

УДК 677.11+678.066

Создание экологически чистых льносодержащих обоев

С. Н. Козлов, Л. А. Смирнова, О. М. Ольшанская, В. А. Грищенко

СЕРГЕЙ НИКОЛАЕВИЧ КОЗЛОВ — кандидат химических наук, директор ФГУП «Центральный научно-исследовательский институт пленочных материалов и искусственных кож» (ФГУП ЦНИИПИК). Область научных интересов: физикохимия и технология переработки полимеров, разработка прикладных материалов для различных отраслей промышленности (искусственные и синтетические кожи, пленочные и переплетные материалы).

ЛЮДМИЛА АЛЕКСЕЕВНА СМИРНОВА — заведующая лаборатории пленочных и переплетных материалов ФГУП ЦНИИПИК. Область научных интересов: разработка перспективных экологически чистых технологий широкого ассортимента многослойных материалов.

113184 Москва, ул. Бахрушина, д. 11, ФГУП ЦНИИПИК, тел. (095)953-23-55, факс (095)951-39-27,
E-mail snipik@mail.ru

Издавна в интерьере жилья использовали льняные ткани, которые благодаря уникальным природным свойствам благоприятно влияли на здоровье человека. В частности из них изготавливали обои, играющие значительную роль в художественно-колористическом оформлении интерьера и создании здорового микроклимата помещения.

Исследователи установили, что текстильные обои на базе льна, джута, хлопка обеспечивают высокий уровень медико-биологических характеристик воздушной среды, а именно, постоянство влажностно-температурного режима, снижение статического электричества.

В России к настоящему времени сложились все условия для организации собственного производства высоко гигиеничных и комфортных текстильных обоев.

Актуальность и необходимость их производства обусловлена постоянно растущим платежеспособным спросом на безопасные и натуральные отделочные материалы на фоне неблагоприятной экологической обстановки.

В рамках выполнения программы «Лен — в товары России» разработана экологически чистая технология производства отечественного ассортимента текстильных обоев. Работа проводилась во ФГУП ЦНИИПИК, являющимся головным исполнителем, и ФГУП ЦНИИЛКА — соисполнителя в части разработки ассортимента льносодержащих тканей применительно к текстильным обоям.

Технология разрабатывалась с учетом существующего на предприятиях производства искусственных кож оборудования и на базе отечественного сырья. Комплексные исследования включали: выбор технологических конструкций текстильных обоев и их составляющих (сырья и основ); разработку рецептур композиционных составов для покрытий с заданными свойствами; изучение реологических свойств базовых композиций при варьировании рецептурных и технологических факторов; изготовление и испытание опытных образцов обоев в соответствии с разработанными методиками; разработку документации на выпуск опытно-производственных и опытно-промышленной партий текстильных

обоев на основе льносодержащих тканей; выпуск опытно-производственных и опытно-промышленной партий текстильных обоев по оптимальным технологическим вариантам; проведение испытаний различных вариантов текстильных обоев по расширенному комплексу физико-механических, гигиенических, санитарно-химических, микробиологических, технологических и эксплуатационных качеств.

Разработанные варианты текстильных обоев представляют собой многослойный материал, лицевой стороной которого являются льносодержащие ткани определенного волокнистого состава и структуры, изнаночной стороной — экологически чистое полимерное покрытие.

Полимерное покрытие придает текстильным обоям ряд важных физико-механических и физико-химических свойств, обеспечивает им каркасность, технологичность при наклеивании, клее- и водонепроницаемость в процессе оклеивания предметов интерьера. Применительно к конструкциям обоев, выбиралось химическое сырье и основы для структурных составляющих текстильных обоев. Основными требованиями при выборе помимо достижения заданных свойств являлись экологическая чистота и доступность химического сырья, возможность переработки на существующем оборудовании.

В качестве пленкообразующих для покрытий на льняную ткань при получении текстильных обоев наносным способом были выбраны водные дисперсии — поливинилацетатная (ПВА) дисперсия, акриловые водные дисперсии марок «Эмульсар-253», природное пленкообразующее крахмал, бутадиен-стирольные латексы и производное целлюлозы, имеющее химическое и физическое сходство с целлюлозными волокнами ткани.

Пригодность указанных водных дисперсий оценивали по физико-химическим свойствам: поверхностному натяжению, вязкости, pH, сухому остатку, среднему диаметру глобул, наличию активных функциональных групп, обеспечивающих необходимые адгезионные и технологические свойства покрытий, и стабильности композиций к целевым добавкам.

