

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ПЕРЕХОДА НА ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЙ РЕЖИМ КРАШЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

ASSESSMENT OF THE POSSIBILITY OF TRANSITION TO ENERGY-SAVING MODE OF CELLULOSIC MATERIALS DYING PROCESS

УДК 677.047.2

Н.Н. Ясинская*, Н.В. Скобова, К.А. Ленко

Витебский государственный технологический университет

<https://doi.org/10.24412/2079-7958-2021-1-158-167>

N. Yasinskaya*, N. Skobova, K. Lenko

Vitebsk State Technological University

РЕФЕРАТ

ФЕРМЕНТ, БИОТЕХНОЛОГИЯ, КРАШЕНИЕ, СТЕПЕНЬ ФИКСАЦИИ, ОПТИЧЕСКАЯ ПЛОТНОСТЬ, АКТИВНЫЙ КРАСИТЕЛЬ, ДИФфуЗИЯ, СОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ, ВЫБИРАЕМОСТЬ КРАСИТЕЛЯ, СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ

Наиболее экологически вредным процессом в технологии отделки текстильных материалов является подготовка целлюлозных текстильных материалов за счет использования различных химических реагентов: щелочи, кислоты, хлор-содержащих окислителей. Применение в технологии подготовки текстильных материалов ферментных препаратов позволяет проводить процесс в более «щадящих» условиях с точки зрения экологической безопасности. Проведены исследования по оценке возможности применения ферментных технологий для замены щелочной отварки в технологиях подготовки целлюлозных текстильных материалов к крашению активными красителями. Изучена выбираемость красителя из красильной ванны, степень фиксации красителя и количественное содержание красителя на целлюлозном волокне. С использованием программы декатировки цвета доказано повышение яркости и ровноты окраски готовых полотен, прошедших предварительную ферментную обработку. Доказана возможность перехода на энергосберегающий, более экологичный режим крашения целлюлозных материалов активными красителями при температуре 60 °С за счет замены операции щелочной отварки на биоподготовку полотен.

ABSTRACT

ENZYME, BIOTECHNOLOGY, DYE, DEGREE OF FIXATION, OPTICAL DENSITY, ACTIVE DYE, DIFFUSION, SORPTION ABILITY, SELECTABILITY OF DYE, ABSORPTION SPECTRUM

The most environmentally harmful process in the technology of finishing textile materials is the preparation of cellulosic textile materials using various chemical reagents: alkalis, acids, chlorine-containing oxidants. The use of enzyme preparations in the technology for the preparation of textile materials allows the process to be carried out in more "sparing" conditions from the point of view of environmental safety. Studies have been carried out to assess the possibility of using enzyme technologies to replace alkaline decoction in technologies for preparing cellulose textile materials for dyeing with active dyes. The selectivity of the dye from the dye bath, the degree of fixation of the dye and the quantitative content of the dye on the cellulose fiber were studied. The color sponging program has proven to increase the brightness and color uniformity of finished canvases that have undergone preliminary enzymatic pretreatment. The possibility of switching to an energy-saving, more environmentally friendly mode of dyeing cellulose materials with active dyes at a temperature of 60 °C by replacing the alkaline decoction operation with biopreparation of cloths has been proved.

* E-mail: yasinskayNN@rambler.ru (N. Yasinskaya)

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, красильно-отделочное производство является самым энергозатратным и экологически вредным в цепочке получения готовых текстильных материалов и изделий [1]. Красильно-отделочные фабрики занимают огромные территории, потребляют большое количество воды и электрической энергии, выбрасывают в водоемы большое количество сточных вод.

Известно, что подготовка хлопчатобумажных и льняных тканей является наиболее экологически вредным процессом, так как 50 % всех стоков выпадает именно на ее долю. При подготовке в операциях отварки и беления используются ПАВы, щелочные агенты, хлорсодержащие окислители. Крашение также приводит к образованию стоков, но с более низким процентом загрязнения – 10–40 %. При крашении в стоки попадает незафиксированная часть красителей, процент которой зависит от класса, группы и индивидуальной марки красителей и от способа крашения [2]. И отварку и крашение хлопчатобумажных материалов, в большинстве случаев, производят при высоких температурах 80–100 °C.

