

УДК 677.862

**ПІДВИЩЕННЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ ЧИСТОТИ ВІСКОЗНОЇ ТКАНИНИ,
АПРЕТОВАНОЇ СЕЧОВИНОФОРМАЛЬДЕГІДНИМИ СМОЛАМИ**

В.В. КОСТЮК, Л.В. САЛЕБА, Д.Г. САРІБСКОВА

Херсонський національний технічний університет

Наведено способи зниження вільного формальдегіду при малозминальній обробці віскозних тканин сечовиноформальдегідними смолами. Досліджено й обґрунтовано вибір найбільш ефективних акцептору формальдегіду і каталізатору для процесу конденсації сечовиноформальдегідної смоли на віскозній тканині

Для одержання досить високого і стійкого ефекту малозминання текстильного матеріалу з целюлозних волокон використовують відносно великі кількості синтетичних смол (приріст ваги досягає 5 – 7%). При зберіганні текстильних матеріалів, оброблених сечовиноформальдегідними препаратами, у складських умовах або у швейних цехах може виникнути неприємний запах, що обумовлений виділенням формальдегіду або диметіламіну і триметіламіну.

У деяких країнах існують стандарти, що обмежують вміст вільного формальдегіду в тканині. Так, у Японії гранично припустима концентрація формальдегіду для одягу, що торкається шкіри, складає менше ніж 200 мкг/г, у Німеччині – 1500 мкг/г, а за умовами Леві – Страус (США) ГПК формальдегіду складає 500 мкг/г тканини.

У Росії наявність вільного формальдегіду на тканині регламентована ГОСТ Р 50729 – 95, відповідно до якого тканини пальтового і костюмного асортименту можуть містити не більш 1000 мкг/г (ppm) формальдегіду, тканини платтяно-сорочкового асортименту і сорочок верхніх – до 300 мкг/г (ppm) для бавовняних тканин і до 500 мкг/г (ppm) для тканин з віскозних волокон, тканини для натільної і постільної білизни, у тому числі для дітей старше 1 року – до 75 мкг/г (ppm), тканини для дітей у віці до 1 року – не повинні містити формальдегід.

Існують головні фактори, що викликають виділення формальдегіду в процесі обробки текстильних матеріалів: вміст вільного формальдегіду в препараті для апрету; хімічна будова і стійкість до гідролізу агента, що зшиває; вид і кількість каталізатора, що використовують для реакції зшивки; режим апретування; ступінь зшивки й умови збереження текстильного матеріалу.

Формальдегід відноситься до токсичних речовин, тому за кордоном і в нашій країні проводяться роботи із синтезу оздоблювальних препаратів і створенню технологічних процесів, що дозволяють випускати високоякісні бавовняні тканини з поліпшеними гігієнічними властивостями.

Згідно даним науково-технічної літератури [1] сучасні вимоги до якості оброблених тканин посилюються і тому необхідно забезпечити екологічно чисті технологічні процеси. Проблеми зниження виділення вільного формальдегіду приділяється усе більше уваги.

Постановка завдання

Метою даної роботи було розробити способи зниження вільного формальдегіду при малозминальній обробці віскозних тканин сечовиноформальдегідними смолами; дослідити й обґрунтувати вибір найбільш ефективних каталізаторів для сечовиноформальдегідних смол.

Об'єкти та методи дослідження

Об'єкт дослідження – технологічний процес надання малозминальних властивостей віскозним текстильним матеріалам. Дослідження проводили на віскозно-штапельній тканині арт. 2889 (в основі – філаментні волокна, в утоці – штапельні волокна) виробництва АТЗТ «Черкаський шовковий комбінат» (м. Черкаси). Технологічний процес складався з наступних стадій: просочення розробленою композицією [2], що включає в якості пом'якшувача аміновмісний силікон, на плюсовці при дворазовому зануренні й віджимі до залишкової вологості 80 %; сушіння при температурі 120 °С протягом 4 хвилин; термообробка при 150 °С – 3 хвилини. Для визначення кількості вільного і зв'язаного формальдегіду використовували ацетилацетоновий метод.

