

УДК 677.023.758

НОВЫЕ ЗАГУЩАЮЩИЕ ПРЕПАРАТЫ НА ОСНОВЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ Na-КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

И.М.Липатова, О.И.Одинцова, В.А.Падохин, О.В.Козлова, Л.И.Макарова

Рассмотрено влияние различных факторов (концентрации полимера, градиента скорости сдвига, температуры) на реологическое поведение растворов Na-карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ) при их механической обработке в активаторе роторно-импульсного типа в условиях действия высокоскоростного сдвига. Показана возможность механокатализируемой химической модификации загусток для печати различными типами красителей. На примере данных по печати активными красителями оценены целесообразность и эффективность применения механохимической модификации загусток из Na-КМЦ с целью улучшения их технологических свойств.

Жидкофазные эфиروцеллюлозные загустители занимают значительное место в текстильной промышленности наряду с синтетическими и крахмальными загустителями. Среди эфиров целлюлозы наиболее широкое применение имеет Na-КМЦ. Однако этот загуститель в немодифицированном виде обладает рядом технологических недостатков и является относительно дорогим в сравнении с крахмалом. В связи с этим предпринимаются попытки химической модификации Na-КМЦ, направленные на улучшение технологических свойств, а также снижение удельного расхода этого загустителя за счет увеличения его загущающей способности [1, 2]. Одним из способов регулирования реологических свойств растворов Na-КМЦ является их механическая обработка в условиях действия высокоскоростного сдвига. Так, в работах [3] показано, что механическая обработка растворов Na-КМЦ в активаторе роторно-импульсного типа позволяет увеличить их динамическую вязкость. В настоящей работе более детально рассмотрено влияние параметров механической обработки в роторно-импульсном активаторе на реологические характеристики растворов Na-КМЦ, а также намечены пути повышения пригодности этого загустителя для печати различными типами красителей за счет механокатализируемой химической модификации низкомолекулярными реагентами.

Na-КМЦ представляет собой полужесткоцепной полимер, образующий с водой гелеобразные растворы со значительной анизотропией частиц. Такие системы отличаются высокой деформируемостью в условиях действия высокоскоростного сдвига. К факторам, определяющим отклик системы на сдвиговые воздействия, относятся: концентрация полимера, его степень полимеризации, градиенты скорости сдвига, время воздействия и температура процесса. В работе использовали Na-КМЦ со степенью полимеризации 400 и степенью замещения 0,75. Время обработки составляло 30 с. Скорость вращения ротора активато-

ра (n) варьировали в пределах 1000-3500 мин⁻¹, что при постоянном зазоре между ротором и статором соответствовало изменению градиента скорости сдвига в диапазоне $(1-6) \cdot 10^4$ с⁻¹.

Реологические характеристики механически обработанных и исходных растворов Na-КМЦ снимали при помощи реовискозиметра «Реотест-2» с рабочим узлом «цилиндр-цилиндр» в условиях механической деформации в диапазоне скоростей сдвига 1,3-1310 с⁻¹, при температуре 303К. Измерения производились после выдерживания обработанных растворов в состоянии покоя в течение 4 часов.

В табл. 1 представлены значения максимальной и минимальной динамической вязкости растворов Na-КМЦ различной концентрации до ($h_{исх.}$) после (h_{λ}) их механической обработки в активаторе.

Как видно из данных таблицы, механическая обработка вызывает значительное увеличение максимальной динамической вязкости ($D_r = 1,3$) и предела текучести (τ_r) для всех исследованных концентраций. Минимальная вязкость при этом изменяется незначительно. Отметим, что степень загущения различна для разных концентраций полимера и достигает максимального значения для растворов с концентрацией Na-КМЦ 4 % масс.

