные параметры его проведения [34, 35]. В качестве таких сшивающих агентов рекомендуются 1,2,3,4-бутантетракарбоновая кислота, 1,2,3-пропантрикарбоновая кислота, лимонная кислота, малеиновая и некоторые другие кислоты с числом карбоксильных групп от 4 до 6, при этом предпочтение отдается именно последним.

Структура продукта взаимодействия лимонной и 1,2,3,4-бутантетракарбоновой кислот с целлюлозой представлена на рис. 4.

Применение бутантетракарбоновой кислоты в качестве отделочного препарата несколько ограничивается ее высокой стоимостью, а лимонная кислота вызывает пожелтение хлопчатобумажной ткани во время термообработки. Для подавления этого нежелательного эффекта в состав пропиточного раствора вводят полиэтиленгликоли или борную кислоту.

Для ускорения реакции сшивки макромолекул целлюлозы с помощью поликарбоксикислот предложено использовать различные катализаторы органического и неорганического происхождения. Из них наиболее эффективными оказались фосфорсодержащие неорганические соединения, в частности, гипофосфит $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, фосфаты $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, пирофосфат $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Наилучшие результаты по показателям отделки тканей достигаются при использовании гипофосфита натрия. Однако гипофосфит натрия — дорогостоящий продукт. Его количество может быть сокращено путем добавления других катализаторов, например динатрийгипофосфита. Типичными условиями для фиксации поликарбоксикислот в целлюлозных волокнах являются: длительность термообработки 45—90 с при температуре 180 °С или 15 с при 215 °С.

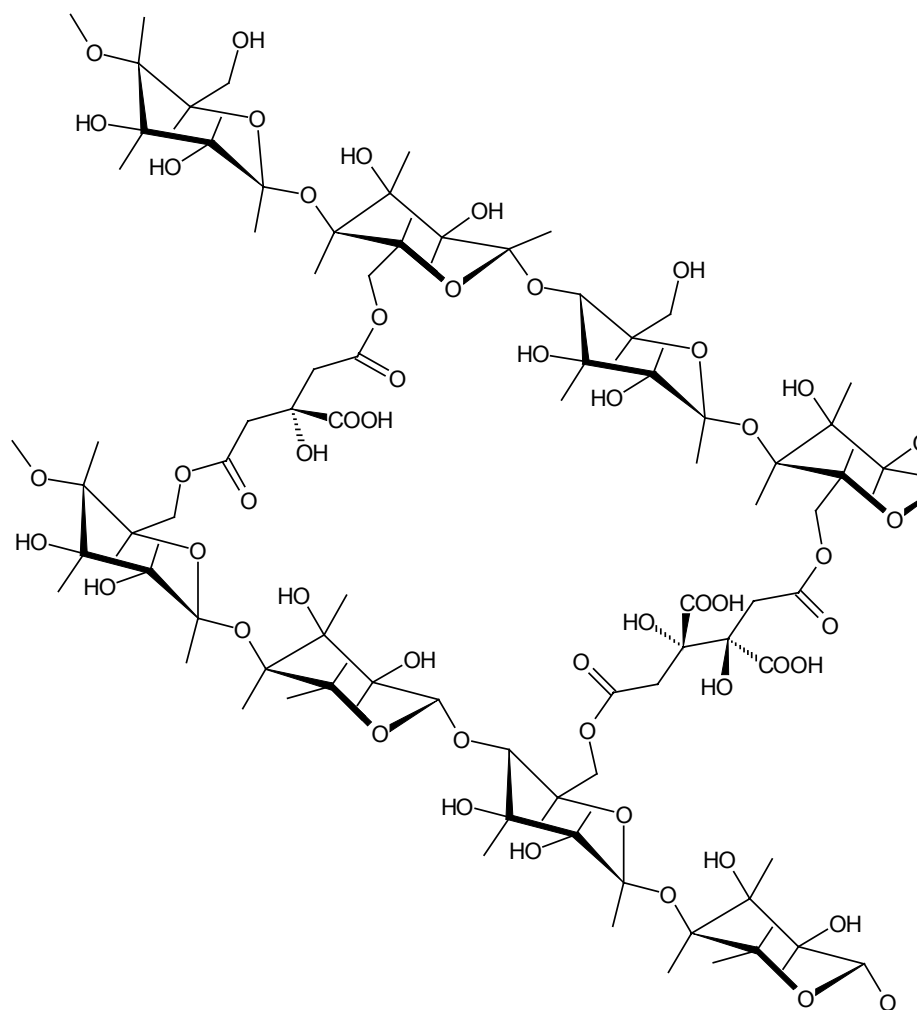


Рис. 4. Схема образования эфирных мостиков в процессе сшивки целлюлозных цепей бутантетракарбонной и лимонной кислотами

