

ЗАМЕНА ФОРМАЛЬДЕГИДСОДЕРЖАЩИХ РЕАГЕНТОВ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫМИ ПОЛИКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

А. Е. Третьякова, В. В. Сафонов*

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)», Москва, *e-mail: bullhund@rambler.ru

Поступила в редакцию 31.01.2018 г.

Работа посвящена проблеме замены формальдегидсодержащих реагентов на основе N-алкилоильных производных меламина/мочевины, применяемых в производстве текстильных материалов, менее опасными поликарбоновыми кислотами. Показано, что совмещенная технология крашения и заключительной малосминаемой отделки хлопчатобумажной ткани в присутствии поликарбонových кислот (щавелевая, лимонная, этилендиаминтетрауксусная кислоты) обеспечивает ряд преимуществ при получении готовых изделий, а также является безопасной как для окружающей среды, так и для потребителей. Технология может быть рекомендована в том числе и для производства текстильных изделий, находящихся в прямом контакте с кожей.

Ключевые слова: текстильные материалы, крашение, малосминаемая отделка, хлопчатобумажные и льняные ткани, поликарбоновые кислоты, замена формальдегидсодержащих реагентов.

ВВЕДЕНИЕ

Одно из главных требований к любому производству и готовым изделиям – это обеспечение экологичности технологического процесса и санитарной безопасности изделий для потребителей. В производстве текстильных материалов на стадии их отделки существует ряд требований к качеству сточных вод/выбросов в виде установленных значений соответствующих контролируемых параметров (ПДК, ХПК и др.) с позиции применяемых химических реагентов и остаточных текстильных загрязнений (пыль, волокна, нити и т.п.). С точки зрения готовых текстильных изделий ситуация достаточно сложная, поскольку выпускаемый ассортимент довольно разнообразен, начиная с текстильных изделий, контактирующих с кожей, и заканчивая техническим текстилем специального назначения. Следует отметить, что имеются частные варианты требований к допустимому содержанию того или иного вещества на текстильном материале. Для того, чтобы определить гигиеничность и возможность использования готового изделия в той или иной области, как правило, проводится экспертная оценка, результатом которой является сертификат о качестве.

В настоящее время широкое распространение получил так называемый стандарт Экотекс-100 – международная система тестирования и сертификации изделий из текстильных материалов, устанавливающий предельные допустимые концентрации и методы определения ряда вредных химических веществ в текстильной продукции на всех этапах производственного процесса [1-4].

Важно отметить, что Экотекс-100 – добровольно выполняемый производителями текстильных материалов стандарт безопасности. Он является не законом, но профессиональным перечнем требований, устанавливающим ограничения на использование некоторых вредных химических веществ. Товары, для которых доказано соответствие требованиям данного стандарта, имеют право на официальную этикетку «Текстиль, которому можно доверять: проверено на содержание вредных веществ в соответствии со стандартом Экотекс-100».

Стандартом Экотекс-100 установлены следующие классы текстильной продукции в соответствии с их назначением:

- Класс I. Изделия для детей: текстиль, основные продукты и аксессуары, которые используются в производстве изделий для младенцев и маленьких детей до 2 лет, за исключением кожаной одежды.
- Класс II. Материалы, имеющие прямой контакт с кожей, большая часть поверхности которых при использовании находится в непосредственном контакте с кожей человека (например, блузки, рубашки, белье и др.).
- Класс III. Материалы, не имеющие прямого контакта с кожей, только малая часть поверхности, которых контактирует с кожей человека (например, подкладка, утеплитель и др.).
- Класс IV: Декоративные материалы: основные материалы и аксессуары, используемые для декорирования: скатерти, шторы, занавеси, обивочные материалы, текстильные обои, чехлы матрасов и др.

Для каждого из этих классов определены требования к допустимым значениям следующих десяти параметров: значение pH, содержание свободного формальдегида, тяжелых металлов, пестицидов, пентахлорфенола, потенциально канцерогенных азокрасителей, хлорорганических носителей, устойчивость окраски, запах, аллергенные красящие вещества.

