

Usporedba klasičnih i novih ekoloških sredstava za obradu protiv gužvanja

KUI 16/2003
Prispjelo 21. studenog 2002.
Prihvaćeno 28. siječnja 2003.

S. Bischof Vukušić, D. Katović i I. Soljačić

Tekstilno-tehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zavod za tekstilnu kemiju i ispitivanje materijala
Savska 16/5, 10 000 Zagreb, Hrvatska
e-mail: sbischof@ttf.hr dkatovic@ttf.hr isoljac@public.srce.hr

Uspoređena su klasična sredstva za obradu celuloznih materijala protiv gužvanja sa novim, ekološki povoljnijim sredstvima koja ne sadrže formaldehid. Primijenjenim neformaldehidnim sredstvima dimetilgliksalureom (DMGU) i polikarboksilnim kiselinama (PCA), koji se međusobno potpuno razlikuju po mehanizmu reakcije, dobiveni su podjednako dobri učinci obrade protiv gužvanja kao i klasičnim sredstvima na bazi *N*-metilolnih spojeva. Primjenom kombinacije sredstava DMDHEU/DMGU postignuto je znatno smanjenje formaldehida uz istodobno ispunjenje ekonomskih zahtjeva.

Poboljšanje mehaničkih svojstava djelomično je postignuto primjenom eterificirane DMDHEU, a u znatnijoj je mjeri postignuto primjenom neformaldehidnih sredstava. Na promjene nijanse obojenja prema našim ispitivanjima najmanji utjecaj imaju PCA, dok je utjecaj derivata DMDHEU i DMGU podjednak kod svih primijenjenih reaktivnih bojila.

Ključne riječi: *Obrada protiv gužvanja, slobodni formaldehid, DMDHEU, DMGU, PCA*

Uvod

Visoko oplemenjivanje celuloznih materijala nastalo je kao nužna posljedica želje za poboljšanjem svojstava prirodnih celuloznih materijala. Ovom obradom celuloznim se materijalima daju neka nova svojstva koja ona do tada nisu imala, no usporedno može doći i do nekih negativnih učinaka obrade (tablica 1).

Od 80-tih godina do danas najčešće primjenjivano sredstvo za obradu protiv gužvanja je 1,3-dimetilol-4,5-dihidrosetilen-urea (DMDHEU) koja se primjenjuje uz katalizator $MgCl_2$ (tablica 2). Najveći problem koji se javlja kod ove vrste *N*-metilolnih spojeva za obradu protiv gužvanja je oslobađanje formaldehida, do kojeg osobito dolazi na višim temperaturama termičkih obrada. To oslobađanje formaldehida uzrokovalo je velike poteškoće zbog bojazni da je formaldehid toksičan i kancerogen, a dokazano je i njegovo alergijsko dermatitično djelovanje.¹

Zbog toga je otpuštanje formaldehida u atmosferu nakon procesa termokondenzacije ograničeno na 20 ppm u nekim europskim zemljama. Također je količina dopuštenog slobodnog formaldehida u tekstilijama strogo ograničena i ovisna o namjeni samog proizvoda (tablica 3). Ukoliko je proizvod namijenjen za dječju odjeću, postavljaju se vrlo strogi zahtjevi da takav proizvod ne smije uopće sadržavati formaldehid. Postavljeni zahtjevi vrlo su često pretjerani, pa je teško razlučiti da li su oni zaista postavljeni iz ekoloških razloga ili ipak zbog ekonomskih razloga zatvaranja tržišta. Tekstilni materijali moraju ispunjavati navedene Öko-tex zahtjeve u svim Europskim zemljama. Ova oznaka garantira da korisnici tekstilnih proizvoda neće biti izloženi iritacijama kože, niti penetraciji štetnih supstancija sa tekstilnog materijala za vrijeme uporabe proizvoda.

U praksi se vrlo teško postiže da proizvod uopće ne sadrži formaldehid, jer se utvrdilo da i neobrađene tekstilije od pamuka i PES/pamuka mogu imati do 12 ppm udjela slo-

Tablica 1 – Postignuti učinci obrade protiv gužvanja
Table 1 – Effects of Durable Press (DP) Finishing

Negativne strane obrade Negative aspects	Pozitivne strane obrade Positive aspects
– smanjenje čvrstoće – decrease of mechanical strength	– bolja dimenzijska stabilnost – better dimensional stability
– smanjenje bjeline – decrease of whiteness degree	– bolje zadržavanje oblika – better shape retention
– smanjenje sorpcije – decrease of sorption	– manje gužvanje – less crease formation
– moguća promjena nijanse – possible shade changes	– lakše glačanje – easier care
	– mekoća i glatkoća – improved softness and smoothness
	– manja sklonost pilingu – reduction of peeling
	– bolja postojanost obojenja – better colour fastness