Эффективность использования поликарбоксикислот в качестве отделочных препаратов для придания хлопчатобумажным тканям свойств несминаемости иллюстрируют данные табл. 8. Как видно, применение поликарбоксикислот обеспечивает получение примерно тех же результатов, что и при использовании хорошо зарекомендовавшего себя формальдегидного препарата кар-

бамола ГЛ.

Новые источники энергии для осуществления химико-текстильных процессов

Успех воздействия на текстильные материалы красителей, текстильных вспомогательных веществ и других реагентов во многом зависит от источника энергии, под-

Таблица 8

Показатели несминаемой отделки хлопчатобумажной ткани поликарбоксикислотами и формальдегидсодержащим препаратом Карбамолом ГЛ

Препарат	Катализатор	Суммарный угол восстановления складки	Сохранение устойчивости	
			к раздиранию, %	к разрыву, %
1,2,3,4-Бутантетракарбонная кислота	NaH ₂ PO ₂	285—300	51—67	49—59
	NaH ₂ PO ₄	282—304	51—59	50—55
	Na ₂ HPO ₄	267—285	65—73	55—76
Лимонная кислота	NaH ₂ PO ₂	240—268	62	50—61
	Смешанный	247—264		55—64
Карбамол ГЛ	MgCl ₂	261—280	49—57	44—60

водимой к волокну для проведения химических реакций, лежащих в основе подготовки, крашения, печатания и заключительной отделки. В современных условиях для этой цели помимо обычных тепловых воздействий все шире применяют так называемый диэлектрический нагрев — нагрев диэлектриков в электромагнитном поле высокой (10^6 — 10^7 Гц) и сверхвысокой (10^9 — 10^{10} Гц) частот [36, 37].

Физическая сущность метода заключается в том, что полярные фрагменты макромолекул волокна, а также молекулы красителей, компоненты текстильных отделочных препаратов, соли, воды и других применяемых в крашении веществ, обладающих дипольным моментом, под действием наведенного внешнего электромагнитного поля приходят в движение; колебательные высокочастотные процессы сопровождаются интенсивным межмолекулярным трением, что приводит к выделению большого количества теплоты. Скорость нагрева волокнистого материала превышает $100\text{ }^\circ\text{C}$ в секунду, а коэффициент полезного действия утилизации энергии достигает 85%.

Благодаря высокой скорости нагрева и равномерности температурного поля во всем объеме материала, обрабатываемого в высокочастотном (ВЧ) поле, миграционные процессы сводятся к минимуму. Скорость удаления влаги из волокнистого материала в данном случае превышает скорость гидролиза красителей и деструкции химических препаратов.

При ВЧ-фиксации скорость диффузии красителей в полимерных материалах выше примерно на два порядка, чем в условиях базовых термической и запарной технологий обработки текстильных материалов. Это обусловлено следующими причинами: удалением из пор волокна “защемленного” воздуха и создание эффекта вакуумирования объема пор; повышением сегментарной подвижности макромолекул волокна и молекул красителя; созданием градиента давления на границах и внутри пор волокна. Высокая скорость диффузии красителей в текстильных материалах при ВЧ-обработке позволяет сократить продолжительность операции фиксирования их в волокне до 6—8 с против 5—7 мин при традиционных способах теплового воздействия (термическом и запарном). Особо следует отметить, что в большинстве случаев использование ВЧ-нагрева дает возможность отказаться от операции сушки ткани после пропиточной

ванны, что существенно сокращает продолжительность всего технологического цикла крашения.

