

ZYGMUNT HEHN, ANDRZEJ GAWDZIK, JOLANTA SAJEWICZ

Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”,
ul. Energetyków 9, 47-225 Kędzierzyn Koźle
e-mail: jolanta@icso.com.pl

Wpływ kwasu butanotetrakarboksylowego i chitozanu na właściwości bezformaldehydowej apretury tkanin bawełnianych

EFFECTS OF BUTANETETRACARBOXYLIC ACID AND CHITOSAN ON THE PROPERTIES OF FORMALDEHYDE FREE FINISH FOR COTTON FABRICS

Summary — The effects of butanetetracarboxylic acid (BTK acid) in amount up to 40 kg/m³ and chitosan in amount up to 5 kg/m³ on application properties of finish baths were determined. The baths were based on the products of the reaction of citric acid with ethyl esters of short-chain aliphatic diacids [Dimal MC, Formula (I)]. The finish based on BTK acid modified Dimal MC more efficiently gives the fabric wrinkle resistance in the presence of chitosan (Fig. 1). Addition of chitosan improves also shrinkproof performance of the fabrics (shrinkage decrease — Fig. 2). The best results were obtained for the impregnation bath containing chitosan in concentration of 1.2 kg/m³. Introduction of hydrophobic chitosan into the bath in amount 0.3—1.2 m³ decreases slightly wettability of the fabrics. The presence of both BTK acid and chitosan in the bath practically does not change water absorbability of the fabric.

Key words: chitosan, butanetetracarboxylic acid, cotton fabrics, impregnation bath, creaseproof properties, shrinkproof properties.

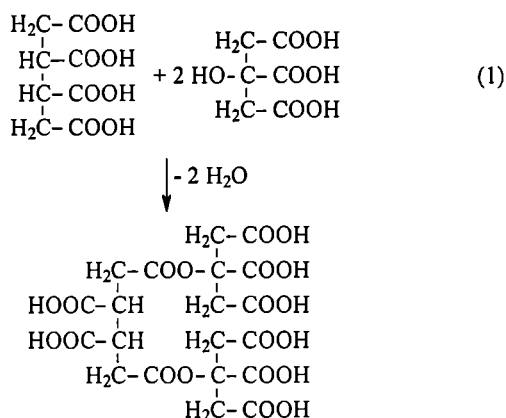
PROBLEM WYELIMINOWANIA FORMALDEHYDU Z APRETURY

Powszechnie stosowane w codziennym użytkowaniu wyroby bawełniane winny charakteryzować się wysokim poziomem estetyki oraz stanowić materiały niemnące i niekurczliwe. Cechy te w dużej mierze osiąga się na drodze impregnacji tkanin środkami sieciującymi będącymi produktami o niskim stopniu polikondensacji reakcji melaminy bądź mocznika i jego pochodnych z formaldehydem [1]. Wiadomo, że związki tego typu są źródłem wolnego formaldehydu zanieczyszczającego atmosferę zarówno w procesie impregnacji tkanin, jak i podczas użytkowania gotowego wyrobu.

Świadomość toksycznego oddziaływania formaldehydu na skórę oraz występowania odczynów alergicznych w postaci podrażnienia spojówek i błon górnych dróg oddechowych, a także zaliczenie formaldehydu przez Międzynarodową Agencję do Badań nad Rakiem do grupy czynników o prawdopodobnym działaniu rakotwórczym [2, 3] stało się przyczyną podjęcia badań nad ograniczeniem bądź całkowitym wyeliminowaniem formaldehydu z procesów uszlachetniania wyrobów włókienniczych. Badania te wykazały, że możliwe jest

osiągnięcie założonego celu na drodze zmniejszenia stężenia impregnacyjnych żywic aminowo-formaldehydowych w apreturach, modyfikacji samych tych żywic [4, 5], a także dzięki zastosowaniu jako środków sieciujących małowcząsteczkowych kwasów polikarboksylowych. Kwasy te reagując z grupami hydroksylowymi celulozy tworzą trwałe wiązania estrowe [6, 7]. W tym zastosowaniu najbardziej skuteczne okazały się kwasy: butanotetrakarboksylowy (kwas BTK), cyklopentanotetrakarboksylowy (kwas CPTK) i cykloheksanoheksakarboksylowy [8, 9] (kwas CHHK), jednak i tak uzyskiwane efekty użytkowe są słabsze niż w razie zastosowania tradycyjnych środków sieciujących. Inne kwasy polikarboksylowe, np. kwas cytrynowy i kwas jabłkowy, użyte w standardowych warunkach okazały się jeszcze mniej efektywne (niski stopień uszlachetnienia tkaniny [10, 11]). Próby zwiększenia skuteczności kwasu cytrynowego na drodze wprowadzenia do apretury różnych katalizatorów nie dały dobrych efektów aplikacyjnych [12].