Решение энергетических и экологических проблем текстильно-отделочного производства осуществляется по пути создания принципиально новых экотехнологий и совершенствования существующих процессов подготовки, колорирования и заключительной отделки текстильных материалов. Поэтому на этапе проектирования новых химико-текстильных технологий обязательным становится изучение и оценка энергоэффективности и экологических последствий технологических процессов, а также предложение путей снижения энергозатрат и вредных воздействий на окружающую среду и человека.

Анализ работ по активации процессов отделки текстильных материалов показывает, что по способам воздействия технологические тенденции совершенствования технологий можно условно разделить на следующие группы [3]:

- химическая интенсификация;
- физическая интенсификация;
- биологическая интенсификация.

Перспективным направлением, с точки зрения создания энергоэффективных экологиче-

ски чистых технологий, является биологическая интенсификация. Применение биотехнологических способов отделки текстильных материалов предполагает использование эффективных биокатализаторов – ферментов для осуществления тех или иных физико-химических процессов в «мягких» условиях. Таким образом, разработка рациональных схем отделки текстильных материалов из целлюлозных волокон в присутствии ферментов, обеспечивающих улучшение потребительских характеристик готовых текстильных изделий в более мягких щадящих условиях, улучшение показателей экологической обстановки, является актуальной научно-технической задачей в развитии текстильно-отделочного производства.

Использование ферментных технологий в красильно-отделочном производстве не является «ноу-хау», однако следует отметить два важных обстоятельства, сдерживающих их широкое внедрение в производство. Во-первых, на рынке текстильной химии представлены ферментные препараты зарубежных производителей, что повышает стоимость отделки. Во-вторых, использование ферментных технологий требует высокой культуры производства. На сегодняшний день ферменты используют, в основном, только на стадии расклихтовки тканей из целлюлозных волокон.

Целью данной работы является оценка возможности перехода на энергосберегающий режим и повышение экологической безопасности процесса крашения целлюлозных материалов за счет замены операции щелочной отварки на ферментную подготовку полотен.

В результате анализа результатов исследований, представленных в работах [4, 5], авторами выдвинута гипотеза, состоящая в следующем. В результате биохимической модификации целлюлозного волокна воздействием ферментных препаратов целлюлитической активности происходит разрыхление его структуры, увеличение объема капилляров и пор. Благодаря этому увеличиваются скорость диффузии красителя в волокно и степень фиксации красителя на активных центрах волокна. Это позволит снизить температуру красильной ванны и улучшить качественные показатели окраски.

ОБЪЕКТ И ПРЕДМЕТ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования выбраны образцы суровой хлопчатобумажной ткани производства ОАО «БПХО» и суровой льняной ткани РУПТП «Оршанский льнокомбинат», характеристики которых представлены в таблице 1.

Для биоотварки применяли полиферментную композицию отечественного производителя ООО «Фермент» (Республика Беларусь), характеристика которых представлена в таблице 2.

Предмет исследования – технологический процесс подготовки и крашения хлопчатобумажных и льняных тканей активными красителями периодическим способом, который осуществляется в соответствии со схемой, представленной на рисунке 1.

Технология периодического крашения активными красителями целлюлозных волокон строится по двухстадийной схеме. На первой стадии создают условия для максимального истощения красильной ванны за счет физической сорбции красителя волокном и обеспечивают

равномерность его распределения волокном. На второй стадии происходит ковалентная фиксация красителя, химическое связывание с волокном [1]. Незафиксированный краситель удаляется при промывке.

МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

В соответствии с целью поставлена задача определения степени выбираемости красителя из красильной ванны и степени его фиксации на волокне.

Для оценки процесса перехода красителя в волокно выходными параметрами выбраны:

- оптическая плотность красильного раствора из ванны после крашения, качественно отражающая выбираемость красителя волокном;
- оптическая плотность водного раствора после промывки образцов, косвенно отражающая степень фиксации красителя на волокне;
- количественное содержание зафиксированного красителя на волокне.