Преимущества ВЧ-обработок перед традиционными способами нагрева проявляются и в процессах подготовки текстильных материалов, например, при их мерсеризации и пероксидном белении. Активирование ВЧ-обработкой тяжелых хлопчатобумажных тканей позволяет в три раза сократить продолжительность процесса мерсеризации и на 10—15% повысить показатели их качества. При отбеливании льняных тканей пероксидом водорода в условиях ВЧ-обработки скорость процесса возрастает более, чем в 60 раз: за 8 с с волокном взаимодействует столько же пероксида водорода, сколько за 9 мин традиционной влажно-тепловой обработки.

Применение ВЧ-способа теплового воздействия на стадии заключительной отделки хлопчатобумажных тканей с целью придания им малой сминаемости обеспечивает достижение в течение 8 с тех же показателей качества, что и при традиционной технологии.

Для повышения гидрофильных свойств текстильных материалов, в частности, капиллярности, смачиваемости и водопоглощения, хорошие результаты дает обработка их в низкотемпературной плазме [38]. Активирующее действие плазмы особенно заметно для суровых тканей и тканей из химических волокон. Как видно из табл. 9, гидрофобные суровые ткани, практически не смачиваемые водой, после обработки в плазме приобретают капиллярность, свойственную подготовленным материалам. То же можно сказать и о тканях из химических волокон.

Обработка тканей в плазме сопровождается возрастанием поверхностной энергии их полимерной основы, что приводит к улучшению адгезионных свойств текстильных материалов. Этот эффект используют при дублировании тканей в швейном производстве с целью повышения прочности клеевых соединений — она возрастает в 2—6 раз, что способствует сохранению внешнего вида изделий и продлевает срок их службы.

Гидрофилизующее действие плазмы, проявляющееся в увеличении скорости смачивания, используют для интенсификации процессов химико-текстильного производства, где в условиях кратковременного контакта текстильного материала при его пропитке растворами красителей и других реагентов важную роль играет фактор поверхностной активности волокнистого материала.

Таблица 9

Гидрофильные свойства текстильных материалов, обработанных в низкотемпературной плазме

Ткань	Состав	Капиллярность*, мм/ч	Смачиваемость*, с	
“Надежда”	Хлопок	суровая	0/79	600/2—3
		подготовленная	76/155	4/1
Миткаль	Хлопок	суровая	0/115	600/1
		подготовленная	120/220	1—2/1
“Домино”	Триацетат целлюлозы	75/105	150/4	
“Скайдре”	Триацетат целлюлозы + полиэтилентерефталат	64/148	155/2	

* В числителе — данные для контрольных образцов; в знаменателе — для образцов, активированных плазмой.

Например, ткани, обработанные в плазме, окрашиваются в средние и темные тона без проведения операций отварки и отбеливания. Данный способ особенно пригоден при крашении тканей технического назначения, когда не предъявляются высокие требования к колористическим показателям окраски.

