

Utjecaj mercerizacije na umrežavanje celuloze 1,2,3,4 butantetrakarboksilnom kiselinom (BTCA)

Mr.sc. Olivera Šauperl, dipl.ing.

Doc.dr.sc. Karin Stana-Kleinschek, dipl.ing.

Doc.dr.sc. Bojana Vončina, dipl.ing.

Dr.sc. Majda Sfiligoj-Smole, dipl.ing.

Božidar Etlinger, dipl.ing.*

Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo, Inštitut za tekstilno kemijo, ekologijo in koloristiko, Maribor, Slovenija

*Institut Ruđer Bošković, Zagreb, Hrvatska

Prispjelo 20.05.2002.

UDK 677.016.673.42:677.047.6

Izvorni znanstveni rad

Kako većina do sada upotrebljavanih spojeva za umrežavanje celuloze sadržava formaldehid, sve se češće zamjenjuju spojevima bez formaldehida. Među njima su najznačajnije polikarboksilne kiseline od kojih je najvažnija 1,2,3,4 butantetrakarboksilna kiselina (BTCA). U radu je ispitivan utjecaj mercerizacije na umrežavanje celuloze, koja zbog promjene fine strukture povećava apsorpcijska svojstva celuloznih materijala. Cilj istraživanja bio je FTIR-om utvrditi dali mercerizacija znatno utječe na poboljšanje efekta umrežavanja. U ispitivanjima su upotrijebljeni BTCA spoj i spoj na bazi modificirane DMDHEU siromašne formaldehidom. Budući da kod umrežavanja celuloze (pamuka) prekidna sila znatno opada, proučavano je i u kojem se opsegu nakon umrežavanja različito predobrađenih pamučnih tkanina BTCA-om i formaldehidom siromašnim sredstvom mijenjaju prekidna sila i istežanje te kut skoka u suhom.

1. Uvod

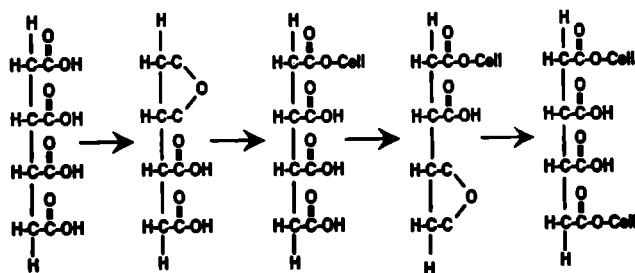
Pod pojmom umrežavanje celuloze podrazumijevaju se načini i postupci kojima se želi na obrađenom materijalu postići optimalne uporabne vrijednosti. Spojevi za umrežavanje reagiraju s hidroksilnim skupinama celuloze tako da stvaraju mrežnu strukturu. Tom obradom tekstil dobiva neka specifična svojstva, npr. otpornost na gužvanje, stabilnost dimenzija u upotrebi i pranju, itd. Efikasnost postupka umrežavanja ovisi o kombinaciji sredstva za umrežavanje i katalizatora, njihovoj koncentraciji te temperaturi i vremenu sušenja, odnosno kondenzaciji. Procesom umrežavanja celuloze pamuka mijenja se struktura vlakana, a uz to poboljšanje određenih svojstava tkanine postoji opasnost da se oslabe neka druga željena svojstva koja ima neobra-

đen celulozni materijal. Prije svega nije poželjno značajno smanjenje prekidne sile i pogoršanje optičke i apsorptivnosti obrađenih vlakana [1]. Obrada sa spojevima koji bi mogli prouzročiti požućenje bijelog materijala, odn. promjenu obojenja obojadisanih materijala, ili pak oslobađati formaldehid, je nepovoljna. Kako većina do sada upotrebljavanih spojeva za umrežavanje celuloze ipak sadrži formaldehid, ti se spojevi sve češće zamjenjuju tzv. spojevima bez formaldehida. Na tržištu se već nekoliko godina pojavljuju spojevi primjereni za zamjenu spojeva na bazi formaldehida, odn. onih koji oslobađaju formaldehid tijekom obrade među kojima su najvažniji dimetil glioksallurea (DMGU) i polikarboksilne kiseline [2-5].

Najznačajnija od polikarboksilnih kiselina je 1,2,3,4 butantetrakar-

boksilna kiselina (BTCA), koja je efikasna u kombinaciji sa solima slabih kiselina, između kojih je najefikasniji Na-hipofosfit (NaH_2PO_2). Najveći nedostatak BTCA je njena visoka cijena. Troškove obrade BTCA-om moguće je smanjiti zamjenom dijela kiseline određenom količinom druge polikarboksilne kiseline. U tom su smislu posebno prikladne: limunska, propantrikarboksilna i maleinska kiselina [6,7]. Takvo kombiniranje sredstava za umrežavanje daje relativno dobre rezultate, iako u kombinaciji BTCA s limunskom kiselinom dolazi do požućenja obrađenog materijala, što je sa stanovišta potrošača neprihvatljivo [8].

Mehanizam umrežavanja hidroksilnih skupina celuloze BTCA-om se po Yangu pod određenim uvjetima odvija u više stupnjeva. Prvi stupanj reakcije je nastanak ciklič-



Sl.1 Mehanizam umrežavanja hidroksilnih skupina celuloze sa BTCA-om

kog anhidrida, koji se kovalentno veže s hidroksilnim skupinama celuloze. Na sličan način, iz dvije preostale karboksilne skupine nastaje drugi anhidrid koji ponovno reagira s hidroksilnim skupinama celuloze. Kada se između spoja za umrežavanje (BTCA) i celuloze stvori esterska veza, reakcija prestaje, sl.1 [9,10].

Ipak još uvijek nije jasno koliki dio hidroksilnih skupina celuloze pamuka realno reagira sa spojem za umrežavanje odnosno u kojoj mjeri spoj za umrežavanje reagira sam sa sobom.