Tablica 2 – Povijesni razvoj sredstava za obradu protiv gužvanja

Table 2 – Development of DP finishing agents

Godina Year	Sredstvo za obradu protiv gužvanja Reactant for DP finishing
1928.-1930.	<i>Termokondenzacijski spojevi:</i> – pretkondenzati urea-formaldehidnih smola – precured urea-formaldehyde resins
1930.	– derivati melaminskih smola – derivatives of melamine resins
1945.	<i>Reaktivni spojevi:</i> – dihidroksimetilen-urea (DMEU) – dihydroxymethylene urea
1948.	– derivati etilirane uree – derivatives of ethylated urea
1954.	– dimetilol-dihidroksietilen-urea (DMDHEU) – dimethyloldihydroxyethylene urea
1958.-1959.	– derivati dihidroksietilen-uree (DHEU) – derivatives of dihydroxyethyleneurea
1978.-1980.	<i>Dimetilglioksal-urea (DMGU)</i> <i>Dimethylglyoxalurea</i>
1988.	<i>Polikarboksilne kiseline (PCA)</i> <i>Polycarboxylic acids</i>

bodnog formaldehida. Formaldehid je osim toga prisutan u našoj okolini i normalan je produkt izmjene tvari. On se nalazi i u okolnom zraku, no fotokemijskim reakcijama se brzo dalje oksidira do ugljičnog dioksida.

Zbog navedene ekološke problematike razvoj proizvoda za obradu protiv gužvanja tekao je s nastojanjem da se količina slobodnog formaldehida smanji (sredstva siromašna formaldehidom) ili potpuno ukloni (sredstva bez formaldehida). Smanjenje otpuštanja formaldehida postignuto je na različite načine:

- naknadnim pranjem nakon termokondenzacije
- dodatkom hvatača formaldehida (npr. karbohidrazida)
- dodatkom 10 – 30 % uree
- modifikacijom DMDHEU s alkoholima – eterificiranje
- modifikacijom DMDHEU s dietilenglikolom ili 2,3-propaniolom.²

Ovim načinima količina otpuštenog formaldehida uspjela se znatno smanjiti, ali da bi se ispunili strogi zahtjevi da formaldehida uopće ne bude na materijalu potrebno je primijeniti sredstva koja ne sadrže formaldehid, tzv. neformaldehidna sredstva.

Tijekom 90-tih godina počela su intenzivna istraživanja za pronalaženjem zamjene za N-metilirane spojeve. Jedan od takvih spojeva je 1,3-dimetil-4,5-dihidroksietilen-urea (DMeDHEU). Zbog mogućnosti zamjene ovog spoja s klasičnim DMDHEU češće se primjenjuje naziv: dimetilglioksal-urea (DMGU). Ovo sredstvo je zbog smanjene reaktivnosti (hidroksilne skupine su zamjenjene metilnim) potrebno primjenjivati u znatno višim količinama, što je vrlo negativno s ekonomskog aspekta, a obrađeni materijali imali su i neugodan miris. Djelotvornost glioksala može se znatno poboljšati dodatkom glikola koji povoljno djeluje na reakciju umrežavanja, kao i na strukturu nastalih umreženja. Osim toga glikol uveliko smanjuje požućenje do kojeg može doći kad se celulozni materijal obrađuje glioksalom u prisustvu kiselih katalizatora.³

Najnovija istraživanja uključuju i ispitivanja mogućnosti primjene dialdehida kao sredstva za obradu protiv gužvanja. U usporedbi sa DMGU ovom su obradom dobiveni bolji učinci obrade, ponajprije bolji kutevi oporavka i manje promjene stupnja bjeline obrađenog mate-

Tablica 3 – Granične vrijednosti masenog udjela za formaldehid (ppm) prema Öko-Tex Standardu 100

Table 3 – Allowed values of free formaldehyde mass fraction (ppm) according to Öko-Tex Standard 100