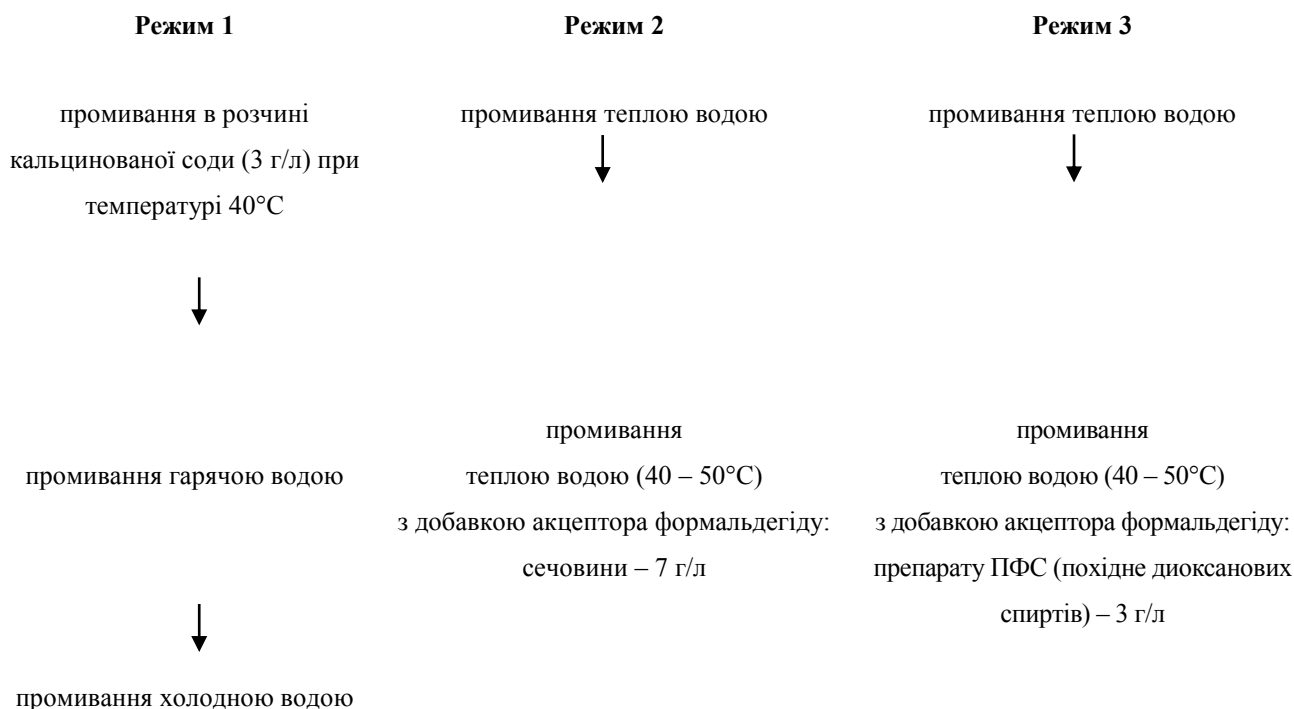
Результати та їх обговорювання

Одним зі способів зниження вільного формальдегіду в процесі надання тканинам властивостей малозминання є дотримання технологічних параметрів процесу, а саме використання заключного промивання. Однак досвід роботи багатьох оздоблювальних підприємств свідчить про те, що ця стадія технологічного процесу звичайно не дотримується.

Промивання тканини після обробки дозволяє видалити хімічні реагенти, що не прореагували й абсорбований формальдегід. Дослідження показують, що після промивання вміст вільного формальдегіду на тканині знижується на порядок.

Тому, у роботі становило інтерес дослідити вплив операції промивання на зміну вмісту вільного формальдегіду на тканині, яка апретована розробленою композицією, що включає в якості пом'якшувача аміновмісний силікон.