Известно [4], что при действии на системы, образованные анизотропными частицами, сдвиговых деформаций с низкими градиентами скоростей такие частицы могут быть полностью разориентированы, а при действии высокоскоростного сдвига - полностью сориентированы. Представляло интерес изучение влияния скорости сдвига на реологическое поведение растворов Na-КМЦ различной концентрации. На рис. 1 представлены зависимости максимальной динамической вязкости растворов Na-КМЦ с концентрациями 3, 4 и 5 % масс. от скорости вращения ротора активатора. Как видно из рисунка, эффект загущения начинается при некотором критическом

Таблица 1

Влияние механической обработки ($n = 3500 \text{ мин}^{-1}$) на динамическую вязкость и предел текучести растворов Na-КМЦ

| C, % масс. | Динамическая вязкость, Па·с | | | | Предел текучести, Па | | Степень загущения $h_A/h_{исх.}$ |
|------------|-----------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|----------------------|-----------------|----------------------------------|
| | исходная | | после обработки | | исходный | после обработки | |
| | $D_r=1,3 \text{ с}^{-1}$ | $D_r=1310 \text{ с}^{-1}$ | $D_r=1,3 \text{ с}^{-1}$ | $D_r=1310 \text{ с}^{-1}$ | | | |
| 3 | 0,140 | 0,032 | 1,897 | 0,043 | 100 | 240 | 13,5 |
| 4 | 0,759 | 0,064 | 12,903 | 0,081 | 330 | 430 | 17,0 |
| 5 | 1,898 | 0,116 | 25,428 | 0,120 | 480 | 640 | 13,4 |
| 6 | 3,795 | 0,189 | 24,669 | 0,163 | 970 | 1030 | 6,5 |
| 8 | 10,583 | 0,233 | 27,940 | 0,280 | 1100 | 1340 | 2,64 |

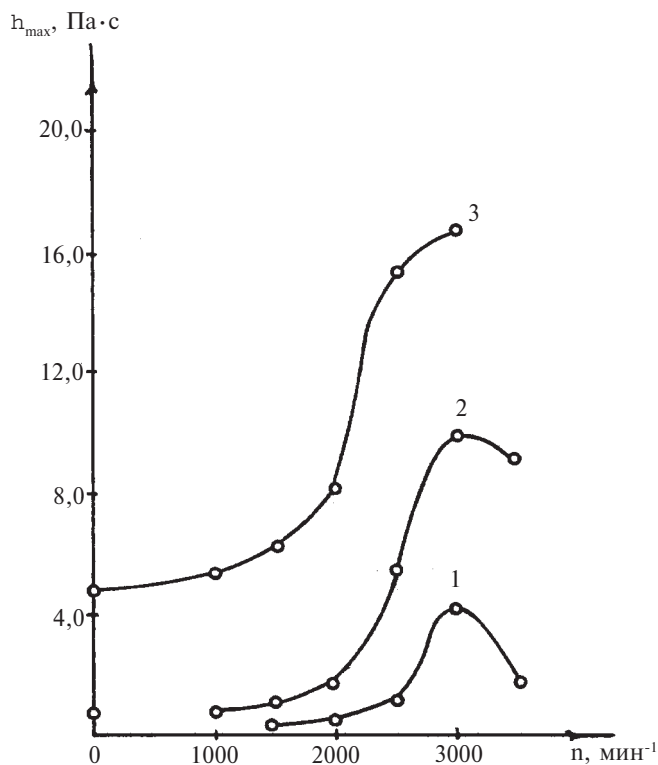


Рис. 1. Влияние скорости вращения ротора активатора на динамическую вязкость растворов Na-КМЦ с концентрацией 1-3 %, 2-4 % и 3-5 % масс.

значении скорости вращения. Характерно, что с увеличением концентрации это критическое значение смещается в область более низких скоростей. Так, для растворов с концентрацией 3 % загущение начинается при $n = 2500 \text{ мин}^{-1}$, для концентрации 4 % - при $n = 2000 \text{ мин}^{-1}$, а для растворов с концентрацией 5 % - при $n = 1500 \text{ мин}^{-1}$. Такая закономерность указывает на деформационно-ориентационную природу загущения растворов Na-КМЦ в сдвиговом поле. Время деформационной релаксации полимеров уменьшается при снижении характеристической вязкости раствора, а следовательно, при данной степени полимеризации - при снижении концентрации полимера в растворе. Таким образом, чтобы зафиксировать частицы в деформированном состоянии, для менее вязких систем требуются более высокие значения градиентов скоростей. Представляет интерес экстремальный ход зависимостей вязкостей от скорости сдвига (рис. 1) для