U ispitivanju je praćen utjecaj mercerizacije koja mijenja finu strukturu celuloze (celuloza I prelazi u celulozu II) te mijenja apsorpcijska svojstva celuloznih materijala. Također se smanjuje udio kristalnog i povećava udio amorfni područja u vlaknima te se povećava pristupačnost reaktivnih hidroksilnih skupina celuloze na kojima se djelovanjem različitih reaktanata odvijaju reakcije esterifikacije, odn. eterifikacije. Cilj istraživanja bio je odrediti utjecaj veće reaktivnosti merceriziranih pamučnih tkanina na stupanj umrežavanja sa BTCA kao i spojem siromašnim formaldehidom na bazi modificirane DMDHEU (dimetildihidroksietilenurea) kod kojih se umrežavanje odvija po različitim mehanizmima. Uz mehanizam umrežavanja željelo se odrediti i korelaciju između veće pristupačnosti hidroksilnih skupina celuloze i efekta umrežavanja mjerenjem kuta skoka u suhom i smanjenja prekidne sile. Stupanj mercerizacije, odnosno povećanje reaktivnosti pamučnih tkanina, određivan je

metodom po Knechtu kojom se apsorpcijska

sposobnost celuloznih materijala određuje u skladu s apsorpcijom supstantivnih bojila [11]. Efekt umrežavanja različito predobrađenih pamučnih tkanina ocijenjen je metodom FT-IR, a kut skoka u suhom po DIN 53 890.

Budući da kod pamuka umrežavanjem sa spojevima dolazi do smanjenja prekidne sile, istraživano je u kojoj mjeri se prekidna sila i istezanje mijenjaju umrežavanjem različito predobrađenih pamučnih tkanina BTCA-om i modificiranim DMDHEU [12-14].

2. Eksperimentalni dio

2.1. Podaci o tkanini

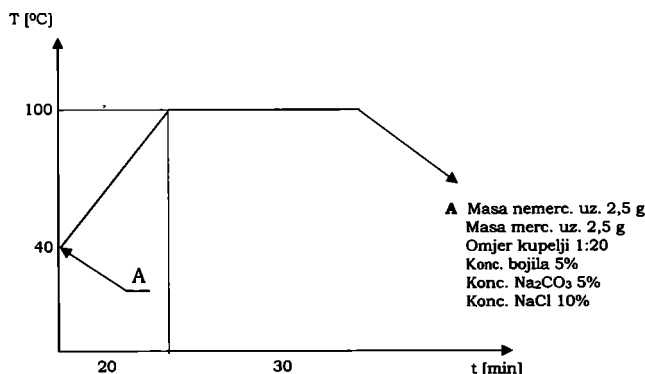
Ispitivanja su provedena na tkanini od 100% pamuka izrađenoj u tvrtki MTT Tekstil d.o.o. Maribor, površinske mase 167 g/m², otkane u 3-veznom osnovnom keperu, gustoće po osnovi 47 niti/cm i po po potki 24 niti/cm.

Nemercerizirana tkanina (A) predobrađena je sljedećim redoslijedom: smuđenje, iskuhavanje, kemijsko bijeljenje.

Isti uzorak tkanine je merceriziran (B). Predobrada je izvedena sljedećim redoslijedom: smuđenje, iskuhavanje, merceriziranje, kemijsko bijeljenje. Mercerizacija je izvedena u tvrtki MTT u skladu s njenom tehnološkom recepturom.

2.2. Ocjenjivanje stupnja mercerizacije metodom po Knechtu

Metodom po Knechtu prati se ap-



Sl.2 Sastav kupelji i uvjeti bojadisanja supstantivnim bojilom Tobazol Scharlach 4BS

sorpcija supstantivnih bojila na alkalno obrađena (mercerizirana) vlakna [11]. Nemercerizirani i mercerizirani uzorci su bojadisani u otopini supstantivnog bojila Tobazol Scharlach 4BS (Cinkarna Celje). Sastav kupelji i uvjeti bojadisanja prikazani su na sl.2.

Bojadisanim uzorcima su zatim spektrofotometrom tipa Datacolor SF 600 izmjerene remisije i razlike u boji (ΔE^*) između nemerceriziranog i merceriziranog pamučnog uzorka u CIELAB sustavu.

2.3. Umrežavanje tkanine

Nemercerizirani i mercerizirani uzorci tkanina (A i B) umrežavani su BTCA-om i modificiranim DMDHEU.

2.3.1. Postupak umrežavanja

Uzorci su umrežavani postupkom suhog umrežavanja. Taj postupak obuhvaća impregnaciju, sušenje i kondenzaciju. Sastav impregnacijske kupelji za umrežavanje pamučnih tkanina prikazan je u tab.1 i 2.

Tab.1 Sastav impregnacijske kupelji i uvjeti rada za umrežavanje s BTCA-om

BTCA* [%]	7
Katalizator (NaH ₂ PO ₄ · H ₂ O*) [%]	7
pH	2,2
Efekt cijedenja [%]	100
Temperatura sušenja [°C]	100
Vrijeme sušenja [min.]	10
Temperatura umrežavanja [°C]	170
Vrijeme umrežavanja [min.]	3

*Proizvođač Fluka

Tab.2 Sastav impregnacijske kupelji i uvjeti rada za umrežavanje sredstvom na bazi modificirane DMDHEU

Modificirana DMDHEU** [g/l]	60
Katalizator ** [g/l]	15
pH (vodena otopina Na ₂ CO ₃)	4,5
Efekt cijedenja [%]	100
Temperatura sušenja [°C]	100
Vrijeme sušenja [min.]	10
Temperatura umrežavanja [°C]	170
Vrijeme umrežavanja [sek]	30

**Proizvođač Bezema

Ostali uobičajeni dodaci (npr. omekšivač) nisu dodavani u impregnacijsku kupelj. Nakon završenog postupka umrežavanja uzorci su isprani destiliranom vodom.