Öko-Tex Standard 100	101	102	103	104	105	106
Ispitivanja Investigations	Tekstilno plošni proizvodi Textiles	Pomoćni mate- rijali za odjeću Accessories	Odjeća Clothes	Tekstilno-plošni proizvodi za bebe Textiles for babies	Pomoćni materijali za odjeću za bebe Accessories for babies	Odjeća za bebe Baby clothes
Formaldehid slobodan i dijelom otcjepljiv Free formaldehyde				20	20	20
Odjeća udaljena od kože Products without direct skin contact	300	300	300			
Odjeća blizu kože Products in direct skin contact	75	75	75			

rijala. U usporedbi s eterificiranom DMDHEU, kutevi oporavka nešto su niži, ali je smanjen gubitak čvrstoće koji je bio velik problem kod klasične obrade protiv gužvanja.⁴

Slijedeća mogućnost primjene neformaldehidnih spojeva ukazala se pojavom polikarboksilnih kiselina. Iako su se one prvi put počele istraživati već u 60-tim godinama zbog neodgovarajućih katalizatora postignuti učinci obrade nisu bili zadovoljavajući. Tek primjenom alkalno-metalnih soli kiseline koja sadrži fosfor postignuti su zadovoljavajući učinci obrade, najbolji primjenom natrijevog dihidrogenhipofosfita. Ova alternativna metoda razvijena je u laboratorijima U.S. Department of Agriculture, Southern Regional Research Center.⁵

Polikarboksilne kiseline umrežavaju se s celulozom potpuno drugačijim mehanizmom reakcije, jer dok je kod klasičnih *N*-metilolnih sredstava mehanizam reakcije eterifikacija, ovdje je prisutna esterifikacija.⁶ Mehanizam reakcije dugo nije bio sa sigurnošću utvrđen, no pokazala se ispravnost pretpostavke da se reakcija odvija u dva stupnja, pri čemu u prvom stupnju nastaje ciklički anhidrid, a u sljedećem stupnju reaktivni anhidrid reagira s celuloznim hidroksilnim skupinama.⁷

Dosada su u praksu uvedena sredstva na bazi 1,2,3,4-butantrakarbonske kiseline (BTCA), kao i polimerno sredstvo bazirano na maleinskoj i akrilnoj kiselini te vinil-alkoholu. U usporedbi s klasičnom DMDHEU ova sredstva su pokazala značajna poboljšanja mehaničkih karakteristika – u prvom redu poboljšanje čvrstoće i otpornosti materijala na habanje.

Glavni je nedostatak BTCA visoka cijena proizvoda, no kineski proizvođači uspješno su riješili i taj problem. Uvođenje jeftinijih polimernih sredstava na bazi maleinske i akrilne kiseline predložio je prof. C.Q. Yang s University of Georgia, koji predmijeva njihovo brzo uvođenje u širu praksu.⁸

U radu su prikazani učinci obrade postignuti primjenom novih neformaldehidnih sredstava, kao i sredstava sa smanjenom količinom formaldehida, uspoređeni s učincima dobivenim primjenom klasičnog *N*-metilolnog sredstva DMDHEU. Primijenjena je i receptura koja kombinira neformaldehidno sredstvo (DMGU) i sredstvo sa smanjenom količinom formaldehida (eterificirana DMDHEU) u svrhu zadovoljenja ekonomskih zahtjeva, uz zadržavanje dobrih učinaka obrade protiv gužvanja.⁹

Nadalje se željelo pokazati da polikarboksilne kiseline, kao nova ekološki povoljnija sredstva, imaju važni utjecaj u zamjeni klasičnih, neekoloških sredstava za obradu protiv gužvanja. Najvažniji utjecaj kod odabira neformaldehidnih sredstava ima ekonomski čimbenik, te je u tu svrhu izabrana limunska kiselina koja zahtjeve s ekonomskog i ekološkog aspekta u potpunosti udovoljava.¹⁰ Nešto lošije učinke obrade postignute primjenom limunske kiseline nastojalo se u prijašnjim radovima¹¹ poboljšati primjenom mikrovalne tehnologije. Pokazalo se da ovaj način termičke obrade znatno utječe na poboljšanje učinaka, ponajprije kuteva oporavka te omogućuje primjenu ove manje reaktivne polikarboksilne kiseline.

