

doc. dr. **Petra Forte Tavčer**¹, univ. dipl. inž.

Andrej Zabret², univ. dipl. inž.

¹ Oddelek za tekstilstvo, Naravoslovnotehniška fakulteta, Univerza v Ljubljani, Snežniška 5, SI-1000 Ljubljana; e-pošta: petra.forte@ntf.uni-lj.si

² Tosama, Tovarna sanitetnega materiala, d.d, Vir, Šaranovičeva 35, SI-1230 Domžale

Nove, okolju prijazne možnosti izkuhavanja in beljenja bombaža za sanitetne izdelke

Bombažna gaza, namenjena za sanitetni material, je bila obdelana z encimi pektinazami in alkalno izkuhana z natrijevim hidroksidom. Po encimskem in alkalnem izkuhavanju so bili vzorci beljeni s peroksiocetno kislino (PAA) in vodikovim peroksidom (VP). Z merjenjem stopnje beline, upojnosti, izgube mase in poškodovanosti vlaken, obdelanih po različnih postopkih, smo ocenili primernost postopka za obdelavo sanitetnega materiala.

Primerjali smo tudi lastnosti vlaken, obdelanih po enostopenjskem postopku z encimi in peroksiocetno kislino.

Postopek, ki vključuje alkalno izkuhavanje in/ali peroksidno beljenje, daje višjo stopnjo beline in boljšo upojnost od postopka, ki vključuje bioizkuhavanje in/ali beljenje s PAA. Vendar pa poteka izkuhavanje z encimi in beljenje s peroksiocetno kislino pri 50 do 60 °C ter pri pH med 7 in 8, poškodbe vlaken pa so zanemarljive, kar pomeni zanimivo alternativo klasični obdelavi.

Ključne besede: bombaž, izkuhavanje, beljenje, pektinaze, peroksiocetna kislina, upojnost, sanitetni izdelki

New Environment-Friendly Possibilities of Scouring and Bleaching Cotton for Sanitary Products

Cotton gauze used for sanitary material was treated with enzymes pectinase and alkali scoured with sodium hydroxide. After enzymatic and alkali scouring the samples were bleached with peroxiacetic acid and hydrogen peroxide. By measuring the degree of whiteness, absorbency, loss of mass and damage of fibres treated by various processes, the adequacy of process for treating sanitary material was estimated. The properties of fibres treated by one-stage process with enzymes and peroxiacetic acid were compared.

The process, which includes alkali scouring and/or peroxide bleaching, gives higher degree of whiteness and better absorptive capacity than the process, which includes bioscouring and/or bleaching with PAA. However, scouring with enzymes and bleaching with peroxiacetic acid is performed at 50 to 60 °C and at pH between 7 and 8 and the damages of fibres are negligible, so this process is an interesting alternative for conventional treatment.

Key words: cotton, scouring, bleaching, pectinase, peroxiacetic acid, absorptive capacity, sanitary products

1.0 UVOD

1.1 Izkuhavanje

Predobdelavo bombažnih tekstilij praviloma sestavljajo trije postopki: razškrobljenje, izkuhavanje in beljenje. Z razškrobljenjem odstranimo škrobila, naneše-

na na niti osnove pred tkanjem. Pri izkuhavanju odstranimo primarne in sekundarne primesi. Primarne primesi izvirajo iz rasti vlaken in se pretežno nahajajo v primarni celični steni bombažnega vlakna. Skupna količina nečistoč v bombažnih vlaknih je od 4 do 12 % in je prikazana v preglednici 1.

Preglednica 1: Sestava zrelega bombažnega vlakna

Sestavina	Delež suhe teže (%)
celuloza	88,0–96,5
proteini	1,0–1,9
voski	0,4–1,2
pepel (anorganske soli)	0,7–1,6
pektin	0,4–1,2
drugo (rastlinske smole, pigmenti, hemiceluloze, sladkorji, organske kisline, inkruisti lignina)	0,5–8,0

