

УДК 677. 862.52

## **ВИЗНАЧЕННЯ УМОВ, НЕОБХІДНИХ ДЛЯ НАДАННЯ ТЕКСТИЛЬНИМ МАТЕРІАЛАМ ПЕРМАНЕНТНИХ КИСЛОТОЗАХИСНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ**

Г.С. САРІБСКОВ, Д.Г. САРІБСКОВА, Г.О. РЯБІНІНА

Херсонський національний технічний університет

*У статті наведено порівняльну оцінку стійкості кислотозахисної обробки до мильно-содових розчинів та лужного гідролізу. Сформульовано умови, необхідні для надання целюлозним тканинам перманентних кислотозахисних властивостей. Запропоновано механізм взаємодії між кремнійорганічними сполуками та з целюлозою*

Однією з найбільших перешкод на шляху до відродження низки вітчизняних текстильних підприємств є брак оздоблювальних препаратів та текстильно-допоміжних речовин, у тому числі й для спеціальних видів заключної обробки. Найбільш раціональним шляхом забезпечення безперебійної роботи українських підприємств текстильної промисловості є створення композиційних оздоблювальних складів на основі недорогих та доступних препаратів. Оскільки на українському ринку текстильних матеріалів (ТМ) спеціального призначення, немає тканин вітчизняного виробництва, що захищали б від впливу таких агресивних факторів, як розчини кислоти, очевидно, що насичення ринку такою продукцією має гарантовано забезпечити її конкурентноздатність. Зважаючи на те, що в Україні сірчану кислоту виробляє у великих об'ємах низка великих підприємств, а також враховуючи досить широку сферу її застосування у різних галузях народного господарства, дослідження, спрямовані на вивчення закономірностей надання кислотозахисних (КЗ) властивостей, вдосконалення існуючих та створення нових складів для цього виду оздоблення, є своєчасними та становлять науковий інтерес.

### ***Постановка завдання***

Мета роботи – сформулювати умови, необхідні для надання целюлозним текстильним матеріалам перманентних КЗ властивостей при оздобленні композиціями на основі метилсиліконату калію, а також запропонувати механізм взаємодії між використовуваними сполуками та целюлозою.

### ***Об'єкти та методи дослідження***

Об'єкт дослідження – процес надання КЗ властивостей бавовняним тканинам. Кислотозахисній обробці оздобленню піддавали бавовняну тканину арт. 5014 (АТЗТ «Черкаський шовковий комбінат»). Її тканину просочували на двовальній плюсовці (два занурення, віджим) до залишкової вологості 80%, сушили при 90<sup>0</sup>С, проводили термофіксацію при 150<sup>0</sup>С протягом 5 хвилин (за винятком тканин, оброблених складами, що містять аміносилоксани). Стійкість КЗ ефекту визначали по відношенню до мильно-содового розчину та лужного гідролізу. Кислотонепроникність ТМ встановлювали за ДСТ 11209-85 [1] за часом проникнення крапель водних розчинів кислоти на зворотний бік матеріалу, як флюїд використовували сірчану кислоту 50%-ної концентрації. Для апретування взяли такі склади на основі вітчизняного кремнійорганічного препарату ГКР–11К (м. Запоріжжя «Кремнійполімер»): ГКР–11К (50 та 100 г/л); ГКР–11К, ацетат цирконію (50:10 та 100:10 г/л); ГКР–11К, ацетат цирконію, амінофункціональний силосан Н21637 або Н21642 (100:10:10 г/л); силосани Н21637 або Н21642 (100 г/л).

### ***Результати та їх обговорення***

У процесі апретування тканин кислотозахисними препаратами відбувається взаємодія між сполуками, що входять в оздоблювальну композицію, та гідроксильними групами целюлози. Однак, при експлуатації ТМ під впливом різних реагентів залежно від природи й енергії зв'язків (ковалентний, координаційний, водневий) спостерігається більш або менш суттєве їхнє руйнування. Це призводить до зниження та втрати раніше отриманого захисного ефекту.

Текстильні матеріали з КЗ обробкою відповідно до ДСТ повинні мати високий показник кислотнепроникності та зберігати захисні властивості після 10 циклів мильно-содової обробки (МСО). Раніше ми встановили [2], що оздоблення целюлозовмісних ТМ препаратом ГКР–11К дозволяє надати тканинам комплекс КЗ властивостей – кислотнепроникність та кислотостійкість, однак отриманий ефект кислотної непроникності характеризується низькою стійкістю до МСО. У зв'язку з вищевідзначеним склад було вдосконалено за рахунок комплексної солі цирконію, доцільність використання якої пояснюється таким: 1) ацетат цирконію має спорідненість з целюлозою, сорбується та міцно закріплюється на волокні, надаючи йому гідрофобних властивостей; 2) ацетат цирконію (разом з ГКР–11К) зв'язується з целюлозою ковалентним, а з метилсилікатом калію координаційним зв'язком, утворюючи між ними місток [3]. Завдяки застосуванню двокомпонентного складу підвищується перманентність КЗ властивостей, однак досягти рівня, регламентованого нормативом (10 циклів прання), не вдалося.