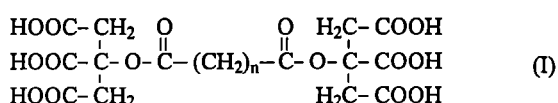
W publikacji [13] wykazano możliwość zwiększenia efektywności sieciowania celulozy kwasami hydroksypolikarboksylowymi za pomocą kwasu BTK. Wg tej koncepcji grupy karboksylowe kwasu BTK reagują z grupami hydroksylowymi kwasu cytrynowego lub



kwasy jabłkowe, dając w wyniku kwas polikarboksylowy o dużej cząsteczce, będący bardzo reaktywnym czynnikiem sieciującym.

Prace doświadczalne [14, 15] potwierdziły, że apretury zawierające kwas cytrynowy lub kwas jabłkowy i kwas BTK wykazują większą efektywność sieciowania celulozy niż apretury oparte na samych kwasach hydroksykarboksylowych. W badaniach stosowano kąpiele impregnacyjne o stężeniu 70 kg/m³ kwasu cytrynowego lub 54 kg/m³ kwasu jabłkowego i od 10 do 50 kg/m³ kwasu BTK. Najbardziej skuteczną była apretura zawierająca obok kwasów hydroksykarboksylowych również kwas BTK w stężeniu 20-40 kg/m³. Ten duży udział kwasu BTK ze względu na jego wysoką cenę stanowi istotną przeszkodę w stosowaniu omawianej apretury w skali przemysłowej, tym bardziej, że osiągnięty efekt niegniotliwości tkanin był słabszy niż w przypadku stosowania tradycyjnych (formaldehydowych) środków sieciujących.

W pracach badawczych ICSO rozpoznano szczegółowo możliwości wykorzystania kwasu cytrynowego do sieciowania tkanin, a następnie zrealizowano pomysł otrzymania produktu oligomerycznego, zbliżonego pod względem swej budowy do kwasu BTK lub do produktów modyfikacji kwasów hydroksypolikarboksylowych za pomocą kwasu BTK. Grupę hydroksylową kwasu cytrynowego poddano mianowicie reakcji z estrami etylowymi dikwasów alifatycznych o krótkich łańcuchach (C₂—C₄) [15]. Uzyskane produkty sieciujące o ogólnej nazwie „Dimal” i prawdopodobnej budowie

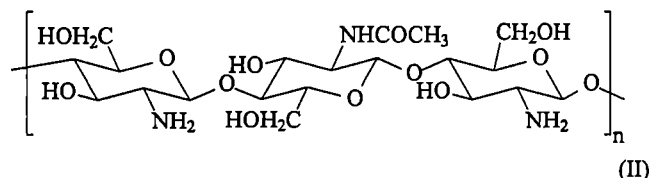


n = 0, 1, 2.

miały wprowadzić znacznie lepsze właściwości aplikacyjne niż kwas cytrynowy — zbliżone do właściwości aplikacyjnych kwasu BTK — wciąż jednak nie dorównywały tradycyjnym środkom sieciującym.

Biorąc pod uwagę ekologiczne zalety bezformaldehdowej apretury oraz jej wady w postaci niewystarcza-

jącej odporności zaimpregnowanych tkanin na gnienie wydawało się celowe uzupełnienie apretury o reaktywne polimery naturalne. Takim polimerem budzącym coraz większe zainteresowanie zarówno w przemyśle włókienniczym, jak i w innych dziedzinach przemysłu jest chitozan [16, 17]. Stanowi on produkt częściowej hydrolizy grup acetylowych w chitynie [16]. Chitozan jest zbudowany z liniowych łańcuchów poli(2-dezoksy-2-amino-D-glukozy) o wzorze:



Istnieje możliwość rozkładu tego polimeru do cukrów prostych, które mogą być degradowane przez mikroorganizmy, nie powodując trwałego zanieczyszczenia środowiska naturalnego. Chitozan wywiera ponadto korzystny wpływ na skórę człowieka ze względu na działanie bakteriobójcze, grzybobójcze i przeciwzapalne. Chitozan łatwo tworzy błonę na powierzchni włókien zawierających grupy hydroksylowe lub aminowe, takich jak wełna i bawełna. Stwierdzono, że obróbka wełny tym polimerem poprawia właściwości przeciwkurczliwe wełny [18, 19].