2.4. FTIR

Spektrometrijska mjerenja FTIR (Fourier Transform Infra Red) su izvedena na aparatu Perkin Elmer 1600 u obliku tableta KBr uz uvjete mjerenja: rezolucija 4, scan 16.

2.5. Određivanje kuta skoka u suhom prema standardu DIN 53 890

Metoda se temelji na mjerenju kutova oporavka tkanina koje su prije toga određeno vrijeme uz primjereno opterećenje presavijene. Kutovi oporavka u suhom mjereni su u smjeru osnove i potke 5 i 60 minuta nakon rasterećenja uzoraka i zatim je izračunat prosječni kut oporavka u suhom, jednadžba (1). Kut skoka, koji je mjera sposobnosti oporavka tkanine, izračunat je prema jednadžbi (2).

$$\alpha = \frac{\alpha_0 + \alpha_v}{2} \quad (1)$$

Gdje je α_0 prosječni kut oporavka u suhom u smjeru osnove, a α_v prosječni kut oporavka u suhom u smjeru potke.

$$\log \alpha_0 = \log \alpha_{60} - 3,5 \log \frac{\alpha_{60}}{\alpha_5} \quad (2)$$

Gdje je α_0 kut skoka u suhom, α_{60} prosječni kut oporavka u suhom 60 minuta nakon rasterećenja, α_5 prosječni kut oporavka u suhom 5 minuta nakon rasterećenja.

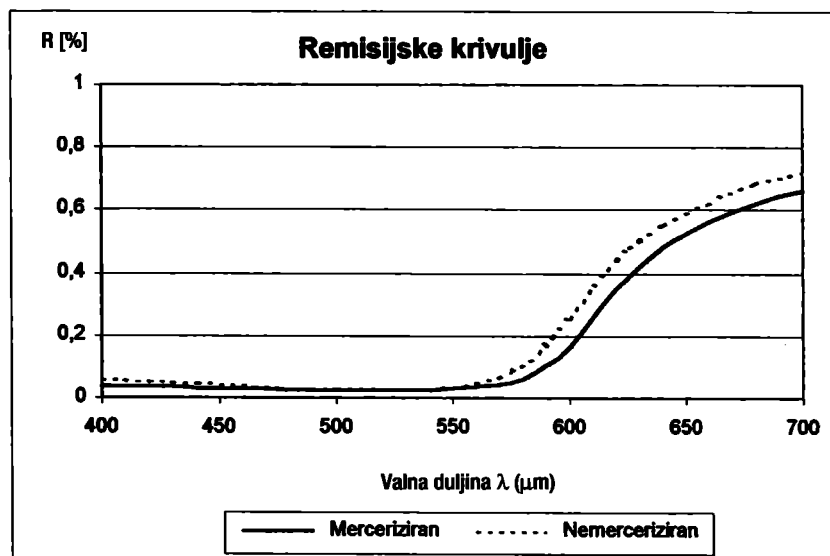
2.6. Određivanje prekidne sile i prekidnog istežanja prema standardu DIN 53 857

Prekidna sila i prekidno istežanje mjereni su na dinamometru tipa Statigraph M.

3. Rezultati i diskusija

Iz remisijskih vrijednosti obojadanog nemerцерiziranog i merceriziranog pamuka, sl.3, i izračunate razlike u boji (ΔE^*) koja je čak 6,047, vidljiva je znatno veća apsorptivnost merceriziranih pamučnih vlakana.

1 uključuje karbonilnu skupinu estera kao posljedicu tog umrežavanja i karbonilnu skupinu CO-OH, koja je u BTCA ostala nakon reakcije. Zbog toga intenzitet vrpce kod tog valnog broja ne predstavlja realni stupanj umrežavanja. Obradom uzoraka u otopini NaOH koncentracije 0,1 mol/l, slobodne COOH skupine BTCA dovode se u oblik karboksilatnog iona koji ima intenzitet vrpce kod valnog broja 1576 cm⁻¹. Izračunati omjer intenziteta vrpce estera (1725 cm⁻¹) i karboksilatnog iona (1576 cm⁻¹) pred-



Sl.3 Remisijske krivulje nemerцерiziranog i merceriziranog pamuka bojadisanog supstantivnim bojilom Tobazol Scharlach 4BS

Efekt umrežavanja ispitivan je FTIR-om na taj način da je koncentracija BTCA postepeno povećavana. Kao katalizator upotrijebljen je natrijev fosfat I. Umrežavanje je provedeno u skladu s uvjetima navedenim u tab.1, a koncentracija BTCA i katalizatora mijenjana je za po 2% u rasponu od 1 do 7% (1, 3, 5 i 7%).

Kada se celuloza pamuka u propisanim uvjetima umreži BTCA-om i natrijev fosfatom I kao katalizatorom u nju se uvode tri vrste karbonilnih skupina: ester (a), karboksilna kiselina (b) i karboksilatni anion (c) [2].

Nakon umrežavanja celuloze pamuka BTCA-om, remisijska vrpca kod valnog broja 1725 cm-

stavlja realni stupanj esterifikacije gdje veći omjer odražava i bolji efekt umrežavanja.

U tab.3 i 4 prikazane su vrijednosti intenziteta vrpca kod valnih brojeva 1725 cm⁻¹ i 1576 cm⁻¹ kao i omjeri intenziteta vrpca tih valnih brojeva za mercerizirane i nemerцерizirane uzorke umrežene koncentracijama 1, 3, 5 i 7% BTCA. Mjerenjem FTIR određen je valni broj 1313 cm⁻¹ koji odgovara vibriranju nekih ugljikovodikovih skupina u molekuli celuloze.