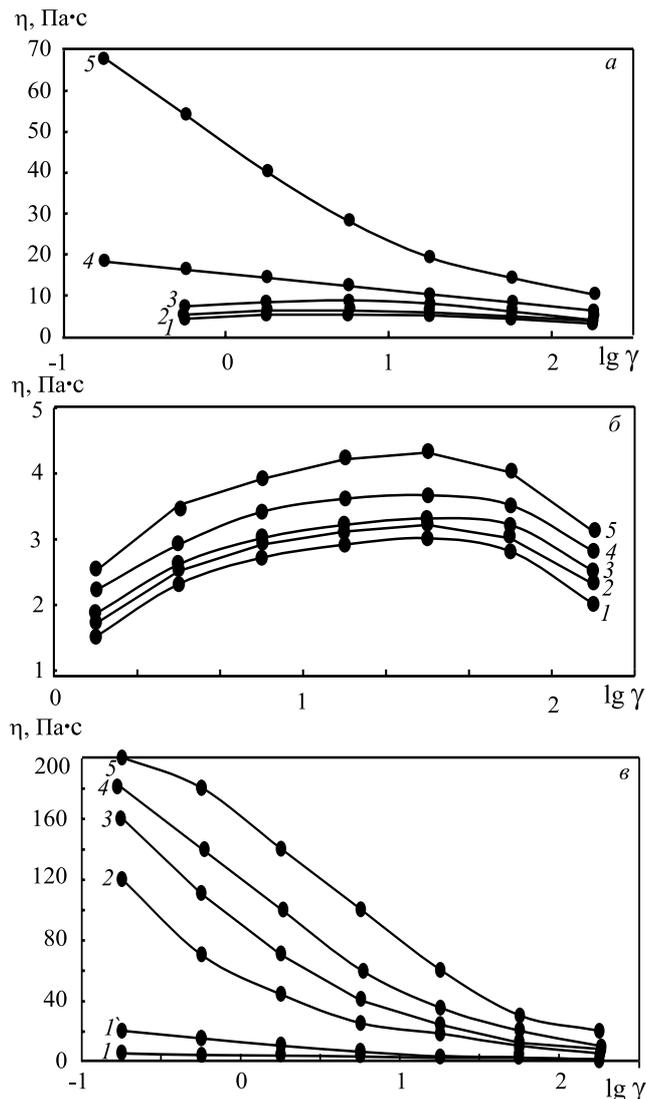


Рис. 1. Зависимость вязкости от логарифма скорости сдвига для композиций на основе производного целлюлозы, содержащих в качестве наполнителя микрокристаллическую целлюлозу (а), смесь каолина с литопоном 1 : 5 (б) и смесь каолин : литопон : МКЦ 1 : 5 : 1 (в) (в масс. ч. на 100 масс. ч. полимера):
 1 – 0; 1' – 5; 2 – 10; 3 – 30; 4 – 50; 5 – 70

При разработке рецептур композиционных составов на основе вышеуказанных пленкообразующих проведен выбор специальных добавок (наполнителей, загустителей, защитных коллоидов, смачивателей, модификаторов, диспергаторов) с изучением влияния наиболее значимых компонентов на реологию композиций (текучесть, вязкость). Эффективность добавок оценивали также по их доступности, совместимости с пленкообразующими, обеспечению технологичности смешения, стабильности композиций во времени и экологической чистоте.

Исследования реологических свойств композиций с введением различных минеральных (литопон, каолин) и органического (порошковая микрокристаллическая целлюлоза) наполнителей-модификаторов позволи-

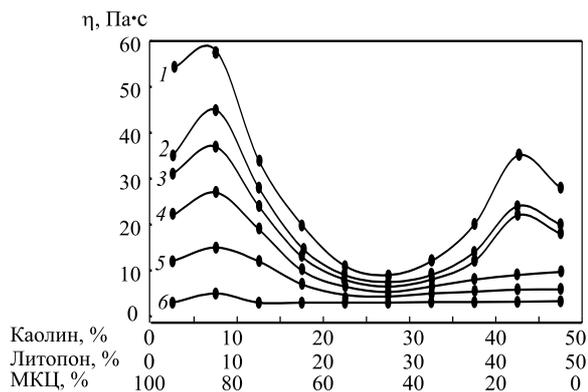


Рис. 2. Зависимость вязкости крахмально-латексных композиций от соотношения наполнителей каолина—литопона—МКЦ (в %) при различных скоростях сдвига: 1 – 0,3; 2 – 0,5; 3 – 0,9; 4 – 1,5; 5 – 2,7; 6 – 13,5 с

ли установить степень их влияния на технологичность нанесения композиции на ткани и характер изменения ее вязкости.