Перечисленные характеристики определялись колориметрическим методом на спек-

Таблица 1 – Характеристика образцов тканей

Показатель	Значение	
	Образец 1	Образец 2
Поверхностная плотность, $г/м^2$	139	175
Вид сырья	100 % хлопок	100 % лен
Разрывная нагрузка, <i>H</i> по основе по утку	370	550
	370	500
Разрывное удлинение, <i>мм</i> по основе по утку	22	7,2
	16	25,8

Таблица 2 – Характеристика ферментных препаратов производителя ООО «Фермент»

Название	Характеристика
Энзитекс ЦКП	Нейтральная целлюлаза (КМЦ), активность 10000 <i>ед/г</i> . Оптимальные условия действия <i>pH</i> от 5,5 до 6,5; рабочая температура 40–60 °C
Энзитекс Био-К	Кислая пектиназа, активность 6500 <i>ед/г</i> . Оптимальные условия действия <i>pH</i> от 3,0 до 4,5; рабочая температура 40–60 °C

трофотометре Solar PB220, предназначенном для измерения спектральных коэффициентов направленного пропускания, оптической плотности в прозрачных жидких растворах и определения концентрации веществ в спектральном диапазоне 190...1100 нм.

Методика определения содержания зафиксированного красителя в волокне заключалась в следующем: навеску окрашенной ткани 0,04 г заливали 67%-м раствором серной кислоты, объемом 10 мл. После растворения материала производили измерение оптической плотности раствора.

Аналогично проводили измерения оптической плотности раствора после растворения неокрашенного образца материала.

Расчет содержания красителя в волокне производили по формуле:

$$C = \frac{q_{cm} \cdot D_x \cdot 1000 \cdot V_x}{V_{cm} \cdot D_{cm} \cdot q_x \cdot R}, [г/кг] \quad (1)$$

где R – разбавление (1:7); D_{cm} – оптическая плотность раствора красителя для приготовления стандартного раствора; q_x – навеска ткани, г; q_{cm} – кол-во красителя в ванне, г; V_{cm} – объем кислоты для растворения навески красителя, мл; V_x – объем кислоты для растворения навески ткани, мл; D_x , D_{cm} – оптические плотности исследуемого и стандартного растворов, соответственно.

Измерения оптической плотности исследуемого раствора проведены при длине волны $\lambda = 600$ нм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведены экспериментальные исследования по выбору оптимальных параметров процесса крашения активными красителями по режиму, представленному на рисунке 1.

В качестве варьируемого параметра выбрана температура крашения. Условия проведения эксперимента представлены в таблице 3.

Спектр поглощения красильного раствора из ванны после крашения материала представлен на рисунке 2.

Анализ спектра поглощения показывает, что при низких температурах крашения хлопчатобумажных тканей истощение красильной ванны выше, независимо от способа предварительной подготовки материала – традиционный или ферментный (рисунок 2 а). Однако при высоких температурах крашения выбираемость красителя эффективнее протекает на образце, прошедшем биоподготовку.