Namen izkuhavanja je predvsem odstraniti bombažne primesi v tolikšni meri, da bodo vlakna dobro vpojna in pripravljena na nadaljnje plemenitilne postopke. Klasično izkuhavanje poteka v močno alkalnih vodnih raztopinah. Uporabljamo natrijev hidroksid (NaOH) in pomožna sredstva, ki delujejo pralno-dispergirno in kompleksirajoče. Pri alkalnem izkuhavanju se voski delno umilijo, neumiljivi del pa se stali in dispergira s pomočjo nastalega mila in dodanih površinsko aktivnih spojin. Proteini v alkalnem hidrolizirajo do vodonopnih soli β -aminokislin. Z alkalijami se ekstrahirajo tudi hemiceluloze, pretežni del anorganskih snovi pa odstranijo kompleksanti. Tudi pektini, ki so prisotni na bombažu kot poli-D-galakturonske kisline v obliki netopnih Ca, Mg in Fe soli, se v alkalni raztopini pretvorijo v vodonopni Na-pektat, poteče pa tudi hidrolitični razpad polimerne verige pektina. Pri alkalnem izkuhavanju se z vlaknen odstrani več kot 90 % pektina.

Izkuhavanje z encimi temelji na odstranjevanju pektinov z encimi pektinazami. Posamezne makromolekule pektina so med seboj povezane prek kalcijevih ionov in ležijo v plasteh druga nad drugo. S celulozo jih verjetno povezujejo stranske verige nevtralnih sladkorjev – ramnoza, galaktoza, ksiloza in arabinoza. Pektini se povezujejo tudi z drugimi komponentami celične stene bombaža, kot so hemiceluloze, proteini in voski. Zato se z odstranitvijo pektina močno izboljša vpojnost bombažnih vlaken. Pektinaze razgradijo pektin, ki v primarni celični steni služi kot lepilo, s tem pa je omogočeno tudi lažje odstranjevanje voskov iz bombaža, kar se zgodi med vročim izpiranjem [2–4].

Encimi, ki delujejo na pektin, so pektinliaze, pektinmetilesteraze in poligalakturonaze. Pektinliaze katalizirajo razpad (1,4)- α -glukozidne vezi pektina preko β -eliminacije na C₄–C₅ nenasičene oligogalakturonske kisline. Pektinesteraze umilijo estrne skupine pektina v karboksilne skupine. Poligalakturonaze oz. endogalakturonaze spadajo k hidrolazam in katalizirajo razpad 1,4- α -glukozidnih vezi v pektinu. Pri tem poligalakturonska kislina razpade na manjše vodonopne enote.

Odstranjevanje pektina olajšajo kompleksanti, ki izločijo ione Ca²⁺ in Mg²⁺, ter neionski tenzidi, ki omogočijo adsorpcijo encimov na vlakna in zadržijo odstranjene snovi v kopeli. Pomembna je tudi mehanska

energija, ki poveča stik encimov z bombažem in s tem povečuje uspešnost izkuhavanja.

1.2 Beljenje

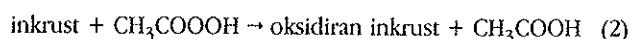
Z izkuhavanjem se ne odstranijo naravni pigmenti bombaža in semenske primesi. Zato izkuhavanju praviloma sledi beljenje. Klasično beljenje poteka z vodikovim peroksidom pri visokih temperaturah v alkalnem pri pH med 10,5 in 11. Zaradi možnosti radikalskega razpada peroksida in s tem možnosti za nastanek poškodb vlaken se v belilne kopeli praviloma dodajajo peroksidni stabilizatorji.

Za beljenje tekstilnih vlaken lahko uporabimo tudi druga oksidacijska sredstva. Peroksiocetna kislina je močan oksidant, ki se navaja kot sredstvo za beljenje tekstilnih vlaken, vendar se zelo redko uporablja. V primerjavi z vodikovim peroksidom ima nekatere prednosti: optimalna temperatura za beljenje je 50 do 70 °C, čas od 30 do 60 minut, pH med 7 in 8. Ob koncu beljenja je beliina kopel rahlo kislina in nevtralizacija ni potrebna. Izpiranje je potrebno le za odstranitev omakalnih sredstev. Ker peroksiocetna kislina razpade na očetno kislino in kisik, je ekološko neškodljiva. Poškodbe vlaken so zanemarljive [5–9].