Реологические свойства изучали на ротационном вискозиметре с коаксиальными цилиндрами марки «Реотест-2» (Германия) в широком интервале скоростей сдвига от 0,1667 до 145,8 с⁻¹.

На рис. 1 на примере композиции на основе производного целлюлозы с введением отдельно взятых наполнителей и их смесей наглядно проиллюстрирован характер изменения вязкости смесей при различных скоростях сдвига (контрольная композиция 1).

По кривым течения рассчитывали коэффициент структурированности композиции как отношение вязкости η системы при неразрушенной ($\gamma = 0,1667$ с⁻¹) и разрушенной структурах ($\gamma = 24,3$ с⁻¹), по которому оценивали эффективность действия каждого наполнителя.

Анализ реологических кривых (см. рис. 1) показал, что введение микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) вызывает более значительное увеличение динамической вязкости и структурированности исходной композиции по сравнению с композицией, содержащей только минеральные наполнители (литопон, каолин). Увеличение структурированности при введении МКЦ свидетельствует об образовании в системе пространственной сетки из анизометрических частиц наполнителя, что объясняет получение хорошего загущающего эффекта при сохранении высокой текучести смеси. Характер кривых течения композиций, содержащих смесь минеральных и органического наполнителей (рис. 1, в) аналогичен характеру кривых композиций с МКЦ (см. рис. 1, а).

Исследована реология наполненной крахмально-латексной композиции от соотношения (в %) каолина, литопона и МКЦ (рис. 2).

Нетрудно заметить, что частичная или полная замена каолина на целлюлозный наполнитель в составе крахмально-латексной композиции не вызывает существенных изменений ее реологических свойств. Аналогичные результаты получены нами при изучении реологии композиций на основе поливинилацетатной и акриловой дисперсий.

По результатам исследований реологических свойств установлены оптимальные соотношения наиболее эф-

Таблица 1

Результаты санитарно-химических исследований образцов текстильных обоев

№ образца, покрытие	Содержание в воздушной среде, мг/м ³				
	Вещество (ПДК)	Выдержка, сут	При температуре, °С		
			20	40	60
27-1, Крахмально-латексное	Стирол (0,002)	1	Не обнаружен	Не обнаружен	Следы
		3	То же	Следы	0,001
	Формальдегид (0,003)	1	Не обнаружен	Не обнаружен	Следы
		3	То же	То же	0,0015
26-1, Производное целлюлозы	Формальдегид (0,003)	1	Не обнаружен	Не обнаружен	Не обнаружен
		3	То же	То же	То же
10-15/1, Поливинилацетатное	Винилацетат (0,15)	1	Не обнаружен	Не обнаружен	0,03
		3	То же	0,02	0,05
	Формальдегид (0,003)	1	Не обнаружен	Не обнаружен	Не обнаружен
		3	То же	То же	То же

Таблица 2

Интегральные показатели водных вытяжек образцов текстильных обоев

№ образца	Сухой остаток, г/л		Окисляемость, мг О/л		Бромируемость, мг Вг/л	
	1 сут	6 сут	1 сут	6 сут	1 сут	6 сут
27-1	0,031	0,038	21,34	40,82	53,05	20,93
26-1	0,021	0,038	16,67	42,28	19,17	38,35
10-15/1	0,029	0,047	14,4	39,75	16,79	42,66

фактивных наполнителей литопона, каолина и МКЦ. В качестве загустителей, диспергаторов, защитных коллоидов для водных дисперсий наиболее целесообразно использовать крахмал, казеин, натриевую соль карбоксиметилцеллюлозы, гидролизованый полиакрилонитрил, в качестве диспергатора — поверхностно-активное вещество неионогенного типа ОП-10.

Для акриловых дисперсий лучшие загущающие свойства и необходимую текучесть обеспечивают акриловые загустители АК-216, АК-630 в сочетании с крахмалом.

На базе полученных данных были разработаны рецептуры композиционных составов для покрытий и клеев, технологические режимы нанесения их на льносодержащие ткани и методики изготовления опытных образцов текстильных обоев.

Опытные образцы текстильных обоев изготавливали на пилотной установке с универсальной наносно-сушильной машиной фирмы «Матисс» (Германия) и на лабораторном стенде с наносным и дублирующим устройством. Для лицевой стороны образцов текстильных обоев использовали опытные образцы льносодержащих тканей различного состава и структуры, созданные в ЦНИИЛКА в соответствии с рекомендациями дизайнеров и требованиями ЦНИИПИК.