Celem naszej obecnej pracy było ustalenie wpływu wybranych środków wspomagających sieciowanie tkanin na właściwości aplikacyjne apretur opartych na „Dimalu”.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

W badaniach zastosowano:

- kwas butanotetrakarboksylowy cz. (firma Aldrich);
- chitozan indyjski o stopniu deacetylacji 85 % (firma Aldrich);
- „Dimal MC” otrzymany z malonianu dietylowego i kwasu cytrynowego (środek sieciujący, ICSO Błachownia);
- podfosforyn sodu cz. (firma Aldrich) oraz
- tkaninę bawełnianą „Koral 160”, bieloną optycznie, bez apretury, zgodną z normą PN-84/P-82010/06 (firma Fortex, Prudnik).

Sposób postępowania

Kąpiele do apreturowania tkanin przygotowywano w zlewkach, odważając w nich kolejno składniki określone recepturą. Tkaninę napawano w laboratoryjnej napawarce dwuwalowej typu TPK15/M500 (firmy Ernzt Benz, Szwajcaria), po czym suszono i sieciowano w do-

grzewaczu laboratoryjnym typu LFV 500/22210.64.14 (firmy Ernzt Benz, Szwajcaria).

Aby wyeliminować ewentualny wpływ czynników ubocznych na wynik impregnacji testowych, kąpiel do apreturowania przygotowano bez dodatków środków zmiękczających i środków zapobiegających przesuwaniu się nitki; kąpiele te sporządzano tylko ze środka sieciującego („Dimalu MC”), wytypowanych dodatków (kwasu BTK i/lub chitozanu), katalizatora oraz wody. Przygotowanie kąpeli polegało na rozpuszczeniu składników w ok. 1/3 ilości wody destylowanej potrzebnej do sporządzenia kąpeli (otrzymywanie koncentratu) i dopełnieniu wodą destylowaną do objętości roboczej określonej recepturą. Rozpuszczenie „Dimalu MC” i kwasu BTK w temperaturze pokojowej nie nastęczało trudności, natomiast dodatek chitozanu wymagał ogrzewania koncentratu do temp. 50 °C w ciągu ok. 45 minut. Kąpiele do apreturowania zawierające do 2,5 kg chitozanu na m³ były klarowne, natomiast kąpiele o stężeniu chitozanu 5 kg/m³ miały postać lekko mętną, ale bez wyraźnych wytrąceń. Tkaniny napawano w temperaturze pokojowej przez 30 s, a następnie wyżymano, stosując taki nacisk wałów, aby stopień naniesienia apretury wynosił 95–100 %. Zaimpregnowane tkaniny suszono w ciągu 5 min w temp. 100–105 °C, po czym sieciowano przez 5 min w temp. 140–145 °C. Przed pomiarem właściwości użytkowych tkaniny klimatyzowano w warunkach znormalizowanych w ciągu 24 h.

Ocena właściwości użytkowych

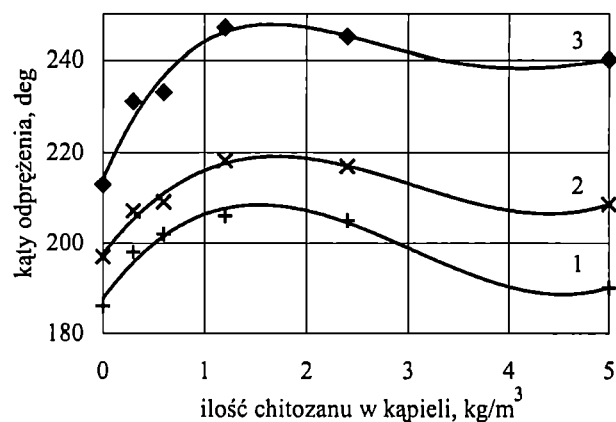
Kąty odprężenia mierzono w aparacie typu FF-07 (firmy Metefen — Węgry), zgodnie z normą PN-73/P-04737; pomiary kurczliwości wykonywano zgodnie z normą PN-92/P-4798, pomiary zwilżalności — zgodnie z normą PN-EN 1772, a pomiary wodochłonności — zgodnie z normą PN-72/P-04734.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

W pracy [15] opisano wyniki własnych badań efektywności apretury na podstawie „Dimalu MC” w zależności od jego stężenia w kąpeli impregnacyjnej w przedziale 40–100 kg/m³. Z badań tych wynika, że optymalną skuteczność uzyskuje się wówczas, gdy stężenie „Dimalu MC” wynosi 60 kg/m³ kąpeli.