Ekperimentalni dio

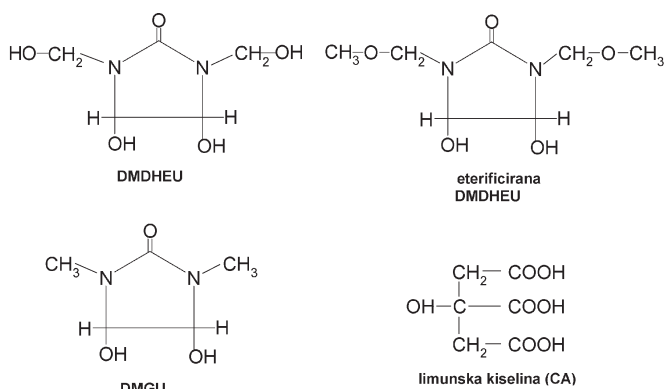
Materijal / Vrsta obrade

U radu su primijenjene (odškrobljena, iskuhana, kemijski bijeljena i mercerizirana) pamučna tkanina – površinske mase 105 g m⁻² te viskozna tkanina – površinske mase 120 g m⁻².

Na viskoznom materijalu praćen je utjecaj apreturinih sredstava na promjene obojenja, te je u tu svrhu materijal obojan na laboratorijskom aparatu "Turbomat 1000" Ahiba, reaktivnim bojilima s vinil-sulfonskom (VS) reaktivnom skupinom. Primijenjena su slijedeća Bezaktivna bojila: Yellow V-7GL, Brillant Red V-B, Brillant Blue V-R, Black V-GRA. Bojenje je provedeno s 0,2 % bojila, uz omjer kupelji 1:15 i ukupno vrijeme obrade 2 sata, prema propisima proizvođača.

Standardni su aditivi upotrebljeni u procesu bojenja: A: Meropan NX (1,0–2,0 g l⁻¹), Biavin 109 (0,3 g l⁻¹), bojilo 0,2 – 4 %; B: NaCl (30–80 g l⁻¹); C: Na₂CO₃ (5,0 g l⁻¹); D: NaOH 38° Bé (0,5–3 ml l⁻¹); E: octena kiselina (1,0 ml l⁻¹); F: Coblanc NSR (0,3 g l⁻¹). Sva bojila i dodatci za bojenja proizvedeni su u tt. Bezema AG, Montlingen, Švicarska.

Nakon procesa bojenja materijal je apretiran sa sredstvima za obradu protiv gužvanja navedenim u tablici 4, a njihove formule prikazane su na slici 1. Uzorci su fulardirani na laboratorijskom uređaju uz učinak cijedenja oko 100 % i kontinuirano sušeni na rasteznom sušioniku (Benz, Švicarska) na 110 C u vremenu od 2 minute. Termička obrada provedena je na istom uređaju za sredstva na bazi DMDHEU u vremenu od $T = 150$ C, $t = 5$ min., a za sredstva na bazi PCA $T = 180$ C, $t = 90$ s.



Slika 1 – Formule primijenjenih umreživača: eterificirani DMDHEU, DMGU, limunska kiselina (CA)

Fig. 1 – Formulas of applied reactants: DMDHEU, etherified DMDHEU, DMGU, Citric acid (CA)

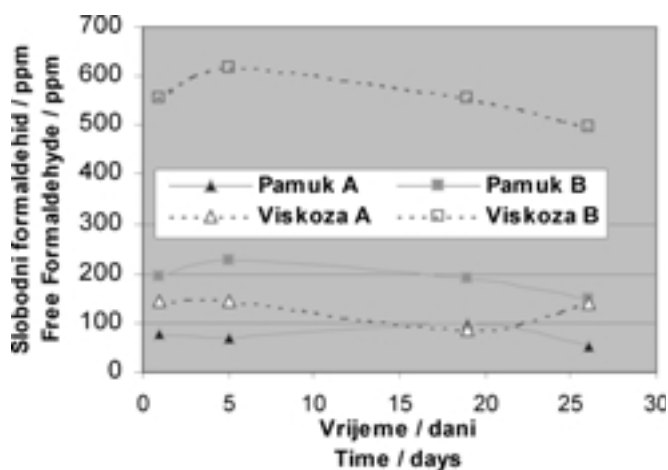
Mjerne metode

CIE stupanj bjeline (WI) i stupanj požućenja (YI) obrađenih materijala mjereni su na refleksijskom spektrofotometru Datacolor 3890 (Švicarska) s D65/10 rasvjetom.

Kutevi oporavka (WRA) mjereni su prema metodi: ISO 2313 (DIN 53891), prekidna čvrstoća mjerena je u smjeru osnove i potke prema metodi: ISO 13934-1 (DIN 53837), a otpornost na habanje mjerena je po metodi Martindale prema: ISO 12947-2 na Mesdan aparatu (Italija). Slobodni formaldehid određivan je prema ISO 14184 – 1 metodi.