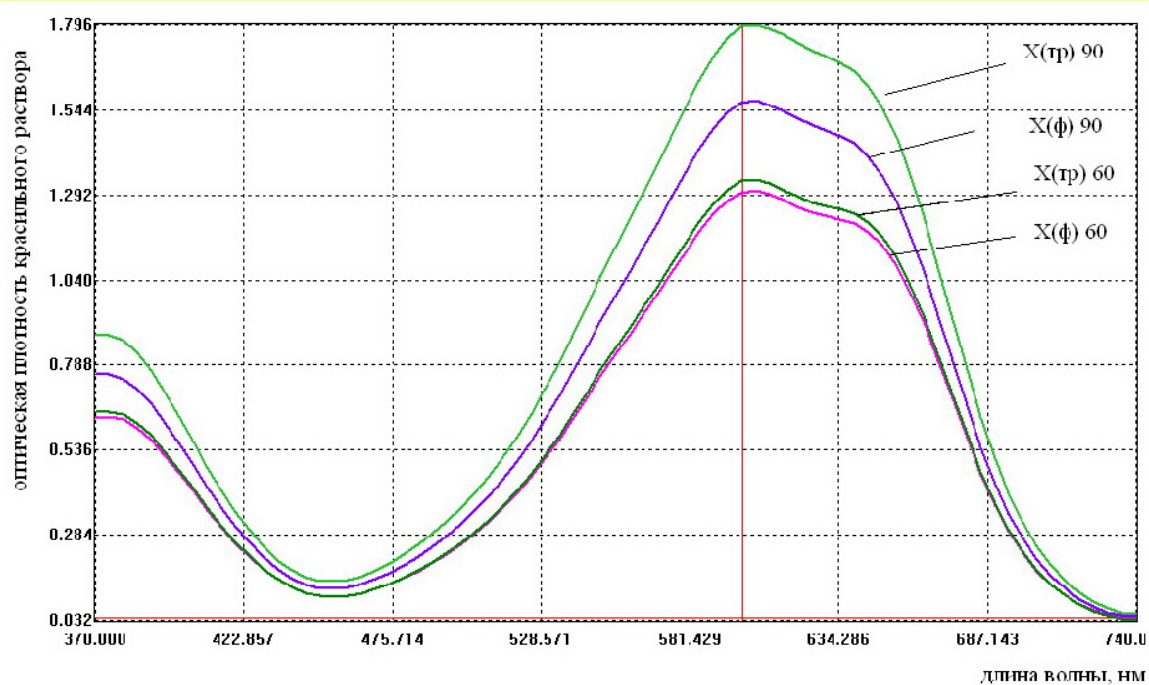
Для льняных тканей выбираемость красителя интенсивнее при высоких температурах красильной ванны с незначительным отличием образцов, подготовленных по традиционной и ферментной технологии, что можно объяснить более низкой, по сравнению с хлопковым, диффузионной проницаемостью льняного волокна. Результаты исследования свидетельствуют об улучшении сорбционной способности и хлоп-



Рисунок 1 – Схема подготовки и крашения хлопчатобумажных и льняных тканей периодическим способом

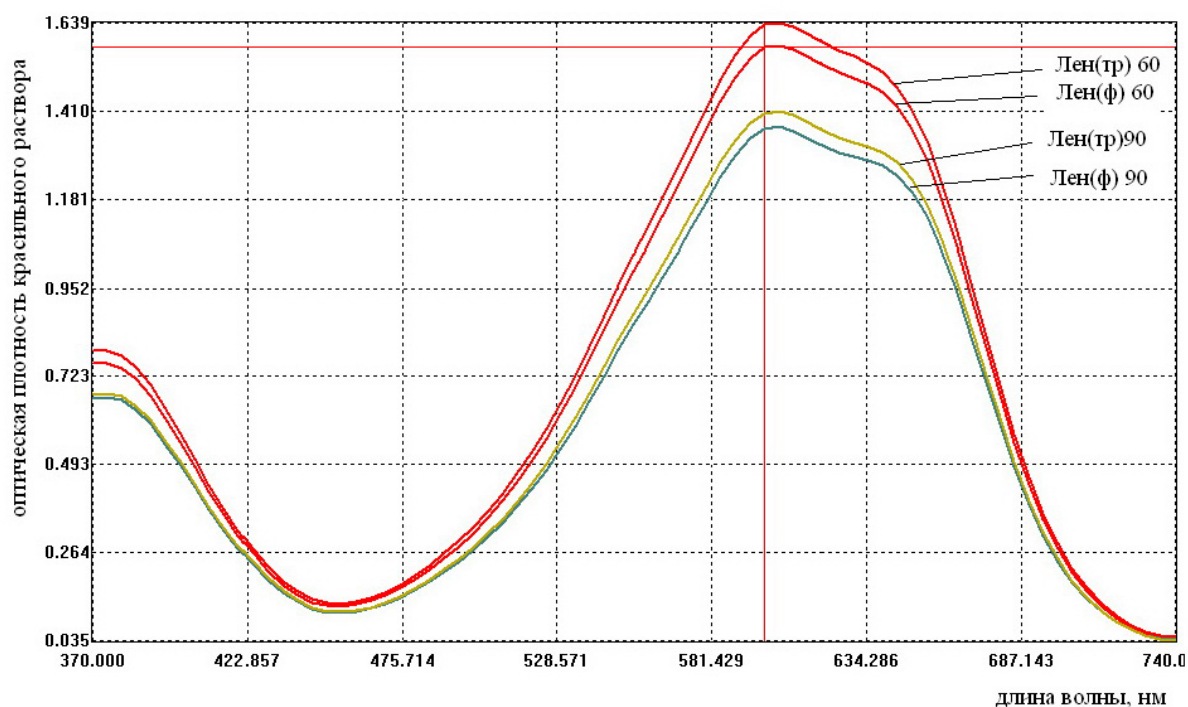
Таблица 3 – Условия проведения эксперимента