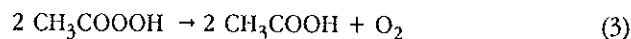
Peroksiocetna kislina se industrijsko sintetizira iz vodikovega peroksida in očetne kisline. Reakcija je prikazana z enačbo 1. Ker je reakcija ravnotežna, vsebujejo tržne raztopine manjši ali večji delež očetne kisline in vodikovega peroksida. Tržne raztopine so stabilizirane z minimalnim dodatkom kompleksanta [10].



Med beljenjem PAA oksidira obarvane primesi, pri čemer se sprošča očetna kislina, kot prikazuje enačba 2.



Poleg beljenja poteka v kopeli tudi razpad PAA, ki ga povzročajo toplota, visok pH in ioni težkih kovin (enačba 3):



1.3 Namen dela

Namen našega dela je bil izkuhati in beliti bombaž z različnimi postopki in primerjati dobljene lastnosti vlaken. Izvedli smo naslednje postopke predobdelave:

- alkalno izkuhavanje in beljenje s PAA
- bioizkuhavanje in beljenje s PAA
- bioizkuhavanje in beljenje z vodikovim peroksidom
- alkalno izkuhavanje in beljenje z vodikovim peroksidom

Alkalne pektinaze imajo optimalno aktivnost pri 50 do 60 °C in pH 7 do 9. To so tudi optimalni pogoji za beljenje s PAA. Poskusili smo združiti oba postopka in obenem izkuhati in beliti bombažna vlakna v enostopenjskem postopku ter primerjati lastnosti tako obdelanih vlaken z vlakni, obdelanimi po prej navedenih postopkih.

2.0 EKSPERIMENTALNI DEL

2.1 Material

Stoodstotna bombažna gaza tovarne Tosama, ki se uporablja kot sanitetni material. Masa kvadratnega metra je 35,5 g, gostota po votku 17 niti/cm, gostota po osnovi pa 24 niti/cm, titer niti je 33,8 dtex. Tkanina je bila škrobljena s karboksimetilceluloznim škrobilom.

2.2 Kemikalije [10]

Baylase EVO (Bayer) – sredstvo za bioizkuhavanje z alkalnimi pektinazami.

Persan – S15 (Belinka) – 15-odstotna raztopina peroksiocetne kisline, ki je v ravnotežju z vodikovim peroksidom in očetno kislino.

Lawotan RWS (CHT) – omakašno sredstvo, neionski tenzid, mešanica maščobnega alkoholetoksilata z alkoksilatom.

Teopon 100 (Teol) – pralno, omakašno sredstvo

NaOH (Šampionka) – natrijev hidroksid

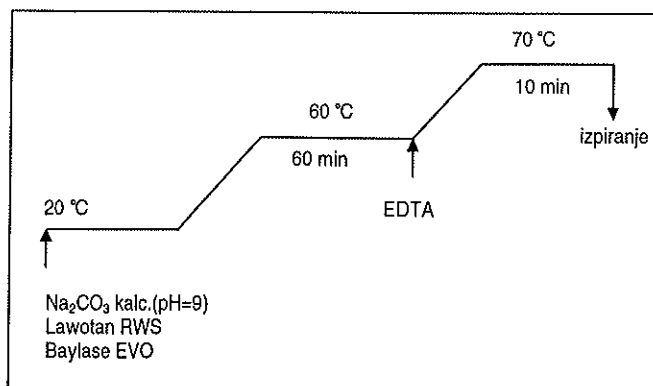
Na₂CO₃ calc. (Riedel-deHaen) – natrijev karbonat

EDTA (Aldrich) – C₁₀H₁₄N₂Na₂O₈ · 2H₂O 99 %, etilendiaminotetraocetna kislina, kompleksant.

2.3 Postopki obdelave

Uporabljeni postopki obdelav z recepturami in pogoji so prikazani v preglednici 2.

Vse postopke, razen razškrabljanja, smo izvedli v aparatu Launder-ometer pri kopelnem razmerju 1 : 20. Uporabili smo demineralizirano vodo. Vsaki obdelavi je sledilo dvakrat vroče in dvakrat hladno izpiranje.