Prace doświadczalne przedstawione w niniejszej publikacji rozpoczęliśmy od zaimpregnowania tkaniny „Koral 160” kąpielą o stężeniu „Dimalu MC” 60 kg/m³, a następnie kąpielami o takim samym stężeniu „Dimalu”, lecz zawierającymi ponadto chitozan w ilości od 0,3 do 5,0 kg/m³. W każdej kąpeli był dodatkowo obecny katalizator — 10 % podfosforynu sodu (w przeliczeniu na ilość użytego środka sieciującego). Uzyskane wyniki pokazano na rys. 1, krzywa 1.

Tak więc modyfikacja za pomocą chitozanu apretury opartej na „Dimalu” powoduje wzrost kątów odprężenia,



Rys. 1. Wpływ ilości chitozanu w kąpeli do apreturowania opartej na „Dimalu MC” i zawierającej różne ilości BTK na właściwości odprężne tkaniny bawełnianej (tkanina bez impregnacji 146°); stężenia BTK w kąpeli (w kg/m³): 1 — 0, 2 — 20, 3 — 40

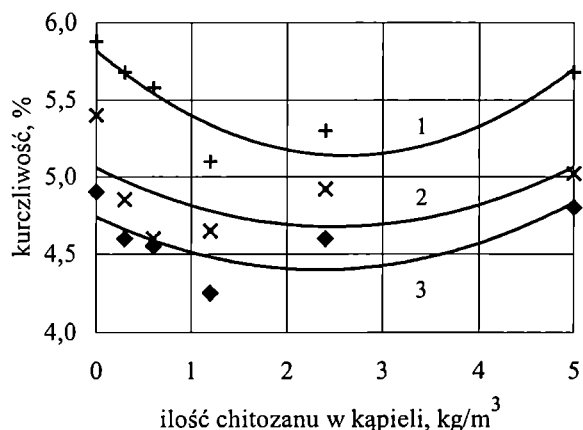
Fig. 1. Effect of chitosan quantity in the finish bath based on Dimal MC and containing various amounts of BTK acid on wrinkle resistance properties of cotton fabric (fabric with no impregnation 146°). BTK acid concentration in the bath (in kg/m³): 1 — 0, 2 — 20, 3 — 40

nia tkaniny, przy czym najlepsze efekty aplikacyjne uzyskuje się stosując chitozan w ilości od 0,6 do 1,2 kg/m³ kąpeli. Dalsze zwiększanie udziału chitozanu w kąpeli nie wpływa już na przyrost kątów odprężenia, natomiast powoduje wzrastające usztywnienie tkaniny.

Kolejne badania prowadziliśmy stosując do modyfikacji apretury już nie jeden, lecz dwa środki wspomagające sieciowanie tkaniny, mianowicie kwas BTK i chitozan. W pierwszej serii badań zastosowaliśmy do modyfikacji apretur 20 kg/m³ kwasu BTK (rys. 1, krzywa 2), a w drugiej — 40 kg/m³ kwasu BTK (rys. 1, krzywa 3); czyli w ilości uznanej za optymalną w pracy [14]. W obydwu tych seriach zawartość chitozanu zmieniała się w przedziale 0,3–5 kg/m³ apretury.