концентраций 3 и 4 % масс. Максимальное значение вязкости для этих растворов наблюдалось при $n = 3000 \text{ мин}^{-1}$. Дальнейшее увеличение скорости вращения вызывало снижение вязкости, а также увеличение оптической плотности (помутнение растворов). Этот экспериментальный факт также можно объяснить тем, что ориентационно-агрегационные процессы в системе, обусловленные действием сдвига, в критических условиях могут привести к образованию зародышей твердой фазы и в пределе - к высаждению полимера, как это уже было показано нами ранее на примере гибкоцепных полимеров [5]. Для всех других исследованных концентраций (1, 2, 5 и 6 % масс.) такого явления не наблюдалось.

Реологическое поведение гелеобразной системы хорошо характеризуется ходом кривых текучести, представляющих собой зависимости $\lg h = f(\lg t)$. На рис. 2 представлены кривые текучести 4%-ных растворов Na-КМЦ, подвергнутых механической обработке при различных скоростях вращения ротора.

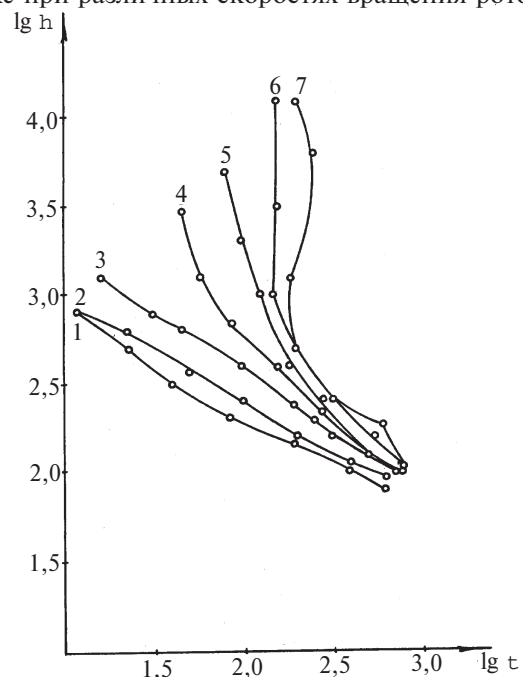


Рис. 2. Кривые текучести 4%-ных водных растворов Na-КМЦ, подвергнутых механической обработке при различных скоростях вращения ротора, n : 0 (1), 1000 (2), 1500 (3), 2000 (4), 2500 (5), 3000 (6), 3500 (7)

Как видно из рисунка, при скоростях вращения, превышающих 2000 мин^{-1} , наблюдается резкое увеличение угла наклона кривых текучести, которые принимают вид, характерный для студнеобразных систем - с резким возрастанием вязкости в области малых напряжений сдвига и отсутствием участка с постоянным максимальным значением вязкости. Такую же картину наблюдали для всех концентраций Na-КМЦ свыше 4 % масс.

Этот факт можно объяснить следующим образом. Характер реологических кривых для водных растворов Na-КМЦ определяется соотношением в растворе молекулярно растворенной части полимера и количества коллоидно-дисперсной фазы. Можно предположить, что действие сдвиговых усилий вызывает разрушение молекулярной сетки зацеплений, ориентацию освобожденных макромолекул и возникновение новых надмолекулярных образований. Обусловленные сдвигом фазовые превращения в системе приводят к изменению количественного соотношения молекулярно растворенной и коллоидно-дисперсной фаз в пользу последней. Возрастание доли коллоидно-дисперсной фазы и усиление взаимодействия между ориентированными частицами обуславливает характерное, почти вертикальное расположение кривых текучести механически загущенных растворов Na-КМЦ. Иными словами, у механически загущенных растворов Na-КМЦ наблюдается более выраженная аномалия вязкости, чем у исходных растворов. Такое реологическое поведение растворов является нежелательным при использовании их в качестве загусток для печатных составов.