Rezultati i rasprava

U radu je ispitan sadržaj slobodnog formaldehida na pamučnom i viskoznom materijalu u razdoblju od mjesec dana (slika 2). Primijećeno je da je količina slobodnog formaldehida znatno viša na viskoznim materijalima nego na pamučnim. Također je dobivena primjetno viša količina primjenom katalizatora $Zn(NO_3)_2$ nego $MgCl_2$, što je osobito uočljivo na viskoznoj tkanini.



Slika 2 – Oslobođanje formaldehida u vodi na pamučnom i viskoznom materijalu obrađenom apreturom 4 (A = DMGU + $MgCl_2$ B = DMGU + $Zn(NO_3)_2$)

Fig. 2 – Formaldehyde release at cotton and viscose material treated with bath 4 (A = DMGU + $MgCl_2$ B = DMGU + $Zn(NO_3)_2$)

Izborom i kombinacijom recepture koja sadrži sredstvo bez formaldehida i sredstvo siromašno formaldehidom (DMGU/DMDHEU) nastojali smo dobiti takve rezultate koji bi mogli zadovoljiti postrožene zahtjeve kupaca i postojećih standarda, bez potrebe naknadnog pranja koje znatno poskupljuje proizvodni proces.

U odnosu na sredstva s niskim udjelom formaldehida postignuto je smanjenje na pamučnom materijalu 20–50 %, čime dolazimo do granice oko ili ispod 75 ppm (tablica 3), što ispunjava zahtjev za dopuštenom količinom slobodnog formaldehida za odjeću blizu kože. Rezultati ukazuju na mogućnost uporabe ove recepture u praksi, čime bi se u većini slučajeva izbjeglo naknadno pranje i sušenje. Dobiiveni kutevi oporavka primjenom kombinacije ovih sredstava podjednaki su onim dobivenim uz sredstva sa smanjenom količinom slobodnog formaldehida. Kombinacija ovih apretura mogla bi zadovoljiti i stroge zahtjeve za odjeću za bebe (< 20 ppm), ako bi se materijal podvrgnuo naknadnom pranju. Već nakon prvog pranja udjel slobodnog formaldehida smanjilo se na svega 5 ppm.

Visoki rezultati bjeline dobiveni na viskoznom materijalu uzrokovani su dodatkom optičkih bjelila u apreturom kupelj (tablica 5). Rezultati mjerenja stupnja bjeline kemijski bijeljenih uzoraka pokazali su veći utjecaj apreturnih sredstava na viskozni materijal, nego na pamučni. Ta problematika osobito je izražena kod limunske kiseline koja je najosjetljivija na visoke termokondenzacijske temperature, jer one uzrokuju njen raspad na nezasićene kiseline (akontitnu, itakonsku i citrakonsku) čije konjugirane dvostruke veze uzrokuju požučenje. Ranije provedena ispitivanja pokazala su da primjena Na-hipofosfita, kao najdjelotvornijeg katalizatora za obradu s PCA, u dovoljnim količinama djelomično smanjuje požučenje materijala.

Tablica 4 – Primjenjena sredstva

Table 4 – Applied reactants

Apretura Bath	Reaktant Reactant	γ / l^{-1}	Katalizator Catalyst	γ / l^{-1}	Tenzid Surfactant	γ / l^{-1}
1	DMDHEU	120	$MgCl_2$	16	neionski nonionic	1
2 A	eterificirana DMDHEU	120	na bazi $MgCl_2$ based on $MgCl_2$	16	neionski	1
2 B	eterificirana DMDHEU	120	na bazi $Zn(NO_3)_2$	16	neionski	1
3 A	DMGU	180	na bazi $MgCl_2$	30	neionski	1
3 B	DMGU	180	na bazi $Zn(NO_3)_2$	30	neionski	1
4 A	DMGU / DMDHEU	80 / 35	na bazi $MgCl_2$	30	neionski	1
4 B	DMGU / DMDHEU	80 / 35	na bazi $Zn(NO_3)_2$	30	neionski	1
5	CA	69	SHP	65	/	/
6	BTCA	60	SHP	65	/	/

Tablica 5 – Utjecaj obrade protiv gužvanja na stupanj bjeline i stupanj požučenja celuloznih materijala

Table 5 – Influence of DP finishing at WI and YI of cellulose material

Apretura Bath	CIE Stupanj bjeline (WI) CIE Whiteness index		Stupanj požučenja (YI) Yellowness index	
	Pamuk Cotton	Viskoza Viscose	Pamuk Cotton	Viskoza Viscose
	1	74,36	145,4	3,50
2 A	75,34	113,6	3,28	-6,70
3 A	74,17	110,6	3,96	-5,28
4 A	74, 90	155,1	3,83	-15,2
5	71,31	91,2	5,21	-1,81
6	73,42	98,5	4,88	-2,17
Neobrađeni Untreated	75,45	57,4	3,16	10,5