Промивання зразків здійснювалося за трьома режимами.



Дані експерименту представлені в таблиці 1.

Таблиця 1. Зміна вмісту вільного формальдегіду на тканині після промивання

Режим промивання	Коефіцієнт незмінання, %		Вміст вільного формальдегіду, мкг/г, (%)	
	до	після	до	після
1	60	58	350	180 (48)
2	60	57	350	105 (69)
3	60	58	350	154 (56)

Результати, представлені в табл. 1, свідчать про те, що вміст вільного формальдегіду на апретованій тканині знижується з 350 до 180 мкг/г (на 48%) після промивання в розчині соди кальцинованої (режим 1). Промивання з акцепторами формальдегіду – сечовиною і ПФС – показали, що виділення вільного формальдегіду на тканині зменшується на 69 % і 56 % відповідно (режим 2 і 3). При цьому важливо відзначити, що ефект малозмінання знижується незначно і залишається в межах, припустимих стандартами, для всіх досліджуваних варіантів.

Таким чином, на основі проведених досліджень можна зробити висновок, що промивання, здійснювані в присутності акцепторів формальдегіду, більш ефективні, ніж промивання в розчині соди кальцинованої.

Аналіз наукової інформації і патентної літератури показує, що зниження вмісту вільного формальдегіду на текстильних матеріалах може бути досягнуте також введенням у ванну для просочення речовин, що зв'язують формальдегід. Сполуки, які використовують як акцептори формальдегіду, повинні бути водорозчинними, добре дифундувати у волокно, бути не летучими, не випаровуватися в умовах термообробки, не мати лужних властивостей. У той же час вони не повинні знижувати рН на тканині, що може викликати гідроліз поперечних зв'язків у волокні. Як акцептори вільного формальдегіду рекомендують використовувати наступні сполуки: сечовину, етиленсечовину, семикарбазид, піррол, імідазол, індолін, індол, бензімідазол і інші. Гарні результати по зниженню вмісту вільного формальдегіду досягаються при додаванні в розчин для апретування аліфатичних і багатоатомних спиртів, етаноламінів, фенолів.

Далі в роботі визначали зміну вмісту вільного формальдегіду на тканині, що апретована аміновмісною композицією, у залежності від виду і концентрації акцептора формальдегіду в просочувальній ванні. Як акцептори формальдегіду використовували препарати СОП, сорбіт, сечовину, їхня концентрація варіювалася від 0 до 7 г/л.

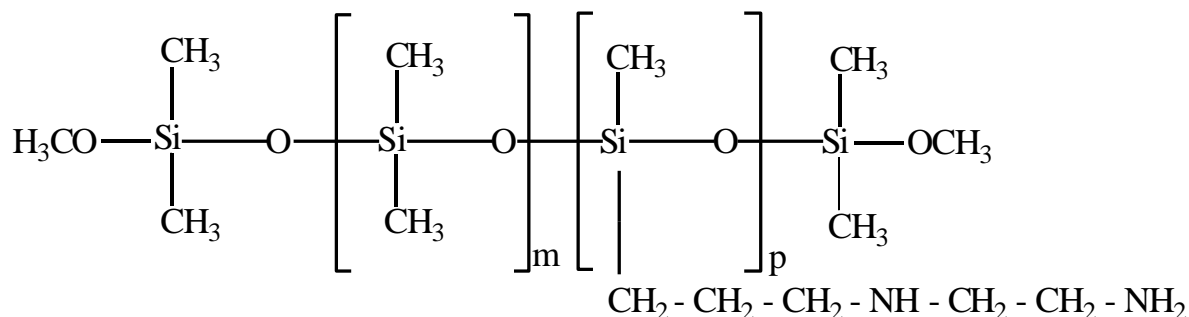
Отримані дані, що характеризують залежність кількості вільного формальдегіду від концентрації акцепторів у просочувальній ванні, представлені в таблиці 2.