Вид материала	Наименование образца	Способ подготовки материала	Условия проведения крашения
Хлопчатобумажные ткани	Х(тр) 60	Традиционная технология	$T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ $t = 30\text{ мин}$
	Х(тр) 90		$T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ $t = 30\text{ мин}$
	Х(ф) 60	Введение этапа биоподготовки	$T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ $t = 30\text{ мин}$
	Х(ф) 90		$T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ $t = 30\text{ мин}$
Льняные ткани	Л(тр) 60	Традиционная технология	$T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ $t = 30\text{ мин}$
	Л(тр) 90		$T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ $t = 30\text{ мин}$
	Л(ф) 60	Введение этапа биоподготовки	$T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ $t = 30\text{ мин}$
	Л(ф) 90		$T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ $t = 30\text{ мин}$



а

Рисунок 2 – Спектр поглощения красильного раствора после крашения: а – хлопчатобумажных образцов



б

Рисунок 2 – Спектр поглощения красильного раствора после крашения: б – льняных образцов

ковых, и льняных волокон за счет биохимической модификации волокна.

Результаты измерения оптической плотности раствора после промывки образцов представлены на рисунке 3. Анализ данных показывает (рисунок 3 а, б), что степень фиксации красителя в хлопковом и льняном волокне выше при низкотемпературном режиме крашения независимо от способа предварительной подготовки образцов. Можно предположить, что это связано с увеличением доли гидролизованной формы активного красителя при повышении температуры, которая имеет тот же цвет, что и негидролизованная, но не фиксируется на волокне прочными химическими связями и удаляется при промывке. При высоких температурах фиксация красителя выше у предварительно биоподготовленных образцов.

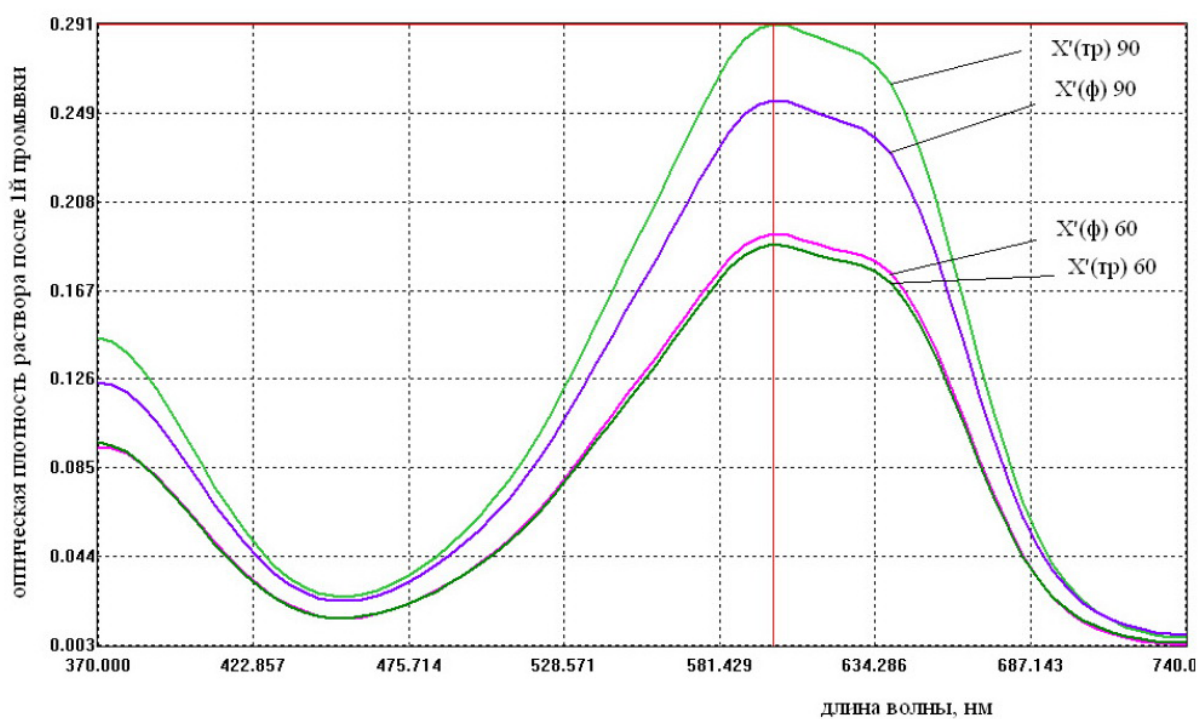
Установлено, что количественного содержания ковалентносвязанного красителя на волокне больше в случае традиционной подготовки под крашение и хлопчатобумажной и льняной