Općenito, primjenom polikarboksilnih kiselina dobivene su niže vrijednosti stupnja bjeline nego kod klasičnih *N*-metilolnih spojeva. Uz sredstvo na bazi DMGU postignuti su zadovoljavajući rezultati bjeline te nešto bolji primjenom kombinacije apreturnih sredstava DMGU/DMDHEU koja je na viskozi dala najbolje učinke. No najbolji rezultati stupnja bjeline postignuti su ipak klasičnim sredstvom na bazi DMDHEU.

Na pamučnom materijalu praćen je utjecaj pojedinih apretura protiv gužvanja na njegova fizikalna svojstva: kuteve oporavka, prekidnu čvrstoću i otpornost na habanje (tablica 6). Klasična sredstva za obradu protiv gužvanja, ia-

ko daju visoke učinke obrade protiv gužvanja (iskazane primarno kutevima gužvanja), imaju velik nedostatak u smanjenju mehaničkih svojstava materijala – zadržane prekidne sile i otpornosti na gužvanje. Primjenom sredstava sa smanjenom količinom formaldehida (eterificirana DMDHEU) postignuto je poboljšanje otpornosti na habanje, no do znatnog poboljšanja rezultata došlo je primjenom neformaldehidnih spojeva. Usporedbom rezultata kuteva oporavka limunske kiseline i BTCA vidljivo je da CA pokazuje znatno manju reaktivnost u odnosu na tetrakarboksilnu kiselinu. Niža reaktivnost CA tumači se razlikom već u prvoj fazi reakcije, jer primjenom ove trikarboksilne kiseline dolazi do nastajanja manjeg broja anhidrida nego primjenom BTCA, te je i broj esterskih veza koje nastaju u drugoj fazi reakcije manji. S obzirom da je za postizanje dobrih učinaka obrade potrebno ostvariti umrežavanje, odnosno dvostrano ili višestruko povezivanje s hidrosilnim skupinama celuloznog lanca, efekti dobiveni limunskom kiselinom slabiji su. U svrhu poboljšanja djelotvornosti obrade provedena su i ispitivanja primjenom kombinacije ovih apreturnih sredstava, jer i mala količina BTCA djeluje kao ekstender na CA i bitno poboljšava njeno ostvarenje.¹²

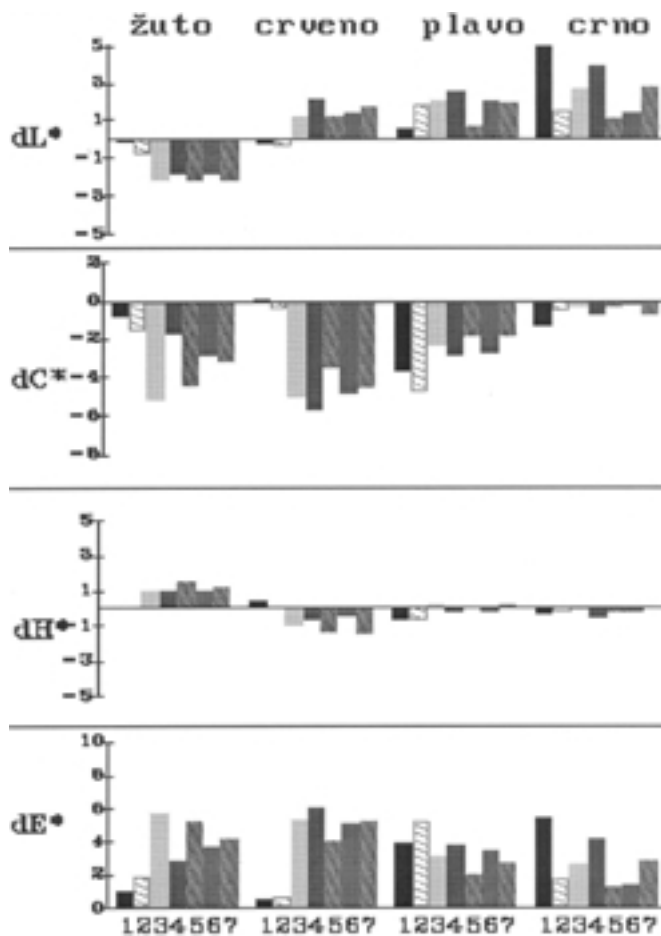
Usporedbom rezultata kuteva oporavka vidljivo je da su učinci postignuti neformaldehidnim spojevima (BTCA i DMGU) podjednako dobri kao oni postignuti klasičnim spojevima na bazi DMDHEU.