Таблиця 2. Вплив концентрації акцепторів у просочувальній ванні на виділення вільного формальдегіду

Акцептор формальдегіду	Концентрація акцептора, г/л						
	0	0,5	1	2	3	5	7
	Кількість вільного формальдегіду, мкг/г						
СОП	350	279	193	247	300	310	352
Сорбіт	350	275	195	255	310	313	333
Сечовина	350	350	340	335	325	305	304

Примітка: при обробці тканини розчином (Сакотекс ПУ 80 г/л і NH₄Cl 5 г/л) кількість вільного формальдегіду складає 385 мкг/г.

Аналіз експериментальних даних (табл. 2) показує, що введення досліджуваного амінофункціонального пом'якшувача (емульсія Н21642) в оздоблювальний розчин без акцептора сприяє зниженню вільного формальдегіду на 8 %. Пояснюється це тим, що в досліджуваному пом'якшувачі наступної будови:



є активна група – NH – , яка завдяки своїй реакційній здатності може вступати в реакцію з вільним формальдегідом, що виділяється, утворюючи метилольне похідне.

Зіставлення результатів табл. 2, що характеризують вплив акцепторів різної природи на вміст вільного формальдегіду, показує, що найбільш ефективними акцепторами є СОП (похідне диоксанових спиртів) і сорбіт. При цьому оптимальна концентрація зазначених препаратів у просочувальній ванні складає – 1 г/л.

На основі проведених досліджень можна зробити висновок, що введення СОП і сорбіту як акцепторів формальдегіду в концентрації 1 г/л в розчин для апретування, який включає аміновмісний пом'якшувач, дозволяє знизити виділення вільного формальдегіду з 350 до 193 і 195 мкг/г відповідно.

Порівняння даних (табл. 1 і 2), що характеризують залежність вмісту вільного формальдегіду на тканині від способу обробки, дозволяє зробити висновок, що вводити акцептори в промивну ванну більш ефективно, ніж в розчин для апретування.

Так, наприклад, введення сечовини в просочувальну ванну і її застосування в складі промивної ванни після обробки приводить до зниження вільного формальдегіду на тканині з 350 до 304 мкг/г і 105 мкг/г відповідно.

Тому найбільш доцільним при наданні малозминання віскозним тканинам у якості акцептора формальдегіду вважаємо застосування сечовини, як не дорогого і доступного препарату.

На наступному етапі роботи вивчали вплив побутового прання на вміст вільного формальдегіду на тканинах, апретованих розчинами, що містять кремнійорганічний пом'якшувач і акцептор формальдегіду при оптимальній концентрації. Отримані показники після 1–3–5 прання представлені в табл. 3.

Експериментальні дані, наведені в табл. 3, свідчать про те, що після першого прання тканини, апретованої розчином без акцептора, вільний формальдегід видаляється в більшому ступені, а після третього і п'ятого прання його вміст змінюється незначно (на 4 – 6 %). Порівняння досліджуваних акцепторів показало, що найбільш ефективним є сорбіт, який дозволяє знизити вміст вільного формальдегіду на 57 – 60 %, при цьому абсолютне значення показника 78 – 84 мкг/г.

Таблиця 3. Вплив побутового прання на вміст вільного формальдегіду

Препарат і концентрація, г/л	Вміст вільного формальдегіду до прання, мкг/г	Зміна вмісту вільного формальдегіду після прання, мкг/г/%		
		після 1-ого	після 3-ого	після 5-ого
Сакотекс ПУ, 80 NH ₄ Cl, 5	385	275/29	270/30	258/33
Сакотекс ПУ, 80 NH ₄ Cl, 5 Емульсія H21642, 15	350	164/53	151/57	130/63
Сакотекс ПУ, 80 NH ₄ Cl, 5 Емульсія H21642, 15 СОП, 1	193	97/50	95/51	85/56
Сакотекс ПУ, 80 NH ₄ Cl, 5 Емульсія H21642, 15 Сорбіт, 1	195	84/57	82/58	78/60
Сакотекс ПУ, 80 NH ₄ Cl, 5 Емульсія H21642, 15 Сечовина, 5	305	159/48	156/49	153/50

Таким чином, у результаті проведеного дослідження з'ясовано, що максимальне зниження вільного формальдегіду на тканині досягається при введенні в просочувальну ванну акцептора формальдегіду (сорбіт, 1 г/л) і використанні операції промивання після обробки.