Iz rezultata je vidljivo da se kod merceriziranog i nemerцерiziranog uzorka omjer intenziteta vrpce estera (1725 cm⁻¹) i karboksilatnog iona (1576 cm⁻¹) povećava-

Tab.3 Intenzitet vrpce kod valnih brojeva 1725 cm⁻¹ i 1576 cm⁻¹ i omjer njihovog intenziteta kod merceriziranih pamučnih uzoraka umreženih koncentracijom 1, 3, 5 i 7% BTCA

Koncentracija BTCA	Mercerizirani pamuk			
	1%	3%	5%	7%
Intenzitet vrpce kod 1725 cm ⁻¹	0,23	0,26	0,27	0,31
Intenzitet vrpce kod 1576 cm ⁻¹	0,25	0,23	0,20	0,27
Omjer 1725 cm ⁻¹ /1576 cm ⁻¹	0,92	1,13	1,35	1,55

Tab.4 Intenzitet vrpce kod valnih brojeva 1725 cm⁻¹ i 1576 cm⁻¹ i omjer njihovih intenziteta vrpca kod nemerceriziranih pamučnih uzoraka umreženih koncentracijom 1, 3, 5 i 7% BTCA

Koncentracija BTCA	Nemercerizirani pamuk			
	1%	3%	5%	7%
Intenzitet vrpce kod 1725 cm ⁻¹	0,19	0,26	0,27	0,27
Intenzitet vrpce kod 1576 cm ⁻¹	0,19	0,23	0,20	0,20
Omjer 1725 cm ⁻¹ /1576 cm ⁻¹	1,00	1,13	1,35	1,35

va s povećavanjem koncentracije BTCA. To znači da povećanje koncentracije sredstva za umrežavanje (BTCA) poboljšava efekt umrežavanja. Opseg esterifikacije kod koncentracija 1, 3 i 5% BTCA je jednak bez obzira na to da li su u procesu umrežavanja upotrijebljeni mercerizirani ili nemercerizirani uzorci. Kod nemerceriziranih uzoraka omjer intenziteta vrpca estera (1725 cm⁻¹) i karboksilatnog iona (1576 cm⁻¹) povećava se do koncentracije 5% BTCA, dok je kod 7% BTCA ostao na istoj razini. Omjer intenziteta vrpca estera (1725 cm⁻¹) i karboksilatnog iona (1576 cm⁻¹) kod koncentracije 7% BTCA značajno je veći kod merceriziranog uzorka i iznosi 1,55 (kod nemerceriziranog uzorka je 1,35). Očito je da mercerizacija još dodatno poboljšava stupanj esterifikacije celuloze pamuka BTCA-om. Posljedica mercerizacije, koja utječe na smanjenje kristaličnih i povećanje amorfni područja, je veća pristupačnost hidroksilnih skupina celuloze na kojima se odvija reakcija esterifikacije, zbog čega su rezultati umrežavanja na merceriziranim uzorcima kod najveće (7%) koncentracije BTCA najbolji. Omjer intenziteta vrpce estera (1725 cm⁻¹) i karboksilatnog iona (1576 cm⁻¹) nemerceriziranih uzoraka u usporedbi s merceriziranim manji je za 0,20.

Na osnovi rezultata dobivenih FTIR-om, usporedbe kuta skoka i prekidne sile i istežanja za mercerizirani i nemercerizirani uzorak izvedene su samo za koncentraciju 7% BTCA, budući da je efekt umrežavanja kod te relativno visoke koncentracije BTCA bio najbolji. Rezultati umrežavanja dobiveni kod te koncentracije BTCA (kut skoka, prekidna sila i istežanje) na merceriziranim i nemerceriziranim uzorcima uspoređeni su s rezultatima umrežavanja s DMDHE-om provedenom po komercijalnoj recepturi.

Rezultati prosječnih kutova skoka u suhom prikazani su u tab.5.

Tab.5 Prosječni kutovi skoka u suhom (α_0) različito predobrađenih i različito umreženih tkanina

	Br. mjerenja	Prosječni kut skoka u suhom (α_0)	Std. dev.*	Koef. var. (%) **
Način umrežavanja nemercerizirane tkanine A				
1. neumrežena	10	36	2,5	7
2. BTCA	10	82	5,14	6
3. Modif. DMDHEU	10	68	5,69	8
Način umrežavanja mercerizirane tkanine B				
1. neumrežena	10	25	2,37	9
2. BTCA	10	75	4,58	6
3. Modif. DMDHEU	10	41	4,77	11

* Standardna devijacija, koja je mjera za rasipanje izmjerenih vrijednosti, dobivena je jednačom: $s = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}$

** Koef. var = std. dev./prosječni kut oporavka u suhom x100 (%)

Budući da je veličina molekule BTCA približno jednaka veličini molekule DMDHEU [16] moglo se pretpostaviti da će i kutovi skoka obrađenih tkanina biti vrlo slični. Na osnovu izračunatih prosječnih kutova skoka u suhom utvrdilo se da su u svim ispitivanim primjerima daleko najbolji kutovi skoka tkanine postignuti umrežavanjem BTCA-om. Prosječni kutovi skoka uzoraka umreženih modificiranom DMDHEU su $\alpha_0=68^\circ$ odnosno 41° . Mehanizam umrežavanja modificiranom DMDHEU je potpuno različit od umrežavanja BTCA-om (eteriranje odnosno esteriranje). Neumreženi, neobrađeni uzorci imaju u usporedbi s umreženim s modificiranom DMDHEU i BTCA prosječni kut skoka u suhom manji za 2 do 3 puta.