Dodatna je prednost PCA da ona prema našim ispitivanjima znatno manje utječu na promjenu nijanse obojenja reaktivnih bojila nego što utječu derivati DMDHEU ili DMGU (slika 3). Uz većinu primijenjenih bojila dobivene su podjednake promjene obojenja (izražene kao CIELab dE) primjenom DMGU i DMDHEU spojeva. Nadalje, u svim slučajevima primjene reaktivnih vinitilsulfonskih bojila (osim kod žutog tona) dobivene su veće promjene obojenja primjenom katalizatora $Zn(NO_3)_2$. Potvrđeni su ranije nađeni rezultati da do najvećih promjena dolazi u zasićenosti.

Tablica 6 – Utjecaj obrade protiv gužvanja na fizikalna svojstva pamučnog materijala

Table 6 – Influence of DP finishing at physical properties of cellulose material

Apretura Bath	Kut oporavka Wrinkle Recovery Angles (O+P)	Zadržana prekidna čvrstoća Tensile Strength retention (%)	Otpornost na habanje (Br. ciklusa) Abrasion resistance (No. of cycles)
1	195	67	11500
2 A	186	66	13000
3 A	177	76	16500
4 A	180	70	14500
5	179	75	16000
6	205	79	15000
Neobrađeni Untreated	85	90	11000



Slika 3 – Promjena obojenja viskoznog materijala bojadisanog s 0,2 % vinilsulfonskim reaktivnim bojilom (Bezaktiv V, Bezema) te obrađenog sredstvima za obradu protiv gužvanja (1 = CA, 2 = BTCA, 3 = DMGU + MgCl₂, 4 = DMGU + Zn(NO₃)₂, 5 = DMDHEU + MgCl₂, 6 = DMDHEU + Zn(NO₃)₂, 7 = DMGU/DMDHEU + MgCl₂).

Fig. 3 – Shade changes of viscose material dyed with 0.2 % VS reactive dye (Yellow, Red, Blue, Black, Bezaktiv V, Bezema) and treated with finishes 1–7

Prema podacima iz literature, u slučaju primjene sredstava za obradu protiv gužvanja na bazi PCA na promjenu obojenja najveći utjecaj ima katalizator Na-hipofosfit koji je jaki reducens.¹³ Te promjene su najjače izražene kod sumpornih bojila, ali mogu se pojaviti i kod nekih reaktivnih, kao i reduktivnih bojila, te je bilo potrebno ispitati njihov utjecaj zbog eventualnog korigiranja same recepture za bojenje.

Zaključak

Kombiniranom recepturom DMGU/DMDHEU dobiveni su rezultati koji udovoljavaju stroge zahtjeve za dopuštenim udjelom slobodnog formaldehida na materijalu za odjeću blizu kože. Podvrgavanjem obrađenog materijala naknadnom pranju količina slobodnog formaldehida znatno je smanjena, te zadovoljava i najstrože zahtjeve za odjeću za bebe.

Primjenom sredstava sa smanjenom količinom formaldehida postignuto je poboljšanje mehaničkih svojstava materijala, a daljnje poboljšanje postignuto je primjenom neformaldehidnih spojeva. Pritom su učinci obrade, izraženi poglavito kao kutevi oporavka, podjednako dobri kod neformaldehidnih sredstava (DMGU i BTCA) kao i kod klasičnih DMDHEU sredstava. Limunskom kiselinom dobiveni su niži učinci obrade, što se objašnjava manjim brojem veza koje se mogu uspostaviti između anhidrida trikarboksilne limunske kiseline i hidroksilnih skupina celuloze. Dodatna je prednost ekološki povoljnih PCA da ona znatno manje utječu na promjene obojenja nego klasična sredstva na bazi DMDHEU.

Zbog navedenih prednosti budućnost se predviđa u primjeni pojedinih polikarboksilnih kiselina kod kojih je moguće ispuniti kako ekološke tako i ekonomske zahtjeve uz zadržavanje dobrih učinaka obrade.