Приведенные в статье сведения не исчерпывают все возможные направления совершенствования химико-текстильных процессов, а призваны подчеркнуть непрерывно возрастающую в современных условиях роль текстильных вспомогательных веществ и новых источников энергии в повышении эффективности химико-текстильных производств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мельников Б.Н. и др. Прогресс текстильной химии. М.: Легпромбытиздат, 1988, 239 с.
2. Скачков В.И., Шарков В.И. Сб. научных трудов ленинградской лесотехнической академии. Ленинград, 1971, с. 137.
3. Козлова О.В., Одинцова О.И., Смирнова О.К., Мельников Б.Н. Тез. докл. конф. "Прогресс-98". Иваново, 1998, с. 201.
4. Козлова О.В., Одинцова О.И., Мельников Б.Н. Сб. тез. и докл. Межд. конф. по проблемам сольватации и комплексобразования. Иваново, 1998, с. 428.
5. Мельников Б.Н., Лебедева В.И., Губина С.М. Текстильная промышленность в СССР. Экспресс-инф. ЦНИИТЭИлегпром, Москва, 1984, вып. 17, с. 14.
6. Ковальчук Л.С., Раскина И.Х., Видревич Л.А., Беленький Л.И. В сб.: Химия и технология крашения, синтеза красителей и полимерных материалов, Иваново, 1979, с. 46—50.
7. Надь Г. Сб. докл. XII Межд. конгр. колористов. Дрезден, 1979, с. 20.
8. Лебедева В.И. В сб.: Совершенствование процессов крашения и методов синтеза красителей. Иваново, 1983, с. 94—96.
9. Лебедева В.И., Субботин В.Г., Мельников Б.Н. Изв. высш. учеб. заведений. Технология текст. пром-сти, 1986, № 2, с. 73—77.
10. Субботин В.Г., Лебедева В.И. В сб.: Современные способы отделки текстильных материалов. Иваново, 1986, с. 46—49.
11. Лебедева В.И., Субботин В.Г., Мельников Б.Н. Изв. высш. учеб. заведений. Технология текст. пром-сти, 1987, № 1, с. 70—73.
12. Субботин В.Г., Венедиктов Е.А., Лебедева В.И., Мельников Б.Н. Там же, 1988, № 3, с. 54—57.
13. Корчагин М.В., Стрельцов В.С. Ж. Всес. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева, 1976, т. 21, № 1, с. 13—20.
14. Петров С.В. Изв. высш. учеб. заведений. Технология текст. пром-сти, 1974, № 3, с. 90—93.
15. Лебедева В.И., Скатова Т.В. Там же, 1978, № 4, с. 64—68.
16. Шибашова С.Ю., Лебедева В.И., Долотова В.М. Там же, 1993, № 1, с. 53—57.
17. Шибашова С.Ю., Лебедева В.И., Мельников Б.Н. Там же, 1995, № 3, с. 45—48.
18. Шибашова С.Ю., Лебедева В.И., Мельников Б.Н. Там же, 1996, № 3, с. 40—45.
19. Козлова О.В., Пряжникова В.Г., Одинцова О.И. и др. Там же, 2001, № 4, с. 60—64.
20. Чешкова А.В., Мельников Б.Н. Текстильная химия. Спец. выпуск. 2000, с. 117—123.
21. Мельников Б.Н., Чешкова А.В., Лебедева В.И. Там же, 1998, № 1, с. 75—81.
22. Мельников Б.Н., Кириллова М.Н., Морыганов А.П. Современное состояние и перспективы развития технологий крашения текстильных материалов. М.: Легкая и пищевая пром-сть, 1983, 232 с.
23. Мельников Б.Н., Морыганов А.П., Калинин Ю.А. Теория и практика высокоскоростной фиксации красителей на текстильных материалах. М.: Легпромбытиздат, 1987, 208 с.
24. Смирнова С.В., Леднева И.А., Мельников Б.Н., Кочергин А.Б. Текстильная химия, 1998, № 2, с. 28—32.
25. Шкробышева В.И., Мельников Б.Н., Телегин Ф.Ю., Белокурова С.Г. Хим. волокна, 1996, № 4, с. 27—31.
26. Смирнова О.К., Клейн В.П., Мельников Б.Н., Леднева И.А. Текстильная химия, 2000, № 1, с. 44—49.
27. Морыганов А.П. Там же, 1993, № 2, с. 92—104.
28. Догаткина Н.А., Одинцова О.И., Мельников Б.Н. Вестник ИГТА, 2001, № 1, с. 57—62.
29. Отделка хлопчатобумажных тканей. Справочник. М.: Легпромбытиздат, 1991, т. 1, 432 с.
30. Ларин О.В., Липатова И.М., Макарова Л.И., Морыганов А.П. Изв. высш. учеб. заведений. Технология текст. пром-сти, 1999, № 4, с. 69—75.
31. Белокурова О.А., Щеглова Т.Л., Мельников Б.Н. Там же, 1999, № 5, с. 46—50.
32. Мищенко А.В. Текстильная химия, 1997, № 2, с. 75—80.
33. Gagliardi D.D., Shippee F.B. Amer. Dye-stuff Rep., 1964, v. 52, № 8, p. 300.
34. Welch C.V. Rev. Progr. Color. and Related Topics, 1992, v. 22, p. 32—41.
35. Schramm C., Rinderer B. J. Soc. Dyers and Colourists, 1999, v. 115, p. 306—311.
36. Побединский В.С. Активирование процессов отделки текстильных материалов энергией электромагнитных волн ВЧ, СВЧ и УФ диапазонов. Иваново, ИХР РАН, 2000, 128 с.
37. Мельников Б.Н., Никифоров А.Л., Новосёлова Е.П. Хим. волокна, 2000, № 2, с. 44—47.
38. Шарнина Л.В., Мельников Б.Н., Блиничева И.Б. Там же, 1996, № 4, с. 48—51.