ткани (рисунок 4).

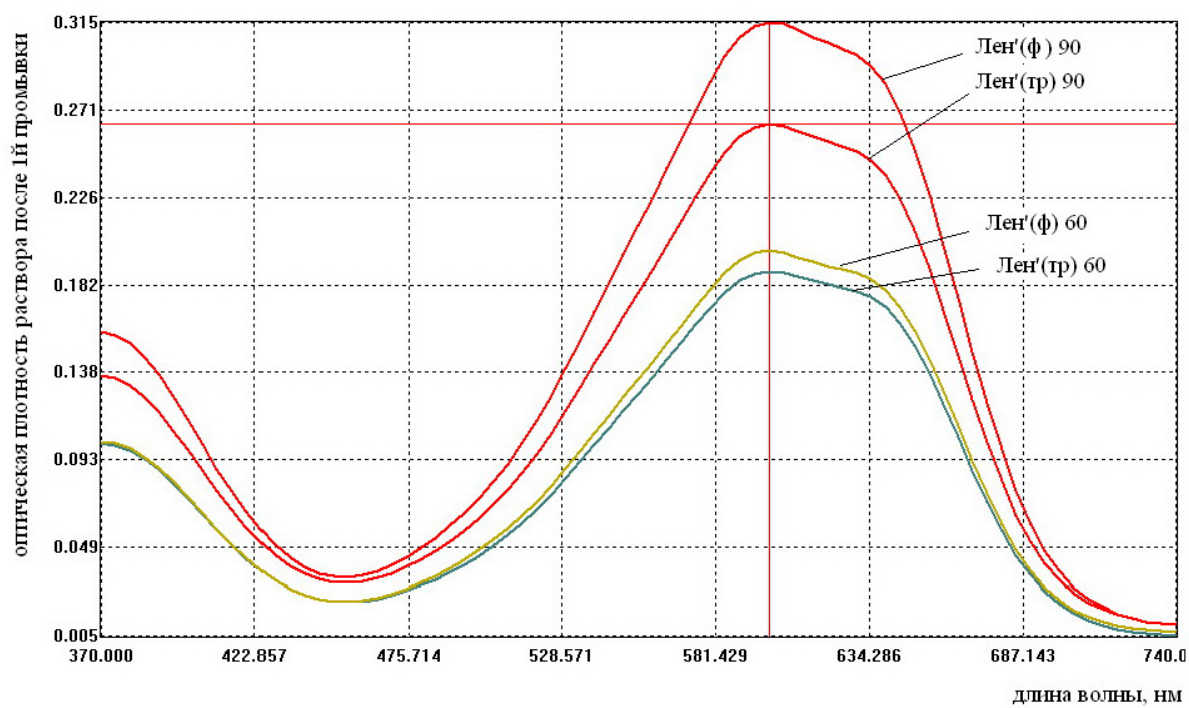
Однако визуальная оценка окрашенных образцов показала, что ткани, подготовленные с использованием «биоотварки», окрашиваются активными красителями более равномерно. Этот эффект обусловлен получением неповрежденной целлюлозы, характеризующейся однородностью морфологической структуры. В случае же крашения тканей, отваренных по традиционной технологии (щелочная отварка), наблюдается менее полное истощение красильной ванны и неравномерности окрашивания по диаметру волокна. Это явление связано с сорбцией красителя в поверхностных структурах поврежденного волокна [6].