Slika 1: Diagram encimskega izkuhavanja

Preglednica 2: Postopki z recepturami in pogoji obdelave

Postopek	Dodatki	Pogoji
Razškrabljanje	1 g/l Na ₂ CO ₃ 0,5 g/l Teopon 100	T = 60 °C, t = 60 min.
Alkalno izkuhavanje	3 g/l NaOH 1 g/l Lawotan RWS 0,5 g/l EDTA	T = 95 °C, t = 60 min
Bioizkuhavanje	2 % Baylase EVO 1 g/l Lawotan RWS Na ₂ CO ₃ do pH=9 0,5 g/l EDTA	diagram na sliki 1
Beljenje s H ₂ O ₂	7 g/l H ₂ O ₂ 35% 1 g/l Lawotan RWS 4 g/l NaOH	T = 95 °C, t = 60 min
Beljenje s PAA	15 ml/l Persan S15 NaOH 1N do pH=7 1 g/l Lawotan RWS	T = 60 °C, t = 40 min
Enostopenjsko bioizkuhavanje in beljenje s PAA	15 ml/l Persan S15 NaOH 1N do pH=7 2 % Baylase EVO 1 g/l Lawotan RWS 0,5 g/l EDTA	diagram na sliki 1

2.4 Analize

Vpojnost

Vpojnost smo merili po metodi, predpisani za farmacevtsko-sanitetne bombažne izdelke [11]. Tkanino (gazo) z maso 1 g smo štirikrat prepognili ter spustili v čašo z destilirano vodo s temperaturo 20 °C. Merili smo čas, v katerem se je tkanina potopila pod vodno gladino.

Belina

Na spektrofotometru Datacolor Spectraflash SF 600 smo na posameznem vzorcu izvedli po 20 meritev in izračunali povprečne vrednosti. Stopnjo beline W smo izračunali po formuli CIE, barvne vrednosti pa po formulah CIELAB za 10° zorni kot in standardno svetlobo D₆₅.

$$W_{10} = Y_{10} + 800 (0,3138 - x_{10}) + 1700 (0,3310 - y_{10}) \quad (4)$$

Izguba mase

Pred posamezno obdelavo in po njej smo tehtali suhe vzorce, klimatizirane 24 ur v standardni klimi (T = 20 °C +/- 2 °C, φ_{REL} = 65 %).

Povprečna polimerizacijska stopnja (DP)