У роботах [4,5] процес МСО текстильних матеріалів називають лужним гідролізом. Тому в роботі вивчено вплив лужних розчинів різної концентрації на стійкість ефекту кислотнепроникності тканин, оброблених силіконами. У попередніх дослідженнях як оптимальний було обрано 0,2 н розчин натрій гідроксиду. Процес лужного гідролізу здійснювався таким чином: зразки ТМ вміщували у бюкси з 0,2 н розчином луку при модулі 20 та витримували необхідну кількість годин (від 0,5 до 24 г) при кімнатній температурі, далі зразки промивали холодною водою протягом 15 хв. до нейтральної реакції, сушили, прасували, піддавали кондиціонуванню протягом 24 год. та визначали їх кислотнепроникність. Порівняльну оцінку стійкості до прання та лужного гідролізу кислотнепроникності бавовняної тканини, апретованої вищезгаданими складами на основі метилсилікату калію, наведено в табл. 1.

**Таблиця 1. Порівняльна оцінка стійкості ефекту кислотнепроникності до прання і лужного гідролізу тканини, апретованої складами на основі силіконів**

Компоненти оброблювальних складів та їх концентрація, г/л	Стійкість кислотозахисного ефекту (кислотнепроникність)	
	до прання, кількість циклів	до лужного гідролізу, години
ГКР–11К, 50	1-2	0,75
ГКР–11К, 50; ацетат цирконію, 10	3-4	1,5
ГКР–11К, 100	2-3	1,5
ГКР–11К, 100; ацетат цирконію, 10	4-5	2,5
Емульсія Н21637, 100	2-3	>24
Емульсія Н21642, 100	0	>24

Згідно з даними табл. 1 обробка на основі ГКР–11К характеризується низькою стійкістю до розчину луку, що узгоджується з даними по МСО. Це можна пояснити так.

Оскільки утворена метилсилікатом калію плівка утримується на волокні водневими зв'язками, то, можливо, причина низької стійкості оброблення полягає в структурі самої плівки.

Очевидно, метилсилікат калію при сушінні утворює на волокні крихку дискретну плівку, яка

розтріскується у лужному розчині внаслідок набрякання целюлозних волокон. У процесі експозиції сірчаною кислотою відбувається змочування субстрату та проникнення агресивного середовища крізь ТМ по утворених дефектах структури. Для підтвердження цього припущення сформовано на скляній основі плівку метилсиліконату калію. Плівка мала вигляд невеликих за розміром білих непрозорих лусочок, які характеризуються крихкістю та ламкістю. Необхідно зазначити, що у разі впливу мильно-содового розчину плівка не видаляється з волокна, однак вона характеризується дефектністю своєї структури.

Застосування аміносилоксанових емульсій Н21637 та Н21642 індивідуально надає бавовняній тканині КЗ ефект, але стійкість його до прання невисока (2–3 цикли МСО). При цьому плівка, утворена аміновмісним полімером, є стійкою до дії розчинів лугу. Очевидно, полімер утворює на волокні гнучку еластичну плівку, яка не змінює своїх властивостей при набряканні волокна в процесі лужного гідролізу. Однак під впливом мийного засобу різко послабляються зв'язок силіконової плівки з волокном, і вона видаляється. Слід зазначити, що сформована на скляній основі плівка аміновмісного силіксану, є суцільною однорідною структурою без тріщин. Плівка була еластичною, легко відокремлювалася від основи, характеризувалася мутністю та деякою липкістю.

На підставі отриманих даних можна сформулювати умови, необхідні для надання тканинам перманентних КЗ властивостей. Для утворення на волокні стійкої до мильно-содових розчинів плівки полімерів необхідне виконання таких умов: 1) захисна плівка має бути еластичною та при фізико-механічній (при пранні – скручування, тертя, вигин та інші деформації) або хімічній (розчини мила та соди, у яких целюлозне волокно набухає та збільшується в об'ємі) діях зберігати цілісність своєї структури, тобто бути здатною до розтягування та не розтріскуватися; 2) захисна плівка має утримуватися на волокні не тільки за рахунок сил адгезії, а й за допомогою хімічних зв'язків (водневих, координаційних, ковалентних – залежно від наявності реакційно-здатних функціональних груп у полімері), при цьому кількість та періодичність їх є вирішальним фактором. Оскільки, як показали проведені дослідження, вплив мильно-содового або лужного розчину не завжди призводить до деформації плівки (цілісність її структури зберігається), однак порушується зв'язок плівки з волокном, і вона видаляється.