Для более детального анализа полученного цвета образцы сканировали на планшетном сканере и определяли основные цвета с помощью онлайн-сервиса декатировки цвета [7]. Результаты декатировки представлены в таблице 4.

Согласно данным сканирования цвета видно, что биоподготовленные образцы облада-



а



б

Рисунок 3 – Спектр поглощения раствора после первой промывки: а – хлопчатобумажных образцов, б – льняных образцов

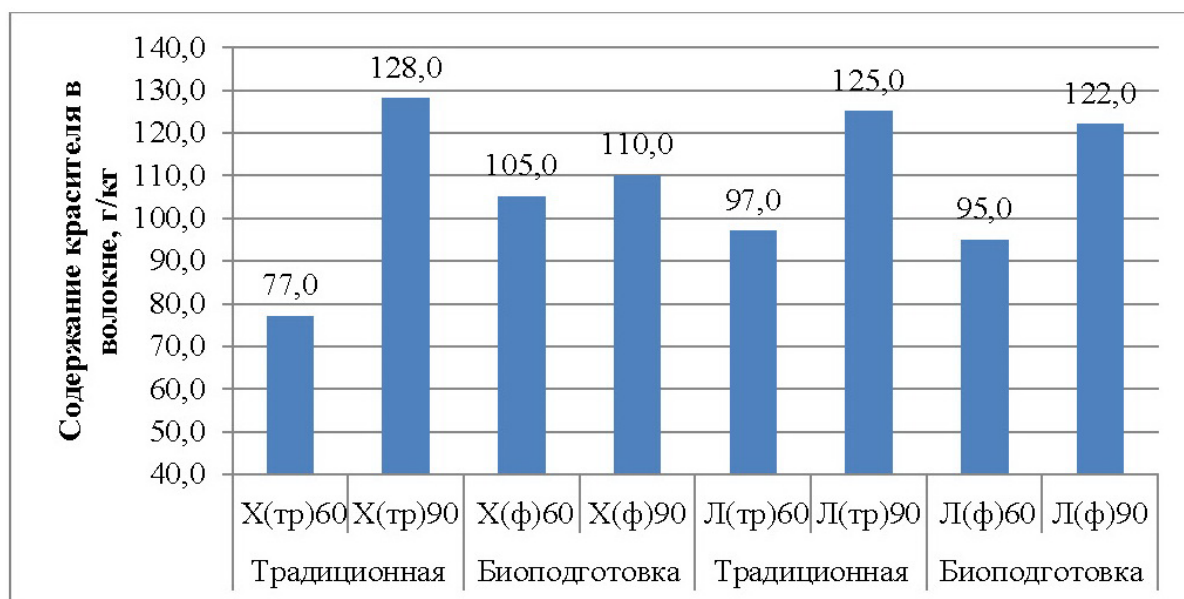


Рисунок 4 – Содержание ковалентносвязанного красителя в волокне

Таблица 4 – Характеристики цвета окрашенных образцов

Образец, №	Оттенок	Насыщенность	Яркость	Код цвета	RGB
X(тр) 60	0,58	0,33	0,51	#5B86B1	91,134,177
X(тр) 90	0,58	0,32	0,49	#567FA6	86,127,166
X(ф) 60	0,59	0,35	0,5	#527EAC	82,126,172
X(ф) 90	0,59	0,34	0,49	#5179A5	81,121,165

ют большей насыщенностью, яркость оттенков выше при температуре крашения 60 °С.

ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований установлено:

- при низких температурах крашения хлопчатобумажных тканей истощение красильной ванны выше, независимо от способа предварительной подготовки материала;
- для льняных тканей выбираемость красителя интенсивнее при высоких температурах красильной ванны, что связано низкой диффузионной проницаемостью льняного волокна;
- степень фиксации красителя в хлопковом и льняном волокне выше при низкотемпературном режиме крашения независимо от способа

предварительной подготовки образцов, что связано с увеличением доли гидролизованной формы активного красителя при повышении температуры;

– количественного содержания ковалентно-связанного красителя на волокне больше в случае традиционной подготовки под крашение и хлопчатобумажной и льняной ткани, но оценка окрашенных образцов с использованием программы декатировки цвета показала, что ткани, подготовленные с использованием «биоотварки», окрашиваются активными красителями более равномерно.