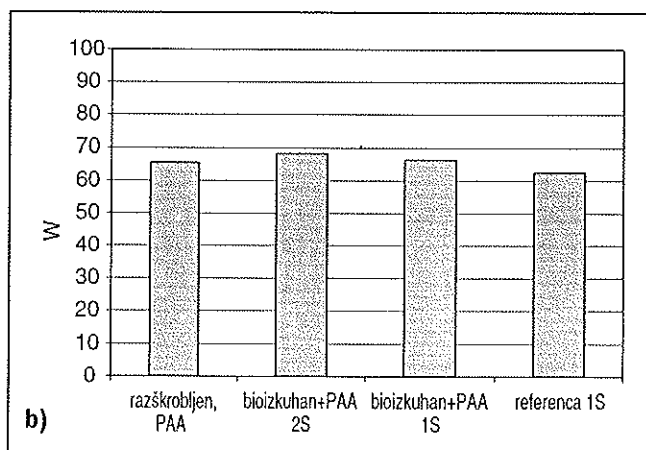
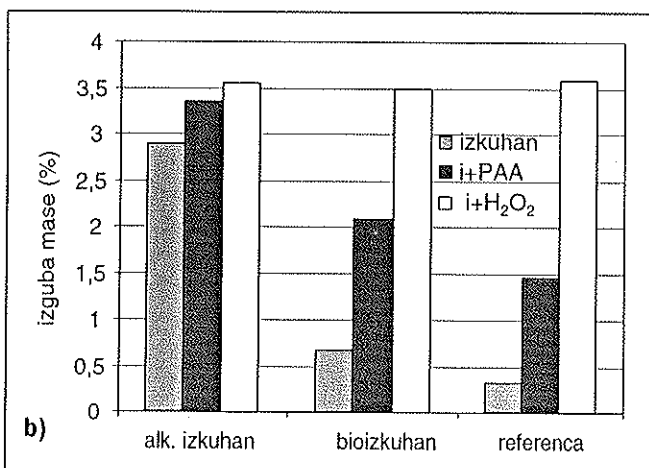
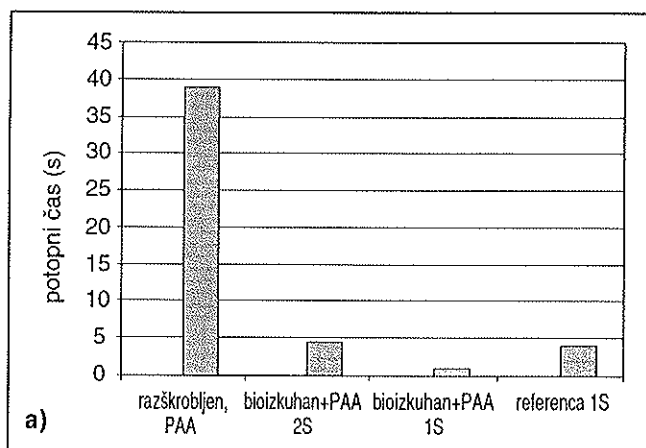
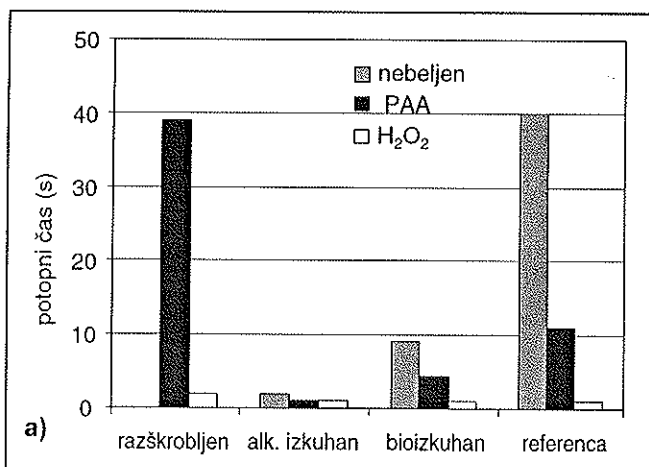
DP smo določali z viskozimetrično metodo z raztapljanjem celuloze v Couxamu.

3.0 REZULTATI IN RAZPRAVA

Slika 2 prikazuje potopni čas izkuhanih in beljenih bombažnih gaz. Neizkuhana gaza se sploh ne potopi, kar pomeni, da je popolnoma nevpojna. Alkalno izkuhavanje v največji meri izboljša vpojnost – potopni čas je le dve sekundi. Potopni čas bioizkuhanega vzorca je daljši, devet sekund, medtem ko je potopni čas refe-

renčnega vzorca kar 40 sekund. Referenčni vzorec je bil obdelan po postopku za bioizkuhavanje brez encima.

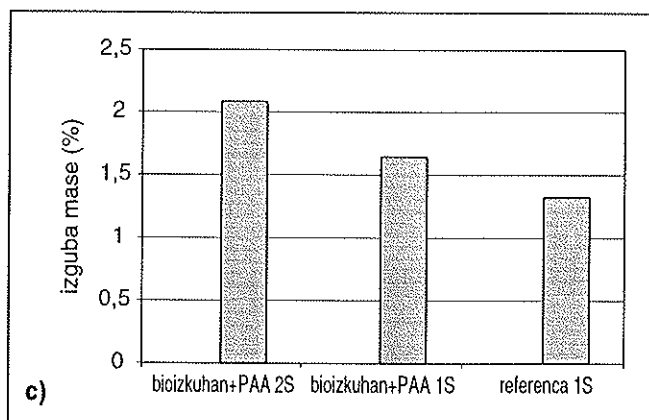
Po beljenju s PAA se vpojnost vseh vzorcev izboljša. Neizkuhan in beljen vzorec se potopi v 39 sekundah, alkalno izkuhan v le eni sekundi, bioizkuhan v 4,5 sekunde in referenčni vzorec v 11 sekundah. Kljub dobri vpojnosti pa s PAA beljeni vzorci ne morejo tekrovati z vzorci, beljenimi z vodikovim peroksidom, ki se potopijo skoraj v trenutku, celo neizkuhan vzorec se potopi v dveh sekundah.