Usporedba prosječnih kutova skoka u suhom različito predobrađenih tkanina kod istog umreživača, ponovno pokazuje da su najbolji efekti umrežavanja postignuti BTCA-om. Budući da je mercerizirani pamuk znatno reaktivniji od nemerceriziranog, što je potvrđeno i metodom po Knechtu, te budući da ima i do 70% veću sposobnost vezanja molekula veličine BTCA [14-17] očekivana je veća razlika u vrijednostima kutova

skoka u suhom nemerceriziranog i merceriziranog uzorka. Iz dobivenih rezultata dobivena je razlika od 7° što se može pripisati i eksperimentalnoj pogrešci. Očito je dakle da kod relativno visoke koncentracije BTCA (7%) povećana reakcijska sposobnost celuloze nema znatan utjecaj na poboljšanje kutova skoka u suhom, iako rezultati FTIR pokazuju da je kod te relativno visoke koncentracije BTCA stupanj esterifikacije najbolji. Paralelno je ispitana razlika u kutovima skoka u suhom nemercerizirane i mercerizirane tkanine umrežene modificiranom DMDHEU, te je dobivena razlika kutova od 27° što je znatno više nego u slučaju umrežavanja sa BTCA ($\Delta\alpha_0=7^\circ$). Prosječni kut skoka u suhom na uzorcima umreženim s modificiranom DMDHEU na nemerceriziranoj tkanini bio je 27° veći od istih na merceriziranoj tkanini. Budući se mercerizacijom smanjuje stupanj kristalnosti vlakana, a povećava

Tab.6 Prosječne vrijednosti prekidne sile i prekidnog istezanja u smjeru osnove različito predobrađenih i različito umreženih uzoraka tkanine

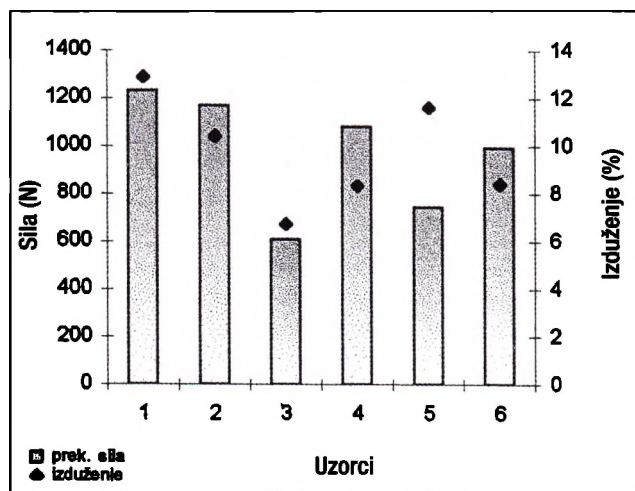
Uzorci	Br. mjerenja	Prosje. prekidna sila (N)	Std. dev.*	Koef. var.** (%) d
1 Neumrežena tkanina A	5	1234,57	50,75	4
2 Neumrežena tkanina B	5	1170,50	12,91	1
3 Tkanina A umrežena BTCA-om	5	609,86	37,57	6
4 Tkanina B umrežena BTCA-om	5	1080,76	67,14	6
5 Tkanina A umr. modif. DMDHEU	5	741,50	62,52	8
6 Tkanina B umr. modif. DMDHEU	5	991,30	138,43	13

Vrsta tkanine	Br. mjerenja	Prosje. prekidna sila (N)	Std. dev.*	Koef. var.** (%) d
1 Neumrežena tkanina A	5	12,92	1,22	9
2 Neumrežena tkanina B	5	10,44	0,16	1,5
3 Tkanina A umrežena BTCA-om	5	6,70	1,40	20
4 Tkanina B umrežena BTCA-om	5	8,35	0,69	8
5 Tkanina A umr. modif. DMDHEU	5	11,59	2,03	17,5
6 Tkanina B umr. modif. DMDHEU	5	8,38	2,20	26

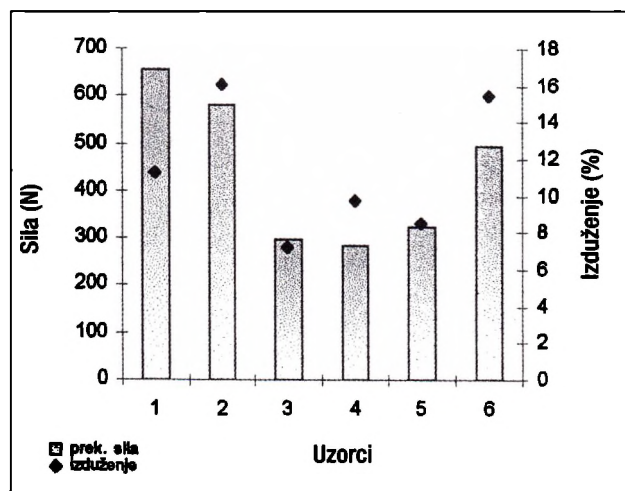
* Standardna devijacija, koja je mjera za rasipanje izmjerenih vrijednosti, dobivena je

$$\text{jednadžbom: } s = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N |x_i - \bar{x}|^2}$$

** Koef. var = std. dev./prosječni kut oporavka u suhom x100 (%)



Sl.4. Grafički prikaz prekidne sile i istezanja u smjeru osnove



Sl.5 Grafički prikaz prekidne sile i istezanja u smjeru potke

broj pora i poboljšava pristupačnost hidroksilnih skupina celuloze [16], moglo se očekivati da će i umrežavanjem s DMDHEU kutovi skoka mercerizirane tkanine biti veći od onih nemercerizirane tkanine. Međutim, eksperimentalni podaci pokazuju drugačiji trend. Jedno od mogućih objašnjenja je povećana apsorptivnost merceriziranog pamuka što dovodi do apsorpcije velike koncentracije