Таким образом, возможно рекомендовать переход на энергосберегающий экологически чистый режим крашения целлюлозных матери-

алов активными красителями при температуре 60 °С за счет замены операции щелочной отварки на ферментную предварительную подготовку полотен.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Кричевский, Г. Е. (2001), *Химическая технология текстильных материалов. Заключительная отделка текстильных материалов*, Москва, т. 3, 298 с.
2. Кошелева, М. К., Пахомова, Д. П., Серов, Г. В. (2008), Повышение экологической безопасности в отделочном производстве текстильных предприятий при интенсификации технологических процессов, *Успехи в химии и химической технологии*, т. XXII, 2008, № 82, С. 112–114.
3. Сафонов, В. В., Третьякова, А. Е., Пыркова, М. В. (2020), *Химическая технология в искусстве текстиля*, Москва, 351 с.
4. Ясинская, Н. Н., Скобова, Н. В., Котко, К. А. (2018), Применение ферментных препаратов пектинолитического действия для подготовки льняных тканей к колорированию, *Вестник Витебского государственного технологического университета*, 2018, № 35, С. 104–111.
5. Скобова, Н. В., Ясинская, Н. Н., Котко, К. А. (2019), Умягчающая отделка льняных постельных тканей, *Материалы 52-й международной научно-технической конференции*, Витебск, 2019, С. 400–403.
6. Чешкова, А. В. (2007), *Ферменты и технологии для текстиля, моющих средств, кожи, меха*, Иваново, 280 с.
7. *Определение основных цветов* [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://get-color.ru/extractor/>. – Дата доступа: 30.01.2021.

REFERENCES

1. Krichevsky, G. E. (2001), *Himicheskaja tehnologija tekstil'nyh materialov. Zakljuchitel'naja otdelka tekstil'nyh materialov* [Chemical Technology of Textile Materials. Final finishing of textile materials], Moscow, vol. 3, 298 p.
2. Kosheleva, M. K., Pakhomova, D. P., Serov, G. V. (2008), Improving environmental safety in the finishing production of textile enterprises with the intensification of technological processes [Povyshenie jekologicheskoj bezopasnosti v otdelochnom proizvodstve tekstil'nyh predpriyatij pri intensifikacii tehnologicheskix processov], *Advances in chemistry and chemical technology*, vol. XXII, 2008, № 82, pp. 112–114.
3. Safonov, V. V., Tretyakova, A. E., Pyrkova, M. V. (2020), *Himicheskaja tehnologija v iskusstve tekstilja* [Chemical technology in the art of textiles, Moscow], 351 p.
4. Yasinskaya, N. N., Skobova, N. V., Kotko, K. A. (2018), The use of enzyme preparations of pectinolytic action for the preparation of linen fabrics for coloring [Primenenie fermentnyh preparatov pektinoliticheskogo dejstvija dlja podgotovki l'njanyh tkanej k kolorirovaniju], *Vestnik Vitebskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta – Vestnik of Vitebsk State Technological University*, 2018, № 35, pp. 104–111.
5. Skobova, N. V., Yasinskaya, N. N., Kotko, K. A. (2019), Softening finishing of linen beddings [Umjagchajushhaja otelka l'njanyh postel'nyh tkanej], *Proceedings of the 52nd International Scientific and Technical Conference*, Vitebsk, 2019, pp. 400–403.

6. Cheshkova, A. V. (2007), *Fermenty i tehnologii dlja tekstilja, mojuushhih sredstv, kozhi, meha* [Enzymes and technologies for textiles, detergents, leather, fur], Ivanovo, 280 p.

7. *Determination of primary colors*, available at: <https://get-color.ru/extractor/> (accessed 30 December 2021).

Статья поступила в редакцию 26. 04. 2021 г.