Авторами предприняты попытки механохимической модификации загусток из Na-КМЦ. Для этой цели были подобраны специальные химические модификаторы дифильной природы, которые препятствуют плотной упаковке развернутых в потоке цепей Na-КМЦ и снижают тем самым долю коллоидно-дисперсной фазы. При этом система, как видно из рис. 3, становится более пластичной, угол наклона кривой текучести снижается (рис. 3, кривая 3). Модификаторы вводились в холодные растворы Na-КМЦ перед их механической обработкой в количестве 0,1-0,2 %. Есть основания предполагать, что механическая обработка раствора в данном случае ($n = 3500 \text{ мин}^{-1}$) не только обеспечивает хорошее распределение модификатора и высокий уровень гомогенности всей системы, но и катализирует химическое взаимодействие низкомолекулярного модификатора с полимером.

В работе было исследовано влияние температуры в активаторе на реологическое поведение механически обработанных растворов Na-КМЦ. На рис. 4 представлены кривые текучести растворов Na-КМЦ, обработанных при 20, 40 и 60 °С. Как видим, изменение температуры процесса в указанных пределах не вызывает заметного изменения в реологическом поведении обработанных растворов. Этот экспериментальный факт трудно объяснить теоретически. Возможно, это объясняется скомпенсированностью различных эффектов, противоположно влияющих на вероятность протекания ориентационных процессов: повышение температуры ведет к увеличению подвижности макромолекул,

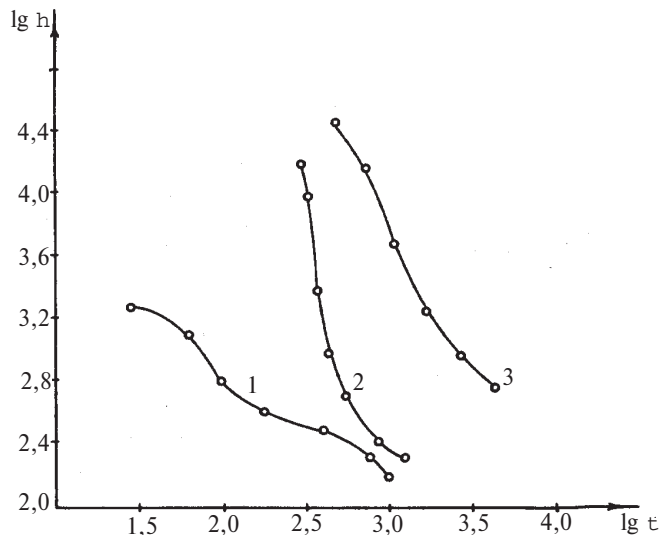


Рис. 3. Кривые текучести 5%-ных водных растворов Na-КМЦ: исходного (1), обработанного в активаторе при $n = 3500$ без модификатора (2) и в присутствии модификатора (3)

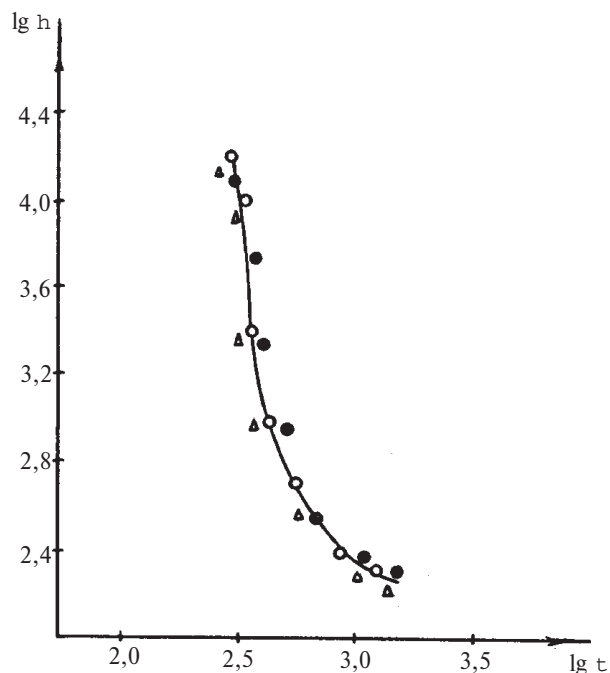


Рис. 4. Зависимости $\lg h = f(\lg t)$ для 4%-ных водных растворов Na-КМЦ, обработанных в активаторе при различных температурах: 22 °С (○), 4 °С (●) и 75 °С (△)

с одной стороны, и к ослаблению фиксирующих водородных связей - с другой. В практическом же отношении экспериментально полученная независимость загущающего эффекта от температуры исключает необходимость осуществлять строгий контроль за температурой обрабатываемой смеси при приготовлении загусток из Na-КМЦ механохимическим способом.