DMDHEU pri čemu dolazi u većoj mjeri do samopovezivanja DMDHEU, a ne umrežavanja s hidroksilnim skupinama celuloze. Vrijednosti prosječnih vrijednosti prekidne sile i prekidnog istezanja različito predobrađenih i različito umreženih tkanina u smjeru osnove i potke prikazani su u tab.6 i 7 te grafički na sl.4 i 5. Najveće prekidne sile i istezanja u smjeru osnove tkanine ima ne-

obrađeni uzorak A (prekidna sila 1234,57 N i prekidno istezanje 12,92%) te slijedi neobrađeni uzorak B (prekidna sila 1170,51 N i prekidno istezanje 10,44%). Izrazito smanjenje prekidne sile vidljivo je kod svih nemerceriziranih uzoraka što je i očekivano budući da je poznato da mercerizirani materijali zbog većeg broja intermolekularnih veza u amorfnom dijelu vlakna mogu imati i do 20% ve-

Tab.7 Prosječne vrijednosti prekidne sile i prekidnog istezanja u smjeru potke različito predobrađenih i različito umreženih uzoraka tkanine

Uzorci	Br. mjerenja	Pros. prekidna sila (N)	Std. dev.*	Koef. var.** (%) d
1 Neumrežena tkanina A	5	656,15	28,83	4
2 Neumrežena tkanina B	5	581,93	22,42	4
3 Tkanina A umrežena BTCA-om	5	296,92	53,16	17
4 Tkanina B umrežena BTCA-om	5	285,20	25,90	9
5 Tkanina A umr. modif. DMDHEU	5	323,45	21,16	6
6 Tkanina B umr. modif. DMDHEU	5	492,82	45,98	9

Vrsta tkanine	Br. mjerenja	Pros. prekidna sila (N)	Std. dev.*	Koef. var.** (%) d
1 Neumrežena tkanina A	5	11,23	1,93	17
2 Neumrežena tkanina B	5	16,06	0,62	4
3 Tkanina A umrežena BTCA-om	5	7,23	1,89	26
4 Tkanina B umrežena BTCA-om	5	9,75	2,97	30
5 Tkanina A umr. modif. DMDHEU	5	8,56	1,87	21
6 Tkanina B umr. modif. DMDHEU	5	15,47	0,79	5

* Standardna devijacija, koja je mjera za rasipanje izmjerenih vrijednosti, dobivena je

$$\text{jednadžbom: } s = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}$$

** Koef. var = std. dev./prosječni kut oporavka u suhom x100 (%)

ću prekidnu silu. Ova pojava je jako izražena u slučaju umrežavanja s BTCA-om. Umreženi uzorci mercerizirane tkanine u smjeru osnove pokazuju iznenađujuće male razlike u usporedbi s neumreženim tkaninama (89,74 N). Ispitivanjem razlika prekidnih istezanja merceriziranih i nemerceriziranih uzoraka dobiveni su slični rezultati kao i kod prekidnih sila, a najmanja su kod umrežavanja s BTCA (2,09%). Slične vrijednosti razlika prekidnih istezanja merceriziranih i nemerceriziranih uzoraka u smjeru osnove imaju i uzorci tkanine umreženi DMDHEU (2,06%).

Iz vrijednosti prekidne sile i prekidnog istezanja u smjeru potke utvrđeno je da su one, također, najniže kod uzoraka umreženih BTCA. Prekidna sila tkanine A umrežene BTCA-om iznosi 296,92 N, a tkanine B 285,20 N. Nešto veće vrijednosti 327,05 N i 492,82 N imaju tkanine A i B obrađene DMDHEU. Vrijednosti prekidnog istezanja u smjeru potke ponovno su najniže kod tkanine

obrađene BTCA-om, a kod uzoraka obrađenih DMDHEU-om razlike su u usporedbi s neobrađenim tkaninama znatno manje.

Smanjenje prekidne sile karakterizira svaku obradu sredstvima za umrežavanje. Slučajna raspodjela umreživača u vlaknima i njihova povezanost utječe na nejednakomjernu raspoređenost napetosti u vlaknima što utječe i na čvrstoću vlakana [15]. Zbog toga nije iznenađujuće da su prekidne sile umreženih uzoraka relativno niske. Osim toga treba napomenuti da se umrežavanje BTCA-om odvija u relativno jako kiselom mediju (pH 2,2) te dolazi i do kiselinskog oštećenja pamuka što dodatno smanjuje čvrstoću vlakana. Iz rezultata je vidljivo smanjenje čvrstoće tkanina umreženih BTCA-om posebno izraženo mjerenjem prekidne sile u smjeru potke, dok je prekidna sila u smjeru osnove iznenađujuće dobra.

Ponovno je jako zanimljiva usporedba utjecaja različito predobrađenih tkanina na dobivene vrijed-

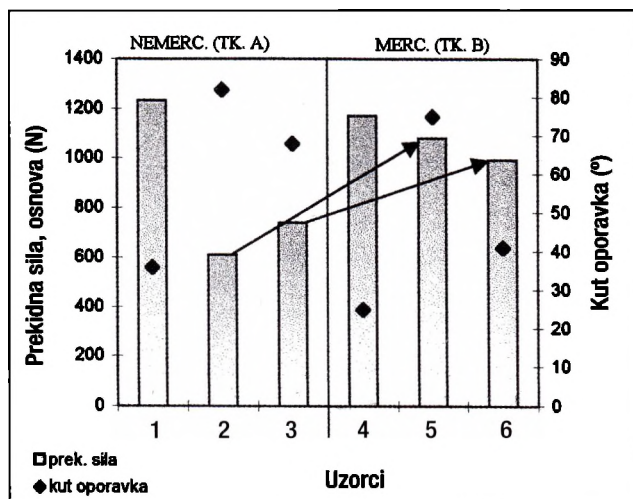
nosti (kod istih postupaka umrežavanja). Iz rezultata prikazanih u tab.4 i 5 vidljiva je mala razlika prekidne sile neumreženih tkanina, nemercerizirane A i mercerizirane B. U smjeru osnove razlika je 64 N a veća je kod tkanine A (1234,57 N). Slična je razlika (74 N) između neumreženih tkanina A i B u smjeru potke (A - 656,15 N, B - 581,93 N).