Наиболее проблемным и часто проверяемым показателем является содержание формальдегида на ткани или трикотаже. Предельно допустимые нормы содержания формальдегида на текстильном материале регламентируются как национальными, так и международными стандартами. Но наибольшее применение получил международный стандарт Экотекс-100. В действовавших до 1995 года в России ГОСТах предусматривалось нулевое содержание формальдегида (для детского ассортимента) на текстильных материалах. Сейчас в России действует стандарт ГОСТ Р 50729-95 РФ «Материалы текстильные. Предельно допустимые концентрации свободного формальдегида, дата введения 1996-01-01» [5]. В этом документе предельно допустимые концентрации свободного формальдегида для текстильных

материалов устанавливаются в зависимости от слоя одежды и изделий в соответствии с их функциональным назначением и возрастом пользователей.

В крашении хлопчатобумажных и льняных тканей прямыми красителями основной проблемой является неустойчивость окраски к внешним воздействиям, например, к стирке. Кроме того, помимо дополнительного упрочнения окраски хлопчатобумажный ассортимент указанных тканей, как правило, требует малосминаемой отделки. В основном малосминаемую отделку проводят предконденсатами термореактивных смол, являющимися источниками формальдегида. Имеется ряд разработок по замене этой технологии [6], однако отделка кремнийорганическими препаратами является дорогостоящей; а использование же смесовых тканей вместо хлопчатобумажных может не всегда отвечать назначению готовых изделий.

В разрабатываемой технологии [7] совмещенного крашения водорастворимыми красителями и малосминаемой отделки хлопчатобумажных и льняных текстильных материалов в присутствии поликарбоновых кислот полностью исключается образование и выделение формальдегида, снижаются затраты на энергию и воду, что делает технологию экологически безопасной и экономически более выгодной. Использование поликарбоновых кислот для малосминаемой отделки обусловлено тем, что содержащиеся в них карбоксильные группы могут взаимодействовать с ОН-группами целлюлозы с образованием сложноэфирных связей, что приводит к созданию трехмерной пространственной надмолекулярной структуры, обеспечивающей упругость и стойкость текстильных материалов к смятию.

Однако встает вопрос о допустимости применения поликарбоновых кислот в производстве с точки зрения кислотности текстильного материала при контакте с кожей. Поэтому в данной ситуации важно контролировать показатель кислотности (рН) текстильного материала, который должен находиться в интервале $\text{pH} = 5 \div 7$. Требование по этому показателю при наличии антимикробной отделки легко выполняется даже для I группы текстильных материалов с наиболее жесткими требованиями [8-10].

В целом, следует отметить, что в настоящее время в известных стандартах для текстильных материалов, кроме определения рН среды, отсутствует требование, устанавливающее допустимое количественное содержание кислот на тканях (табл. 1).

В связи с вышесказанным, целью настоящей работы было определение уровня кислотности, а также уровня безопасности текстильных материалов, для которых на заключительной стадии производства (в процессе крашения и отделки) с целью повышения безопасности производства были использованы поликарбоновые кислоты вместо реагентов, содержащих формальдегид.

Таблица 1. Некоторые показатели, подлежащие контролю в международном стандарте Экотекс-100

Класс продукции	I Детский ассортимент	II Прямой контакт с кожей	III Без прямого контакта с кожей	IV Отделочные материалы
Величина pH ¹				
	4,0 – 7,5	4,0 – 7,5	4,0 – 9,0	4,0 – 9,0
Формальдегид [ppm] ²				
Метод тестирования Law 112	n.d. ³	75	300	300
Устойчивость окраски				
К воде	3	3	3	3
К кислому поту	3 – 4	3 - 4	3 – 4	3 – 4
К щелочному поту	3 – 4	3 - 4	3 – 4	3 – 4
К сухому трению ^{4, 5}	4	4	4	4
К слюне и поту	Устойчиво			
Выделение летучих веществ [мг/м ³] ⁶				
Формальдегид	0,1	0,1	0,1	0,1

Примечания:

¹Материалы, подлежащие мокрой обработке могут иметь pH = 4,0–10,5; кожаные материалы с нанесенным покрытием или ламинированием могут иметь pH = 3,5–9,0.