Механохимически модифицированные загустки на основе Na-КМЦ были испытаны в печати хлопчатобумажных тканей активными красителями.

Таблица 2

Влияние природы загустителя и способа его модификации на технические результаты печатания хлопчатобумажных тканей остазином ярко-красным ЗБ-АШ

| Наименование загустки | Способ модификации | Концентрация загустителя, г/л | Интенсивность окраски K/S | Устойчивость окрасок, балл | | | Степень фиксации активного красителя, % |
|--------------------------|----------------------------------|-------------------------------|---------------------------|----------------------------|--------|-----------------|---|
| | | | | к стирке N 2 | к поту | к сухому трению | |
| Крахмально-метасиликатн. | термохимический | 70 | 17,0 | 4/4/4 | 4/4/4 | 5 | 82,5 |
| Na-КМЦ | немодифицированная | 80 | 16,2 | 4/4/4 | 4/4/4 | 5 | 68,0 |
| Na-КМЦ | механохимически модифицированная | 40 | 22,8 | 5/5/5 | 5/4/5 | 5 | 92,0 |

В табл. 2 для сравнения приведены технические результаты печатания хлопчатобумажных тканей остазином ярко-красным ЗБ-АШ с использованием для приготовления печатных красок различных загусток. Применение крахмально-метасиликатной и немодифицированной Na-КМЦ загусток не позволяет достичь высокой степени фиксации активного красителя и, соответственно, ярких, насыщенных окрасок текстильных материалов. Это связано со способностью этих загустителей вступать в химическое взаимодействие с активными красителями. В случае механохимически модифицированной Na-КМЦ взаимодействие с красителем снижается за счет экранирующего действия углеводородного радикала химического модификатора. Кроме того, за счет увеличения загущающей способности на ткань наносится в

2 раза меньше загустителя, и, следовательно, меньшее количество красителя смывается при промывке.

Таким образом, как видно из данных таблицы, замена традиционных загустителей на механохимически модифицированную Na-КМЦ приводит к значительному увеличению степени фиксации красителя, повышению интенсивности цвета, снижению жесткости напечатанного материала и улучшению прочностных показателей узорчатых расцветок текстильных материалов.

На основании проведенных исследований можно рекомендовать разработанные нами механохимически модифицированные загустки из Na-КМЦ для промышленного использования в процессах печатания текстильных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ларина Э.М., Измайлов П.А., Петропавловский Г.А. Получение и изучение производных карбоксиметилцеллюлозы // Химия древесины, 1985, N 5, с. 13-18.
2. Алексеева О.В., Рожкова О.В., Крестов Г.А. Особенности реологических свойств и фазового состояния многокомпонентных жидкофазных систем на основе простых эфиров целлюлозы // Текстильная химия, 1993, N 2(4), с. 31-36.
3. Ярынина Т.В., Батунова Н.А., Кокина Н.Р., Гандурин Л.И. Интенсифицированный способ печатания хлопколавсановых тканей / Сб. «Прогресс техники и технологии отделочного производства», Иваново, 1992, с. 69-74.
4. Бресткин Ю.В., Дьяконова Н.Е. и др. Поведение макромолекул полужесткоцепных полимеров в продольном гидродинамическом поле // Высокомолекул. соед. А., 1992, 34, N 5, с. 15-23.
5. Липатова И.М., Юсова А.А., Морыганов А.П. Влияние интенсивных сдвиговых воздействий на состояние водных растворов полимеров // Тез. докл. Межд. конф. «Проблемы сольватации и комплексообразования...», Иваново, 1995, с. 39.

*Институт химии неводных растворов РАН,
г. Иваново*

Получено 3.04.97 г.