Відомо, що реакції “зшивки” макромолекул целюлози за допомогою поперечних містків з молекул передконденсату, а також утворення у волокні смоли з прийнятними швидкостями протікають тільки при температурі понад 100°C і в присутності в реакційній суміші прискорювачів реакції.

Як відзначають дослідники, для термореактивних смол різної природи виникає необхідність в експериментальному виборі каталізаторів. Правильний вибір каталізатора для тієї або іншої смоли базується на вимогах, що виставляють до текстильних матеріалів у залежності від їхнього призначення.

Особливо важливо тканинам, призначеним для випуску товарів широкого вжитку, надати високоякісну обробку, стійку до мокрих обробок і з мінімальним вмістом вільного формальдегіду або краще без його присутності.

У зв'язку з цим, структура технологічного процесу повинна відповідати необхідним параметрам, передбаченим у вітчизняній нормативно-технічній документації й у міжнародних стандартах. Вибір необхідного каталізатора для термореактивних смол має бути обґрунтований необхідністю або зниження вільного формальдегіду, що виділяється, або зниженням втрати механічної міцності, а також підвищенням витривалості ефекту, що надається текстильним матеріалам, до мокрих обробок.

Таким чином в роботі становило інтерес дослідити ряд каталізаторів і розробити композицію з метою максимального зниження вільного формальдегіду.

У табл. 4 представлені каталізатори, що були досліджені індивідуально й у композиції з органічними кислотами. Композиційні каталізатори, завдяки синергічному ефектові, сприяють більш повній взаємодії (“зшивці”) смоли з волокном і тому, чим менше залишається на тканині смоли, яка не прореагувала, тим менше буде виділятися вільного формальдегіду.

З метою розробки оптимального варіанта сумісного застосування аміносиликонів і термореактивних смол при малозминальній обробці віскозних тканин була вивчена залежність ефекту малозминання від природи каталізатора. Експериментальні дані представлені в табл. 4.

Таблиця 4. Вплив каталізаторів різної природи на вміст вільного формальдегіду на тканині

Ва-ріант	Найменування смоли	Пом'якшувач	Каталізатор	Концентрація каталізатора, г/л	Коефіцієнт Незмінання, %	Кількість вільного формальдегіду, мкг/г	Зміна вільного формальдегіду в порівнянні з базовим складом, %
1	Карбамол ЦЕС	ПЕЕ	MgCl ₂	25	56	390	-
2	Карбамол ЦЕС	ПЕЕ	MgCl ₂ +NH ₄ NO ₃	10+2	58	310	-20
3	Сакотекс ПУ	H21642	MgCl ₂ +NH ₄ NO ₃	8+1,6	58	295	-24
4	Карбамол ЦЕС	ПЭЭ	MgCl ₂ +CH ₃ COOH	3,6+2,4	58	200	-49
5	Сакотекс ПУ	H21642	MgCl ₂ +CH ₃ COOH	2,88+1,92	58	220	-44
6	Сакотекс ПУ	H21642	NH ₄ Cl	5	60	350	-10
7	Сакотекс ПУ	H21642	ZnNO ₃	8	58	420	+8
8	Сакотекс ПУ	H21642	Zn(CH ₃ COO) ₂	8	55	430	+10
9	Сакотекс ПУ	H21642	Zn(NO ₃) ₂ + +COOCH ₃ (NH ₄)	7+0,5	59	380	-3

Примітка: концентрація карбамола ЦЕС – 100 г/л, сакотекса ПУ – 80 г/л, пом'якшувачів ПЕЕ – 0,5 г/л і емульсії H21642 – 15 г/л.