²ppm – миллионные доли.

³n.d. получено при условии < 0,05 единиц поглощения, что соответствует < 16 мг/кг по методу тестирования Law 112 [1].

⁴Не ограничено для товаров с эффектом «вымывания».

⁵Для пигментов, кубовых и сернистых красителей допускается устойчивость окраски к трению, равная 3 баллам.

⁶Для ковров, матрасов и материалов с покрытием, не используемых для одежды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводили в соответствии с технологией, описанной ранее [7]. Для проведения анализа содержания кислоты на ткани использовалась хлопчатобумажная бязь артикула 262, которую окрашивали красителем прямой ярко-оранжевый. В качестве поликарбоновых кислот представлялось интересным использовать следующие дешевые, доступные пищевые кислоты: двухосновная щавелевая кислота, трехосновная лимонная кислота и четырехосновная этилендиаминтетрауксусная (ЭДТА). По сравнению с формальдегидом, который является канцерогенным веществом, эти кислоты более безопасны.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ интенсивности полученной окраски (по коэффициенту ГKM – Гуревича-Кубелки-Мунка – k/s [11]) показал, что в процессе крашения прямыми красителями независимо от природы используемой кислоты можно достичь достаточно высокого эффекта окрашиваемости - до 70-160%.

Оценка малосминаемого эффекта по относительному суммарному углу раскрытия складки [12] показала значительное увеличение малосминаемости:

до 50% в случае щавелевой кислоты, до 20% в случае лимонной кислоты и ЭДТА, при этом оптимальная концентрация добавок соответствовала 10 г/л.

Также было установлено, что введение в красильную ванну поликарбоновых кислот позволило повысить устойчивость окраски до 4-5 баллов, что является немаловажным фактором для прямых красителей, склонных к десорбции в процессах мокрой обработки.

Далее было проведено титриметрическое исследование для количественного определения содержания кислоты в остаточной красильной ванне, в промывных ваннах и на ткани, окрашенной прямым ярко-оранжевым. Результаты представлены в табл. 2 и на рис. 1 и 2.

Таблица 2. Определение содержания кислоты в процессах крашения прямым ярко-оранжевым

Поликарбоновая кислота	Содержание кислоты	Содержание поликарбоновой кислоты в исходной красильной ванне, г/л				
		1	3	5	10	20
ЭДТА	На ткани, г/г	0,000352	0.000360	0.000380	0.000398	0.000412
	В остаточной ванне, %	8,63	8,78	8,91	9,15	9,40
	В промывочной ванне, %	8,41				
Лимонная	На ткани, г/г	0,000267	0.000275	0.000287	0.000298	0.000313
	В остаточной ванне, %	8,16	8,26	8,33	8,45	8,54
	В промывочной ванне, %	8,10				
Щавелевая	На ткани, г/г	0,000294	0.000294	0.000298	0.000311	0.000574
	В остаточной ванне, %	8,42	8,42	9,40	9,80	10,15
	В промывочной ванне, %	8,25				

Проведенные эксперименты позволили установить следующие закономерности:

- при возрастании содержания поликарбоновой кислоты в красильной ванне соответственно увеличивалось и ее содержание на ткани (рис. 1);
- аналогичная ситуация наблюдалась и при количественном определении поликарбоновых кислот в остаточной красильной ванне (рис. 2);
- исходя из соотношения кислот, остающихся в остаточной красильной ванне и в промывной воде, можно предположить, что в реакции «сшивки» целлюлозы участвует примерно 30% поликарбоновой кислоты независимо от ее содержания в исходной красильной ванне.