При обробленні тканини ГКР–11К індивідуально виконується тільки друга умова – метилсиліконат калію міцно зв'язується з целюлозою водневими зв'язками.

Однак утворена препаратом плівка є крихкою і при набряканні волокна у мильно-содовому розчині та дії механічних сил при пранні, розтріскується, порушується її цілісність і підвищується проникність кислоти. При обробленні тканини аміносилоксанами, навпаки, виконується тільки перша умова – на волокні утворюються еластичні плівки, які при дії механічних деформацій зберігають цілісність своєї структури. Проте, на нашу думку, низька кількість утворених з целюлозою зв'язків і мала їх періодичність призводить до підвищеної рухливості сегментів полімеру, ослаблення зв'язку плівки з волокном та її видалення під впливом молекул мийного засобу.

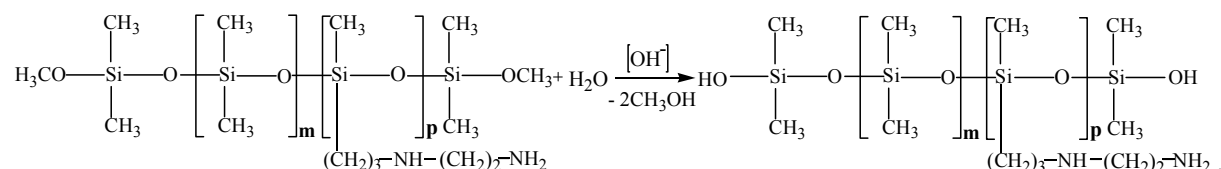
З метою одержання стійкого до багаторазових МСО кислотозахисного оздоблення розроблено композицію на основі спільного застосування ГКР–11К, ацетату цирконію й аміносилконової емульсії Н21637 або Н21642. Порівняльну оцінку стійкості ефекту кислотонепроникності до прання та лужного гідролізу тканини наведено в табл. 2.

**Таблиця 2. Порівняльна оцінка стійкості ефекту кислотонепроникності до прання і лужного гідролізу тканини, апретованої трикомпонентною композицією**

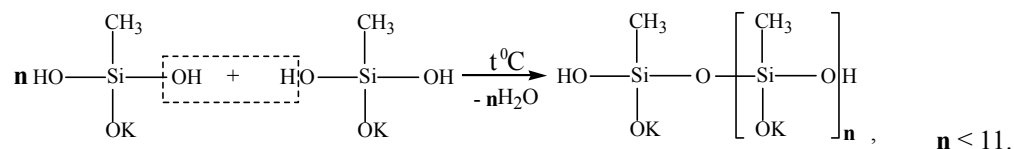
Компоненти оздоблювальних складів та їх концентрація, г/л	Стійкість кислотозахисного ефекту (кислотонепроникність)	
	до прання, кількість циклів	до лужного гідролізу, години
ГКР-11К, 100; ацетат цирконію, 10; аміносилоксан Н21637, 10	≥10	24
ГКР-11К, 100; ацетат цирконію, 10; аміносилоксан Н21642, 10	≥10	24

Згідно з даними табл. 2 стійкість ефекту кислотонепроникності тканини арт. 5014, обробленої складами, що містять аміносилоксани, до лужного гідролізу становить 24 год. Кислотозахисне оздоблення також є перманентним до впливу мильно-содового розчину. Тобто в цьому разі, при спільному використанні метилсиліконату калію, ацетату цирконію й емульсії аміносилоксану, дотримуються визначених вище умов: утворена на волокні плівка є еластичною і менш дискретною, а також міцно зв'язується з целюлозою.