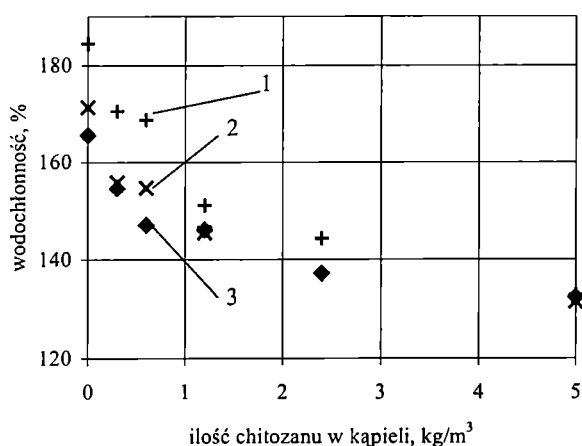
Analiza wyników z rys. 1 wskazuje, że apretura oparta na „Dimalu MC” lub na układzie „Dimal MC” + kwas BTK pod wpływem chitozanu staje się bardziej skuteczna w nadawaniu właściwości odprężnych (niemnących) impregnowanej tkaninie. Za optymalną ilość należy przyjąć około 1,2 kg chitozanu w m³ kąpeli do apreturowania. Ta ilość chitozanu, w zależności od zawartości kwasu BTK, powoduje przyrost właściwości odprężnych tkaniny impregnowanej „Dimalu MC” o ok. 30 % (20 kg/m³ kwasu BTK) lub o ok. 50 % (40 kg/m³ kwasu BTK) w stosunku do właściwości odprężnych tkaniny nieimpregnowanej.

Oprócz oceny środków sieciujących pod względem nadawania impregnowanej tkaninie właściwości niemnących istnieje drugi parametr, który je charakteryzuje — zdolność nadawania tkaninie efektu przeciwkurczliwego. Tkaniny impregnowane kąpielami zawierającymi „Dimal MC”, a także oprócz „Dimalu” kwas BTK oraz



Rys. 2. Wpływ ilości chitozanu w kąpielu do apreturowania opartej na „Dimalu MC” i zawierającej różne ilości BTK na kurczliwość tkaniny bawełnianej (tkanina bez impregnacji 8,72 %); stężenie BTK w kąpielu — oznaczenia krzywych jak na rys. 1

Fig. 2. Effect of chitosan quantity in the finish bath based on Dimal MC and containing various amounts of BTK acid on shrinkage of cotton fabric (fabric with no impregnation 8.72 %). BTK acid concentration in the bath — curves denotations as in Fig. 1



Rys. 3. Wpływ ilości chitozanu w kąpielu do apreturowania opartej na „Dimalu MC” i zawierającej różne ilości BTK na wodochłonność tkaniny bawełnianej (tkanina bez impregnacji 192 %); stężenie BTK w kąpielu (w kg/m^3): + — 0; x — 20; ♦ — 40

Fig. 3. Effect of chitosan quantity in the finish bath based on Dimal MC and containing various amounts of BTK acid on water absorbability of cotton fabric (fabric with no impregnation 192 %). BTK acid concentration in the bath (in kg/m^3): + — 0, x — 20, ♦ — 40

chitozan poddano badaniu kurczliwości. Jak wynika z rys. 2, dodatek chitozanu do kąpielu impregnowanej opartej zarówno na samym „Dimalu MC”, jak i na układzie „Dimal” + BTK powoduje polepszenie właściwości przeciwkurczliwych tkanin (spadek kurczliwości). Najlepsze wyniki osiągnięto w przypadku kąpielu zawierających 1,2 kg chitozanu w 1 m^3 kąpielu. Dodatek chitoza-

nu w ilości przekraczającej 1,2 kg/m^3 nie tylko nie poprawia właściwości przeciwkurczliwych tkaniny, lecz nawet obserwuje się pewne pogorszenie tych właściwości. Można przypuszczać, że chitozan nie został tam równomiernie rozłożony na włóknach, ponieważ kąpiele o większym stężeniu chitozanu charakteryzują się większą lepkością, co prawdopodobnie znacznie utrudnia wnikanie chitozanu w strukturę tkaniny.

Dodatkowo zbadano zwilżalność i wodochłonność tkanin impregnowanych ww. kąpielami; wyniki dotyczące wodochłonności pokazuje rys. 3. Wodochłonność wszystkich badanych tkanin utrzymuje się na mniej więcej stałym poziomie ($156,5 \pm 28$ %). Wodochłonność tkaniny z dodatkiem samego kwasu BTK pozostaje, praktycznie biorąc, na poziomie niezmiennym w stosunku do tkaniny nieimpregnowanej. Wprowadzenie do kąpielu impregnowanej chitozanu w umiarkowanej ilości (0,3—1,2 kg/m^3) wpływa w niewielkim stopniu na zwilżalność tkaniny utrzymując ten parametr zgodnie z wymaganiami normy (czas zwilżania 10—100 s). Zwiększenie udziału chitozanu (2,4—5,0 kg/m^3) zmniejsza zwilżalność impregnowanych tkanin, przy czym wraz ze wzrostem udziału kwasu BTK w kąpielu impregnowanej ograniczenie zwilżalności tkaniny jest coraz bardziej widoczne.