Согласно «Гигиеническим нормативам содержания вредных веществ в питьевой воде» [13, 14], органические кислоты нормируются по типу аниона, независимо от того, в какой форме представлена данная кислота в перечне (в виде полного наименования кислоты, ее аниона, или ее соли). В таблице 3

показаны выборочные примеры содержания в питьевой воде различных органических кислот.

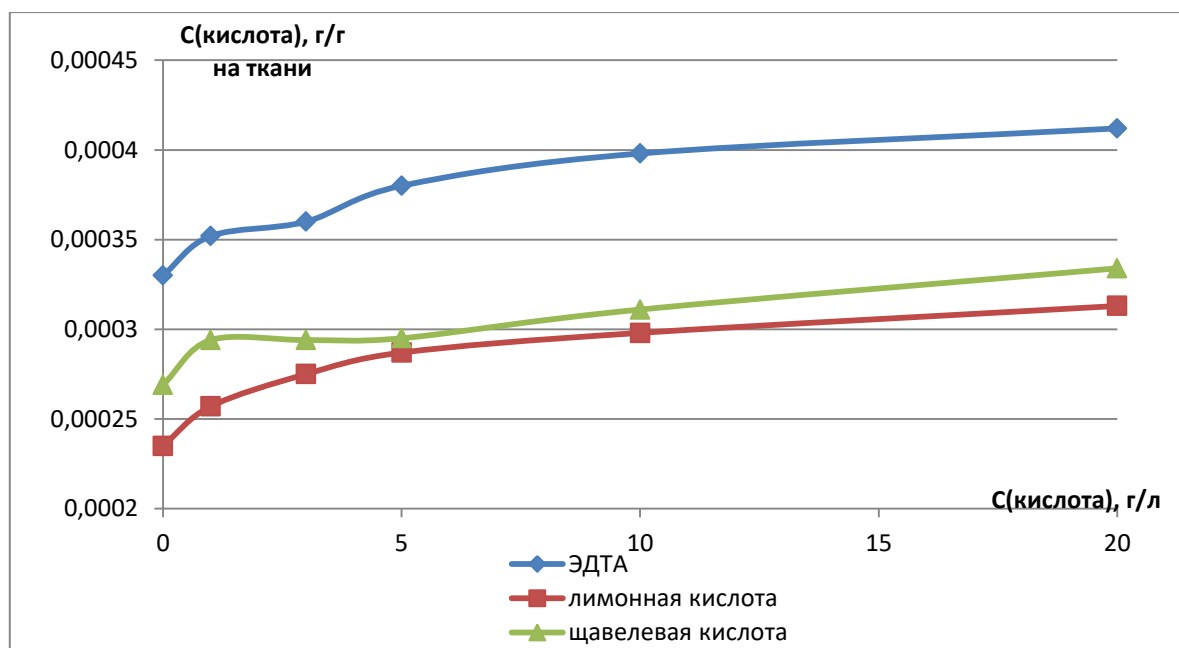


Рис. 1. Содержание поликарбоновых кислот на ткани в зависимости от концентрации кислоты, примененной при крашении (краситель прямой ярко-оранжевый).