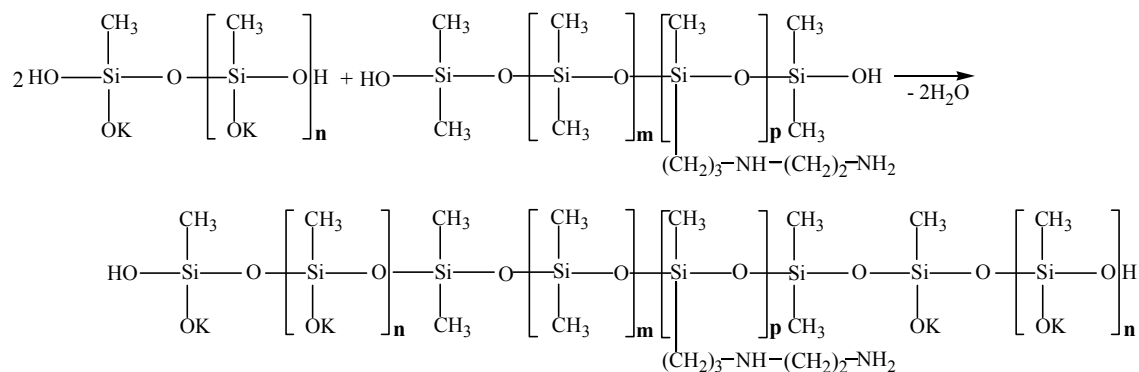
Відповідно до структурної форми аміносилоксан містить кінцеві реакційноздатні метоксі-групи, які досить легко можуть гідролізуватися в лужному середовищі, утворюючи при цьому гідроксильні групи. Оскільки ГКР-11 має лужну реакцію, то цілком можливим є протікання такої реакції:



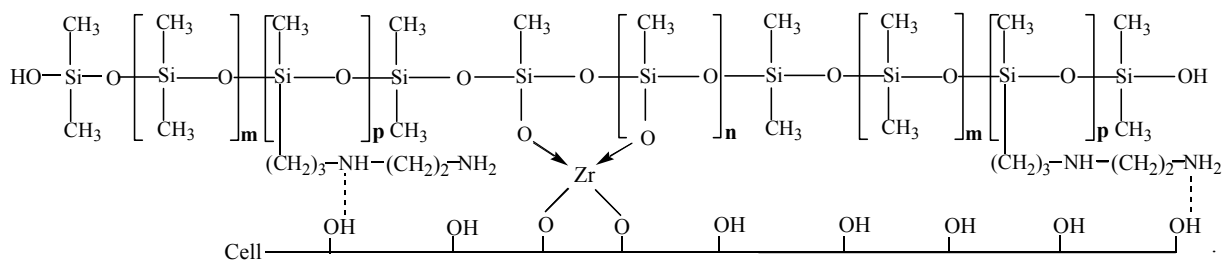
Метилсиліконат калію є мономером і утворює дискретні плівки. У наслідок його конденсації утворюються короткі силосанові ланцюги (СП<sub>max</sub> = 12) [4]:



Спільне використання ГКР-11К та силікону Н21637 або Н21642, як ми припускаємо, призводить до подовження головного полімерного ланцюга метилсиліконату за рахунок його включення в полімерний ланцюг аміносилоксану по кінцевих гідроксильних групах, що є підставою для зменшення дискретності плівки, яка утворюється. Схему подовження полімерного ланцюга метилсиліконату калію гідролізованим аміносилоксаном можна подати так:



Можливу схему взаємодії між хімічними сполуками трикомпонентної композиції, а також з целюлозою наведено нижче:



### Висновки

1. Сформульовано умови, необхідні для надання целюлозним ТМ стійких до мильно-содових обробок КЗ властивостей: захисна плівка полімерів, яка утворюється на волокні, має бути еластичною та зберігати цілісність своєї структури під впливом дії різних чинників, а також утримуватись на волокні хімічними зв'язками, кількість та періодичність яких є вирішальним фактором.

2. Запропоновано механізм взаємодії ГКР-11К з активним аminosилоксаном, що полягає у подовженні полімерного ланцюга метилсиліконату калію за рахунок приєднання до нього гідролізованого аminosилікону по бічних –ОН групах, що зменшує дискретність полімерної плівки та різко підвищує стійкість кислотнозахисних властивостей до прання.

### ЛІТЕРАТУРА

53. ГОСТ 11209 – 85. Ткани хлопчатобумажные и смешанные для спецодежды. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 1985. – 14 с.
54. Сарибекова Д.Г., Рябинина А.А. Применение гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости для придания хлопчатобумажным и смесовым тканям кислотозащитных свойств // Проблемы легкой и текстильной промышленности Украины. – 2004. – № 1 (8). – с. 244–247.
55. Нессонова Г.Д., Гриневич К.П. Применение кремнийорганических препаратов в текстильной промышленности. – М.: Лёгкая индустрия, 1972. – 52 с.
56. Воронков М.Г., Макарская В.М. Аппретирование текстильных материалов кремнийорганическими полимерами и олигомерами. – Новосибирск: Наука, 1978. – 78 с.
57. Нессонова Г.Д., Гриневич К.П., Журавлёва Н.В., Беякова З.В. Действие производных тетраэтоксисилана при гидрофобизации текстильных материалов полиалкилгидросилоксанами // Применение силиконов в текстильной и легкой промышленности. – М.: ЦНИИ и ТЭИЛП, 1970. – с. 104–109.

Надійшла 12.09.2008