Povećana reaktivnost celuloze ima utjecaj na prekidnu silu različit nego na kutove skoka. Usporedba razlike nemercerizirane i mercerizirane tkanine pokazuje da je postupak mercerizacije relativno jako poboljšao prekidnu silu umreženih tkanina u smjeru osnove [17]. Razlika prekidne sile nemercerizirane i mercerizirane tkanine u smjeru osnove najveća je kod tkanina A i B umreženih BTCA-om i iznosi čak 471 N, dok u smjeru potke te razlike gotovo nema, a prekidna sila je razmjerno mala.

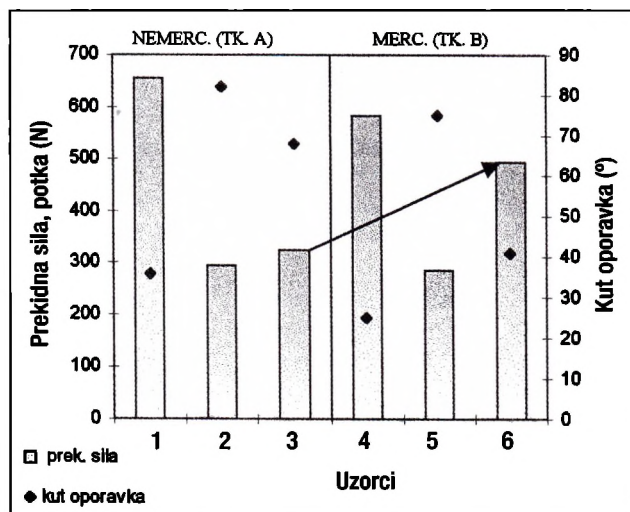
Usporedbom prekidnog istezanja nemercerizirane i mercerizirane tkanine vidljivo je da u smjeru osnove ne dolazi do povećanja prekidnog istezanja mercerizacijom tkanine, dok u smjeru potke obrnuto; mercerizirana tkanina ima veća prekidna istezanja od nemercerizirane.

Mercerizacija je u usporedbi s nemerceriziranim tkaninama u smjeru osnove povoljno utjecala na umreženje BTCA-om, poboljšala prekidnu silu i nije utjecala na drastično smanjenje prosječnoga kuta oporavka u suhom, sl.6.

Značajan utjecaj na efekte mercerizacije ima jednoliko istezanje tkanine tijekom obrade, koja može utjecati na više ili manje jednoliku raspodjelu umreživača u jednom ili drugom smjeru tkanine [1]. Posljedica nejednolike raspodjele umreživača može biti i nejednolika raspodjela napetosti u vlaknima. To je u slučaju umrežavanja BTCA-om [12,13] utjecalo na smanjenje prekidne sile u smjeru potke, sl.7. U slučaju umrežavanja modificiranom DMDHEU mercerizacija se poka-



SI.6 Utjecaj mercerizacije na prekidnu silu u smjeru osnove i na kutove skoka u suhom



SI.7 Utjecaj mercerizacije na prekidnu silu u smjeru potke i na kutove skoka u suhom

zala kao dobra, jer su prekidne sile u usporedbi s nemerцерiziranom narasle otprilike za 170 N.

Na osnovi rezultata mjerenja prekidne sile ustanovljeno je da je mercerizirana, reaktivnija celuloza, jako poboljšala rezultate prekidne sile. U smjeru osnove prekidna sila u slučaju umrežavanja BTCA-om povećala se za oko 100 N, a u smjeru potke u slučaju umrežavanja DMDHEU povećala se čak za 170 N.

4. Zaključak

- Metodom po Knechtu utvrđeno je da je apsorpcijska sposobnost mercerizirane tkanine B znatno veća od nemercerizirane tkanine A. Razlika boje bojadisanih različito predobrađenih uzoraka (ΔE^*) iznosi čak 6,04.
- Rezultati FTIR pokazuju da se kod mercerizirane i nemercerizirane celuloze pamuka umrežene različitim koncentracijama BTCA (1, 3, 5 i 7%), omjer intenziteta vrpce estera (1725 cm^{-1}) i karboksilatnog iona (1576 cm^{-1}) povećava povećanjem koncentracije i najveći je kod merceriziranog uzorka obrađenog sa 7% BTCA. To se može protumačiti boljom pristupačnosti i reaktivnosti hidroksilnih skupina celuloze pamuka na kojima se odvija re-

akcija esterifikacije kod umrežavanja. Zbog toga su sva ostala ispitivanja (kut oporavka, prekidna sila i istezanje) provedena na uzorcima obrađenima BTCA-om koncentracije 7%.

- U svim ispitivanim primjerima najbolji kutovi oporavka dobiveni su umrežavanjem BTCA-om, ali povećana reaktivnost merceriziranih uzoraka nema znatan utjecaj na poboljšanje kutova oporavka u suhom.
- Razlika u kutovima skoka u suhom između nemercerizirane i mercerizirane tkanine je znatno veća na uzorcima umreženim s DMDHEU. To je vjerojatno zbog povećane apsorptivnosti merceriziranog pamuka te vezaanja većih količina DMDHEU pri čemu u većoj mjeri dolazi do samopovezivanja DMDHEU, a manje do umrežavanja s hidroksilnim skupinama celuloze.
- Mjerenjima prekidne sile uzoraka uočen je utjecaj mercerizacije na poboljšanje prekidnih sile. To povećanje je nešto manje u smjeru osnove nego u smjeru potke.
- Prekidna istezanja kod svih umreženih merceriziranih uzoraka u smjeru osnove su manja od nemerceriziranih uzoraka, dok su prekidna istezanja mer-

ceriziranih uzoraka u smjeru potke veća nakon umrežavanja.