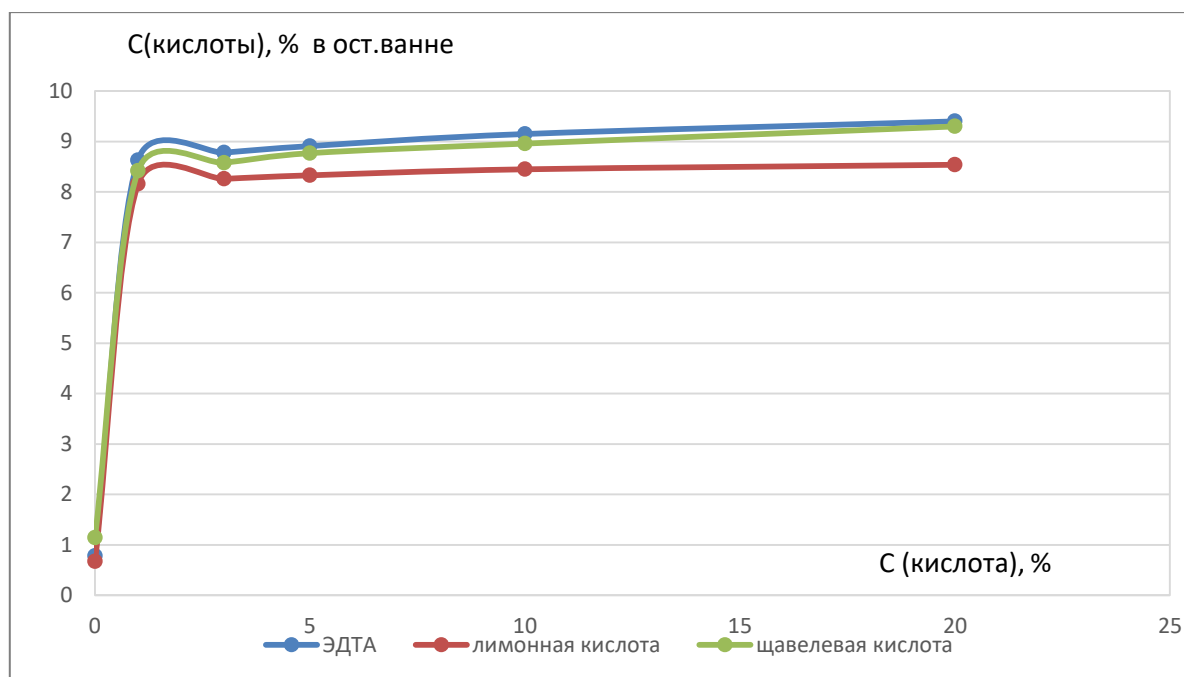


Рис. 2. Содержание поликарбоновых кислот в остаточной красильной ванне в зависимости от концентрации кислоты, примененной при крашении (краситель прямой ярко-оранжевый).

Исходя из вышеизложенного, можно предположить, что попадание примененных в данном исследовании поликарбоновых кислот в стоки производства не должно превышать санитарных норм их содержания, и, таким

образом, предлагаемая технология является экологически безопасной, поскольку не содержит формальдегидсодержащие реагенты, а уровень содержания поликарбоновых кислот не превышает допустимых значений.

Таблица 3. Гигиенические нормативы содержания органических кислот или их солей в питьевой воде

Наименование вещества	Синоним названия или название соли	ПДК, мг/л	Лимитирующий показатель вредности	Класс опасности
Уксусная кислота	Этановая кислота	1,0	общ.	4
Адипиновая кислота	Бутан-1,4-дикарбоновая кислота	2	с.-т.	3
Щавелевая кислота	Этандиовая кислота	0,5	общ.	3
Этилендиаминтетрауксусная кислота, динатриевая соль	Этилендиаминтетраацетат динатрия соль	4,0	с.-т	2

Примечания:

общ. – общесанитарный; с.-т. - санитарно-токсикологический

Таким образом, с учетом гигиенических требований к содержанию кислоты на готовом текстильном изделии и в воде, можно рекомендовать разработанную технологию совмещенного крашения целлюлозосодержащих текстильных материалов водорастворимыми красителями с заключительной малосминаемой отделкой с участием поликарбоновых кислот как экологически безопасную. Следует отметить, что согласно стандарту Экотекс-100 с учетом значений pH для готового изделия, применение поликарбоновых кислот может позволить обеспечивать в том числе и выпуск ассортимента текстильных материалов для продукции I класса – «Изделия для детей: текстиль, основные продукты и аксессуары, которые используются в производстве изделий для младенцев и маленьких детей до 2 лет, за исключением кожаной одежды».