PODSUMOWANIE

Innowacyjnie wprowadzony przez autorów trójskładnikowy układ do apreturowania, zawierający oprócz podstawowego środka sieciującego („Dimalu MC”) również dodatek substancji wspomagających sieciowanie tkanin w postaci kwasu BTK oraz chitozanu, okazał się bardzo efektywny i pozwolił na uzyskanie tkaniny bawełnianej o wyjątkowo dużej odporności na mięcie, charakteryzującej się jednocześnie wodochłonnością zbliżoną do wodochłonności surowej tkaniny, oraz o zwilżalności i kurczliwości odpowiadającej wymaganiom obowiązujących norm.

LITERATURA

1. Jackiewicz-Kozanecka L.: „Chemiczne podstawy apretur szlachetnych”, WNT, Warszawa 1985.
2. „IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Humans. Overall Evolution of Carcinogenicity: An Updating of IARC Monographs”, t. 1-42, supl. 7. Lyon 1987.
3. Dziennik Ustaw 1996, nr 121, poz. 571.
4. Welch M. C.: *Text. Res. J.* 1985, 58, nr 8, 480.
5. Yamamoto K.: *Text. Res. J.* 1982, 57, nr 6, 357.
6. *Pat. Europ.* 572 923 (1993).
7. Welch M. C.: *Text. Chem. Color.* 1989, 21, nr 2, 13.
8. Welch M. C.: *Text. Chem. Color.* 1997, 48, nr 1—2, 113.
9. Vocina B.: *Fibres Text. East. Europe* 1996, 4, nr 1, 69.
10. Yang Y. Li. S.: *J. Text. Inst.* 1993, 84, nr 8, 638.
11. Welch M. C.: *American Dystuff Report* 1994, nr 12, 28.

12. Hehn Z., Sajewicz J.: *Przem. Chem.* 1999, **78**, nr 2, 60.
13. Welch M. C. *Text. Chem. Color.* 1997, **29**, nr 3, 21.
14. Hehn Z., Sajewicz J.: *Przem. Chem.* 2001, **80**, nr 2, 68.
15. Hehn Z.: Projekt badawczy T09E 032 16 ICSO, 1999.
16. Struszczyk M. H.: *Polimery* 2002, **47**, 316, 396, 619.
17. Bodek K. H.: *Polimery* 2004, **49**, 29.
18. Knittel D.: *Textilveredlung* 1998, **33**, nr 3/4, 67.
19. Daly W. H.: *Fibr. Text. East. Europe* 1997, **3**, nr 18, 22.

Otrzymano 20 V 2004 r.

W kolejnym zeszycie ukaza się m.in. następujące artykuły:

- Poliwinylamina źródłem nowych możliwości rozwoju polimerów hydrofilowych
- Aminy jako (ko)inicjatory polimeryzacji cyklicznych estrów (*j. ang.*)
- Otrzymywanie związków makrocyklicznych zawierających ugrupowania *O,O*- i *O,N*-acetalii (*j. ang.*)
- Sondy fluorescencyjne jako narzędzie badawcze w chemii polimerów
- Łączenie elastomerów z metalami
- Cykliczne węglany w syntezie polimerów biodegradowalnych
- Nanocząstki zawierające polilaktyd — nowe nośniki związków aktywnych (*j. ang.*)
- Polimery gwiaździste z rozgałęzionymi rdzeniami poli[*p*-(halogenometylo)styrenowymi]
- Modyfikacja fizycznych właściwości polilaktydu
- Otrzymywanie i właściwości fotoczułych, organicznych i hybrydowych (nieorganiczno-organicznym) materiałów polimerowych z chromoforowym ugrupowaniem diazenylovym
- Modyfikacja budowy i właściwości poliketanili — polimerów do zastosowań w optoelektronice
- Niekonwencjonalne sieciowanie mieszanin chlorosulfonowanego polietylenu i karboksylowanego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego
- Porównanie wpływu wybranych handlowych stabilizatorów suspensji na niektóre właściwości ziarna poli(chlorku winylu). Cz. I. Wpływ na rozkład wymiarów ziarna