Slika 2: a) Potopni čas in b) izguba mase vlaken po različnih postopkih obdelave

Preglednica 3: Belina izkuhanih in beljenih vzorcev

	Vzorec	CIE W	L*	C*	h
Izkuhavanje	razškrobljen	16,4	86,8	11,1	82,5
	alkalno izkuhan	41,8	91,3	7,6	84,3
	bioizkuhan	31,6	89,2	9,1	84,3
	referenca	29,8	89,3	9,5	84,1
Beljenje s PAA	razškrobljen	65,5	94,6	4,5	92,6
	alkalno izkuhan	76,8	95,6	2,8	97,1
	bioizkuhan	68,4	94,8	4,1	93,4
	referenca	63,4	94,1	4,8	92,1
Beljenje s H ₂ O ₂	razškrobljen	87,5	96,1	0,7	110,0
	alkalno izkuhan	84,8	96,1	1,2	99,5
	bioizkuhan	81,9	95,6	1,6	105,0



Slika 3: Primerjava a) vpojnosti, b) beline in c) izgube mase vzorcev, obdelanih s pektinazami in peroksiocetno kislino po enostopenjskem (1S) in dvostopenjskem (2S) postopku.

Razlika v belini ostane tudi po beljenju s PAA. Predhodno alkalno izkuhani vzorci so bolj beli kot bioizkuhani vzorci. Po beljenju z vodikovim peroksidom pa se razlike iz predhodne obdelave izenačijo. Vsi vzorci so približno enaki in imajo veliko višjo stopnjo beline kot vzorci, beljeni s PAA.

Meritve hidrofilitnosti in beline kažejo, da je izkuhavanje z NaOH bolj intenzivno in da se odstrani več primesi kot pri izkuhavanju z encimi. To nam potrjujejo tudi meritve izgube mase. Izguba mase po alkalnem izkuhavanju je približno 3-odstotna, po encimatskem pa manj kot enoodstotna. Po beljenju s PAA se bolj zniža masa pri tistih tkaninah, pri katerih je bil s samim izkuhavanjem ta odstotek manjši. Alkalno izkuhanim le približno 0,5 %, drugim pa en do dva odstotka. To pomeni, da se pri beljenju odstrani velik del tistih snovi, ki so ostale na vlaknu po izkuhavanju. Pri obdelavi v slepi kopeli je izguba mase zelo majhna, vendar takšna, da lahko sklepamo, da se odstrani del nečistoč in je material zato čistejši in bolj svetel. Skupna izguba mase po izkuhavanju in beljenju je največja pri alkalnem izkuhavanju, to je 3,36-odstotna, pri encimatskem pa se giblje med 1,5 in 2,5 odstotka.

Vzorec, obdelan s pektinazami in PAA v enostopenjskem postopku, ima dobro vpojnost (slika 3a). Potopni čas je le ena sekunda. Tudi potopni čas referenčnega vzorca je kratek, le štiri sekunde, iz česar lahko sklepamo, da ima pri izboljšanju vpojnosti glavno vlogo peroksiocetna kislina skupaj s kompleksantom EDTA. Stopnja beline je podobna kot pri vzorcih, obdelanih dvostopenjsko (slika 3b), nekoliko manjša pa je izguba mase (slika 3c).

Za oceno poškodb na vlaknih smo nekaterim vzorcem izmerili DP vrednosti. DP se pri encimatskem izkuhavanju tako rekoč ne spremeni (2732). DP vrednost pa se nato znižuje v naslednjem vrstnem redu: alkalno izkuhavanje (2569), dvostopenjsko encimsko izkuhavanje in beljenje s PAA (2520), enostopenjsko encimsko izkuhavanje in beljenje s PAA (2304), alkalno izkuhavanje in beljenje s PAA (2233), encimsko izkuhavanje in beljenje s H_2O_2 (2000), alkalno izkuhavanje in beljenje s H_2O_2 (1836). Največje poškodbe nastanejo po alkalnem izkuhavanju in peroksidnem beljenju, najmanjše pa po encimskem izkuhavanju in PAA beljenju.