ВЫВОДЫ

1. Совмещенная технология крашения прямыми красителями хлопчатобумажной ткани и малосминаемой отделки в присутствии поликарбоновых кислот позволяет повысить окрашиваемость на 70-160%, кроме того, позволяет в ряде случаев повысить устойчивость к смятию на 10-20% и повысить устойчивость материалов к стиркам (до 4-4,5 баллов).
2. При возрастании содержания поликарбоновой кислоты в красильной ванне соответственно увеличивается и ее содержание на ткани, а также в остаточной красильной ванне.
3. Исходя из соотношения кислот, остающихся в остаточной красильной ванне и в промывной воде, можно предположить, что в реакции «сшивки» целлюлозы участвует примерно 30% кислоты, независимо от ее содержания в исходной красильной ванне.
4. Предполагается, что попадание кислот в стоки производства не превышает санитарные нормы их содержания в воде, и поэтому предлагаемая технология является экологически безопасной как для окружающей среды,

так и непосредственно для потребителей текстильных изделий, контактирующих с кожей.

Список литературы:

1. Standard 100 by Oeko-Tex. <http://www.oeko-tex.com> (дата обращения 30.01.18).
2. Разуваев А.В., Новорадовский А.Г. // Текстильная химия. 1997. № 3(12). С. 71.
3. Tuzen M., Onal A., Soylak M. // Bull. Chem. Soc. Ethiop. 2008. V. 22(3). P. 379.
4. The European Biocidal Products Directive (98/8/EC), 1998.
5. ГОСТ Р 50729-95. Материалы текстильные. Предельно допустимые концентрации свободного формальдегида. М.: Издательство стандартов, 1995.
6. Кричевский Г.Е. Химическая технология текстильных материалов. Т. 3. Заключительная отделка текстильных материалов. М.: РосЗИТЛП, 2001.
7. Третьякова А.Е., Сафонов В.В., Ситникова У.В. // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. 2016. № 2(362). С. 132.
8. Разуваев А.В. // Рынок легкой промышленности. 2008. № 59. С. 32.
9. Разуваев А.В. Биоцидные препараты фирмы Санитайзед // Материалы Симпозиума фирмы «КорХимКолор». Ялта. 15-18.10.2008.
10. Разуваев А.В. // Рынок легкой промышленности. 2009. № 64. С. 22.
11. Методы исследования в текстильной химии. Справ. под ред. Кричевского Г.Е. М.: Легпромбытиздат, 1993.
12. Кобляков А.И., Кукин Г.Н., Соловьев А.Н. и др. Лабораторный практикум по текстильному материаловедению. М.: Легкая промышленность и бытовое обслуживание, 1986.
13. Гигиенические нормативы. ГН 2.1.5.1315-03. М., 2003.
14. Гигиенические нормативы. ГН 2.1.5.689-98. М., 1998.

SUBSTITUTION OF FORMALDEHYDE CONTAINING REAGENTS WITH ENVIRONMENTALLY SAFE POLYCARBOXYLIC ACIDS IN TEXTILE MANUFACTURING

A. E. Tretyakova and V. V. Safonov

Kosygin Russian State University (Technologies. Design. Art), Moscow, Russia,

*e-mail: bullhund@rambler.ru

Received January 31, 2018

Abstract – The paper addresses the challenge of substituting formaldehyde-containing reagents based on N-alkyloyl melamine/urea derivatives used in manufacturing textile materials, with less toxic polycarboxylic acids. A combined technology of dyeing and final crease-resistant finishing of cotton fabric in the presence of polycarboxylic acids (oxalic acid, citric acid, and ethylenediaminetetraacetic acid) is found to ensure a number of benefits in manufacturing finished products, furthermore, it is safe both for the environment and for consumers. The technology can be also recommended for obtaining textiles directly contacting with the skin.

Keywords: textile materials, dyeing, crease-resistant finish, cotton and linen fabrics, polycarboxylic acids, replacement of formaldehyde-containing reagents.