Popis kratica

DP – Durable Press Finishing (obrada protiv gužvanja)

DMDHEU – dimetilol-dihidroksietilen-urea

DMGU = DMedHEU – dimetilglioksal-urea

PCA – polikarboksilna kiselina

BTCA 1,2,3,4-butantetrakarbonska kiselina

CA – citric acid (limunska kiselina)

dE – ukupna promjena obojenja

VS – vinilsulfonska

WI – stupanj bjeline

YI – stupanj požućenja

WRA – Wrinkle Recovery Angles (kut oporavka)

Literatura

References

1. I. Soljačić, D. Katović, *Tekstil* **41**:11 (1992) 545.
2. I. Holme, *Text Hor.* **17**:2/3 (1997) 17.
3. C. M. Welch, G. M. Danna, *Text. Res. J.* **52** (1982) 149.
4. C. Q. Yang, W. Wei, *Text. Res. J.* **70**:3 (2000) 230.
5. C. M. Welch, *Textile Res. J.* **70**:8 (1988) 480.
6. S. Bischof Vukušić, D. Katović, I. Soljačić, *Tekstil* **48**:11 (1999) 549.
7. D. Katović, S. Bischof Vukušić, G. Štefanić, *Tekstil* **49**:10 (2000) 551.
8. C. Q. Yang, *Am. Dyest. Rep.* **31**:5 (1999) 13.
9. S. Bischof Vukušić, I. Soljačić, D. Katović, *American Dyestuff Reporter* **85**:5 (1996) 21.
10. S. Bischof Vukušić, D. Katović, *Tekstil* **51**:7 (2002) 325.
11. D. Katović, S. Bischof Vukušić, *AATCC Rewiev* **2**:4 (2002) 39.
12. B. A. Kottes Andrews, *Text. Chem. Color.* **22**:9 (1990) 63.
13. H. Choi H., R. D. Goodin, T. D. Pratt, *Am. Dyest. Rep.* **26**:2 (1994) 38.

SUMMARY

A Comparison of Conventional and New Ecologically Acceptable Durable Press Finishing Agents*S. Bischof Vukušić, D. Katović, and I. Soljačić*

Alternative chemical methods have been explored to provide the same crosslinking performance using formaldehyde-free chemicals. The most recently introduced approach, that requires more aggressive cure temperatures and a phosphorous containing catalyst, is PCA crosslinking. These reactants form an anhydride between adjacent carboxyls, anhydride then reacts with the hydroxyl group of the cellulose, producing an ester group crosslink that has a high stability and durability.

Possibility of application DP finishing products with low formaldehyde content (modified DMDHEU) and formaldehyde free (FF) products (modified dimethyl glyoxalurea), has been investigated in this paper. Application of mixture of these products has lowered the content of free formaldehyde from ~1200 ppm, resulting from application of modified DMDHEU, to ~600 ppm (showed at fig. 2). Washing process after the treatment has lowered further the content of free formaldehyde to less than 20 ppm, which fulfils even the most rigid regulations on the allowed content of free formaldehyde on textile materials.

The best results of WI have been obtained with *N*-methyl products and lower results with applied PCA. Citric acid has shown the lowest results of WI, because of its greatest sensitivity to high cure temperatures. Under these temperatures it decomposes to unsaturated acids (aconite, itaconic and citraconic) whose double bonds are the main cause of the yellowness.

Some of the PCA have shown equally good, or even better, resilience effects compared to the conventional *N*-methylol agents. The greatest disadvantage of *N*-methylol products is tensile strength decrease, which have been partially improved by application of etherified DMDHEU and significantly improved with the application of PCA. According to our investigations application of PCA has caused lowest shade changes after the DP treatment of dyed cellulose material. Greatest shade changes have been caused with the usage of Zn-nitrate catalyst (fig. 3 – baths 4 and 6).

Commercially, the modified DMDHEU (glicolated or methylated) is the one that is still most used today. With these products the most popular catalysts are magnesium based ones. The negative aspect of the catalysts is that they induce degradation of the cellulose as indicated by the decrease of the tensile strength of cotton fabric.

Conventional DP finishing agents which are still mostly applied products, are tried to be maximally improved from the ecological point of view, since they are still in the usage, primarily, because of the economical reasons. Main alternatives to conventional *N*-methylated products are PCA, which are offering fulfilment of, both, ecological and economical requirements. Some of these products have already been commercialised and represent the most recent technology to challenge the existing line of formaldehyde-based products.

*University of Zagreb, Faculty of Textile Technology,
Department of Textile Chemistry and Material Testing
Savska 16/5, 10 000 Zagreb, Croatia*

*Received November 21, 2002
Accepted January 28, 2003*