Literatura:

- [1] Grancarić A. M. i sur.: Osnove oplemenjivanja tekstila, knjiga II, Zagreb, 1994., 12-20
- [2] Yang C. Q., W. Qilie: Formation of Cyclic Anhydride Intermediates and Esterification of Cotton Cellulose by Multifunctional Carboxylic Acids: An IR Study. *Textile Research Journal* 66 (1996) 9, 595-603
- [3] Yang C. Q., L. Xu: Nonformaldehyde Durable Press Finishing of Cotton Fabrics by Combining Citric Acid with Polymers of Maleic Acid. *Textile Research Journal* 68 (1998) 5, 457-464
- [4] Welch M.: Formaldehyde-free durable-press finishes. *Rev. Prog. Coloration*, 1992, 32-41
- [5] Vončina B.: Durable Press Finishing of Cotton with Polycarboxylic Acid. *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, 1996, 69-71
- [6] Yang C. Q. et al: Ester Crosslinking of Cotton Fabric by Polymer Carboxylic Acids and Citric Acid. *Textile Research Journal* 67 (1997) 5, 334-342
- [7] Welch M. C., J.G. Peters: Malic Acid as a Nonformaldehyde DP Finishing Agent Activated by BTCA and Polymer Additives. *Textile Chemist and Colorist*, 10 (1997) 29, 33-37
- [8] Choi H. M.: Nonionic and Cationic Curing Additives which Im-

- prove the Whiteness of Citric Acid Treated Cotton, American Dyestuff Reporter (1993) 19-24
- [9] Choi H. M.: Nonphosphorus Catalysts for Formaldehyde-Free DP Finishing of Cotton with 1,2,3,4 Butanetetracarboxylic Acid, *Textile Research Journal* 64 (1994) 9, 501-507
- [10] Welch C. M.: Formaldehyde-Free DP Finishing with Polycarboxylic Acids. American Dyestuff Reporter (1994) 19-26
- [11] Knecht: JSDC 24 (1908) 67
- [12] Yang C. Q., Qian L.: Mechanical Strength of Durable Press Finished Cotton Fabric. *Textile Research Journal* 71 (2001) 6, 543-548
- [13] Kang I. S. et al: Mechanical Strength of Durable Press Finished Cotton Fabric. *Textile Research Journal* 68 (1998) 11, 865-870
- [14] Yang C. Q., L. Qian: Mechanical Strength of Durable Press Finished Cotton Fabric. *Textile Research Journal* 71 (2001) 6, 543-548
- [15] Zeronian S.H., Busche-Diller: Effect of Preswelling Treatments on the Properties of Cotton Fibres Crosslinked with 1,2,3,4 Butanetetracarboxylic Acid, *Textile Research Journal* 63 (1993) 488-493
- [16] Tzong-Haw S. et al: Crosslinking of Cotton Fabrics Premercerized with Different Alkalis, Part I., *Textile Research Journal* 63 (1993) 357-361
- [17] Bertoniere N. R., King: Effect of Scouring/Bleaching, Caustic Mercerization and Liquid Ammonia Treatment on the Pore Structure of Cotton Textile Fibres, *Textile Research Journal* 59 (1989) 114-121

SUMMARY

Influence of the Mercerization on the Crosslinking of the Cellulose Fibres with BTCA

O. Šauperl, K. Stana-Kleinschek, B. Vončina, M. Sfiligoj-Smole

Polycarboxylic acids appear as the most promising nonformaldehyde crosslinking agents to replace the traditional, mostly formaldehyde-based, compounds. Among these acids the most effective is 1,2,3,4 Butanetetracarboxylic acid (BTCA). Crosslinking agents increase wrinkle resistance, but on the other hand they considerably reduce the mechanical strength of treated cotton fibres. Wrinkle recovery angle and tensile strength are the two most important parameters often used for evaluating the performance of crosslinked cottons. In this study, a comparison of crosslinking effect on mercerized as much as unmercerized and different crosslinked cotton fibres was made with: FTIR measurement, determination of conditioned wrinkle recovery angle, determination of breaking strength and elongation. The purpose of this research was also to evaluate how the structural changes of mercerized cotton influence the crosslinking of the cellulose fibres.

*University of Maribor, Faculty of Mechanical Engineering,
Institute of Textile Chemistry, Ecology and Colorimetry
Maribor, Slovenia*

Received May 20, 2002

Einfluss der Mercerisation auf die Vernetzung der Zellulose mit 1,2,3,4-Butan-Tetra-Karboxylsäure (BTCA)

Da die meisten bisher angewandten Verbindungen zur Vernetzung der Zellulose Formaldehyd enthalten, werden sie immer häufiger durch formaldehydfreie Verbindungen ersetzt, unter denen Polykarboxylsäuren am wichtigsten sind, vornehmlich 1,2,3,4-Butan-Tetra-Karboxylsäure (BTCA). In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluss der Mercerisation zur Vernetzung der Zellulose untersucht, die wegen der Veränderung der Feinstruktur Absorptionseigenschaften von Zellulosestoffen erhöht. Ziel der Untersuchung war es, durch das FTIR festzustellen, ob das Mercerisieren die Verbesserung des Vernetzungseffektes erheblich beeinflusst. Während der Untersuchungen wurden die BTCA-Verbindung sowie die Verbindung auf der Basis des modifizierten, formaldehydarmen DMDHEU eingesetzt. Da es bei der Vernetzung der Zellulose (Baumwolle) zu einer beachtlichen Abnahme der Reißkraft kommt, wurde auch untersucht, inwieweit Reißkraft und Dehnung sowie Trockensprungwinkel nach der Vernetzung von unterschiedlich vorbehandelten Baumwollgeweben mit dem BTCA und einem formaldehydarmen Produkt verändert werden.