Отримані результати, представлені в табл. 4, показують, що в тих випадках, коли для сечовиноформальдегідних смол використовуються традиційні для текстильної промисловості каталізатори (хлорид магнію і хлорид амонію) вміст вільного формальдегіду на тканині (без дотримання наступного промивання) досягає високого значення і складає 390 і 350 мкг/г (варіанти 1 і 6 відповідно).

При використанні змішаного каталізатора, наприклад, хлориду магнію з азотнокислим амонієм у випадку обробки Карбамолом ЦЕС і ПЕЕ (варіант 2) вміст вільного формальдегіду на тканині зменшується на 20 %, а використання цього каталізатора при обробці Сакотексом ПУ і H21642 приводить до зниження вмісту вільного формальдегіду на 24 % (варіант 3).

Однак більш ефективним сумішним каталізатором є хлорид магнію в композиції з оцтовою кислотою при співвідношенні компонентів 3:2 відповідно. Так, при обробці тканини Карбамолом ЦЕС і ПЕЕ зниження вільного формальдегіду досягає 49 %, а при обробці Сакотексом ПУ і H21642 – 44 % (варіанти 4 і 5 відповідно).

Згідно гранично допустимих норм за ЕКОТЕКС – 100 [3] вміст вільного формальдегіду в текстильних матеріалах різного призначення (у мкг/г) для платтяно-сорочкових тканин і сорочок верхніх, показники досліджуваних віскозних тканин Карбамолом ЦЕС і Сакотексом ПУ при обробці в присутності каталізатора синергічної дії (гексахлориду магнію з оцтовою кислотою) можна віднести до другої групи, яка передбачає вміст вільного формальдегіду до 300 мкг/г.

Таким чином, на основі проведених досліджень можна зробити висновок, що найбільш ефективним каталізатором процесу конденсації смоли на віскозних тканинах є пропонований композиційний препарат на основі солі гексахлориду магнію з оцтовою кислотою, який проявляє синергічну дію в співвідношенні 3:2.

Висновки

У результаті проведених досліджень можна зробити наступні висновки:

1. Промивання тканини, яке здійснюється в присутності акцепторів формальдегіду, більш ефективно, ніж промивання в розчині соди кальцинованої.

2. Введення СОП і сорбіту як акцепторів формальдегіду в концентрації 1 г/л в розчин для апретування, що включає кремнійорганічний пом'якшувач, дозволяє знизити виділення вільного формальдегіду з 350 до 193 і 195 мкг/г відповідно.

3. Максимальне зниження вільного формальдегіду на тканині досягається при введенні в просочувальну ванну акцептора формальдегіду (сорбіт, 1 г/л) і проведення операції промивання після обробки.

4. Найбільш ефективним каталізатором процесу конденсації смоли на віскозних тканинах є композиційний препарат на основі солі гексахлориду магнію з оцтовою кислотою, який проявляє синергічну дію в співвідношенні 3:2.

Зазначені заходи для зниження вмісту вільного формальдегіду на текстильних матеріалах дозволяють знизити до мінімуму концентрацію формальдегіду, який виділяється, що не перевищує міжнародних встановлених норм для відповідної продукції.

ЛІТЕРАТУРА

1. Киселёв А. М. Экологические аспекты процессов отделки текстильных материалов / А.М. Киселев // Российский химический журнал «Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева». – 2002. т. XLVI. – № 1. – С. 20–30.
2. Костюк В.В. Использование аминофункциональных мягчителей с термореактивными смолами для заключительной отделки вискозных тканей / В.В. Костюк, Д.Г. Сарибекова // Вісник Хмельницького національного університету. – 2008. – № 1. – С. 118-121.
3. Кричевский Г.Е. Химическая технология текстильных материалов. Т.3 / Г.Е. Кричевский. – М.: –2001. –296 с.