4.0 SKLEPI

Najvišje stopnje beline in najboljšo vpojnost imajo vlakna po beljenju z vodikovim peroksidom. Visoke vrednosti dosežemo tako na alkalnih kot encimsko predobdelanih vzorcih. Pomanjkljivost peroksidnega beljenja je znižanje DP vlaken, velika izguba mase in močno alkalne odpadne vode.

Če alkalno izkuhan bombaž belimo s peroksiocetno kislino, dosežemo dobro vpojnost in srednjo stopnjo beline. Poškodbe vlaken so majhne, izguba mase pa zmer-

na. Vendar postopek ni ekonomičen, ker moramo med eno in drugo fazo obdelave material dobro sprati. Če dodajamo peroksiocetno kislino v alkalno kopel, hitro razpade in se ne porabi za beljenje v zadostni meri [12].

Z bioizkuhavanjem s pektinazami, ki mu sledi beljenje s peroksiocetno kislino, dosežemo le srednjo vpojnost in relativno nizko stopnjo beline. Celoten postopek je energetsko varčen in ekološko ustrezen, saj poteka pri temperaturi 60 do 70 °C, v rahlo alkalnem do kislem mediju. Vlaken in odpadne vode po beljenju ni treba nevtralizirati, s čimer se zmanjša poraba čiste vode. Poleg tega se vlakna praktično ne poškodujejo. Samo encimsko izkuhavanje pa ne zadošča za doseganje dobre vpojnosti, niti po daljšem času obdelave in višji koncentraciji encima.

Enostopenjska obdelava s pektinazami in PAA daje dobro vodovpojnost in srednjo belino. Poškodbe na vlaknih so zanemarljive, sam postopek pa je varčen glede porabe vode, časa in energije.

Raziskavo je podprlo Ministrstvo za šolstvo, znanost in šport Republike Slovenije.

VIRI

- [1] KARMAKAR, SR. *Textile Science and Technology 12, Chemical Technology in the pretreatment processes of textiles*. Amsterdam : Elsevier, 1999.
- [2] ZULIČ, D. in GRANCARIČ, AM. Alkalne pektinaze za iskuhavanje pamuka. *Tekstil*, 2002, vol. 51, no. 3, p. 128–134.
- [3] JORDANOV, I. in MANGOVSKA, B. Enzimatsko i alkalno iskuhavanje pamučnih preza i pletiva. *Tekstil*, 2003, vol. 52, no. 3, p. 104–110.
- [4] JORDANOV, I. in MANGOVSKA, B. Optimiranje enzimatskog iskuhavanja i njegova usporedba s alkalnim iskuhavanjem. *Tekstil*, 2001, vol. 50, no. 10, p. 501–508.
- [5] FORTE-TAVČER, P. Beljenje s peroksiocetno kislino. *Tekstil*, 2003, let. 46, štev. 1–2, str. 19–24.
- [6] FORTE-TAVČER, P. in KRIŽMAN, P. Bijeljenje pamuka za sanitetske proizvode s perocetenom kiselinom. *Tekstil*, 2003, vol. 52, no. 7, p. 309–315.
- [7] DENTER, U. in SCHOLLMEYER, E. Aspekte zum Einsatz von Peressigsäure als Textilchemikalie. *Melliand Textilberichte*, 1995, no. 9, p. 734–736.
- [8] HICKMAN, WS. Peracetic acid and its use in fibre bleaching. *Rew. Prog. Color*, 2002, vol. 32, p. 13.
- [9] LEDAKOWICZ, JS. et al. The possibility of Bleaching Cotton Fabric with Peracetic Acid. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 2001, vol. 9, October/December, p. 50–54.
- [10] Tehnična dokumentacija podjetij Bayer, Belinka, Teol in CHT.
- [11] *European Pharmacopoeia*. Published by Maisonneure S A., 2nd ne., France, 1993.
- [12] FORTE-TAVČER, P. in KRIŽMAN, P. pH adjustment at bleaching of cotton fibres with peracetic acid. V *Fibre-grade polymers, chemical fibres and special textiles : proceedings*. Maribor : Faculty of Mechanical Engineering, Textile Department, 2003.

Prispelo/Received: 1.1.2004; sprejeto/accepted: 03.2005