На основании результатов лабораторных исследований и опытно-экспериментальных работ разработаны четыре рецептуры полимерных покрытий:

1 — на основе наполненной модифицированной композиции, содержащей тройную систему пленкообразующих (крахмал + латекс СКС-65ГП + латекс БС-85);

2 — на основе модифицированной крахмалом наполненной поливинилацетатной дисперсии;

3 — на основе модифицированной наполненной акриловой дисперсии марки Эмульсар-275;

4 — на основе пигментированного и модифицированного раствора производного целлюлозы (целлюлозная композиция).

Испытания выбранных образцов обоев проведены по основным показателям, характеризующим уровень гигиенических свойств (гигроскопичность, влагоотдача, миграция химических веществ в воздушную и водную среду). Хороший уровень гигроскопичности и влагоотдачи, практически соответствующий свойствам используемых льносодержащих тканей, показали образцы с покрытиями на основе водных дисперсий полимеров: поливинилацетатной (7,8 % / 5,7 %) и крахмально-латексной (7,1 % / 5,3 %) соответственно. Для образцов с целлюлозным покрытием указанные показатели составляют — 5,6 % / 4,7 %.

Для определения миграции химических веществ проведены санитарно-химические исследования образцов в соответствии с Временными методическими указаниями по гигиенической оценке искусственных кож и пленочных материалов, М. 1979, № 2035–79 (табл. 1, 2).

Как выяснилось, все образцы отвечают санитарно-химическим требованиям, но наиболее чистым в санитарном отношении является покрытие на основе производного целлюлозы, из которого не выделяется ни в водную, ни в воздушную среду никаких веществ.

Апробирование разработанных технологий получения текстильных обоев методом нанесения с выработкой опытных образцов текстильных обоев на основе опытных льносодержащих тканей проводили на предприятии промышленности искусственных кож, имеющем необходимые виды наносного оборудования (ОАО «Щелков-

Свойства опытных образцов текстильных обоев на основе льносодержащих тканей и зарубежных обоев

Состав, показатели	Опытные образцы		Импортные образцы обоев			
	27-1	26-1	Текстильные дублированные обои		Бумажные	Бумажные с покрытием фирмы «Раш»
			Фирмы «Раш»	Фирмы «Декори и Декори»		
Лицевая сторона	Ткань 27-1	Ткань 26-1	Ткань	Ткань	Бумага	ПВХ-покрытие
Подложка	Крахмал—латекс	Производное целлюлозы	Бумага	Бумага	—	Бумага
Масса, г/м ²	290	295	200	220	85	240
Жесткость, сН	17,2	19,5	20,5	19,7	11,0	32,4
Гигроскопичность, %	7,1	5,6	3,1	3,4	7,0	2,1
Влагоотдача, %	5,3	4,7	2,3	2,5	5,9	1,0
Светостойкость, балл	4,5	4,0	3,5	3,5	3,5	4,0
Коэффициент звукопоглощения на частотах						
2500 Гц	0,01	0,06	—	0,01	—	—
3200 Гц	0,02	0,12	0,01	0,02	0,01	—
4000 Гц	0,04	0,17	0,02	0,03	0,02	0,01
Напряженность электростатического поля, кВ/м:						
до нагрузки	3,0	2,0	5,0	4,5	4,5	6,0
после нагрузки	4,0	2,5	6,0	5,5	4,0	8,0

ская фабрика технических тканей», Щелково, Московская обл.). В процессе апробирования откорректированы рецептуры композиций для покрытий применительно к типам используемых льносодержащих тканей и технологические режимы на всех операциях выбранного оборудования.

Сравнительная оценка свойств опытных образцов текстильных обоев, полученных на отечественном производственном оборудовании наносным методом, с зарубежными обоями (табл. 3), показала, что по гигиеническим свойствам разработанные текстильные обои в 2,5–3 раза превосходят импортные материалы фирм «Раш» и «Декори и Декори». Гигиенические свойства полученных образцов практически идентичны свойствам исходных льносодержащих тканей т. е. покрытие позволяет сохранить высокие гигиенические свойства льносодержащих тканей.

Полученные результаты показали эффективность разработанных технологий наносного способа получения текстильных обоев с покрытием на основе производного целлюлозы и водных дисперсий полимеров и целесообразность проведения дальнейших работ по отработке и освоению в производстве принципиально нового ассортимента текстильных обоев, в которых покрытие не только выполняет роль экологически чистой подложки-каркаса и элемента конструкции, гарантирующего удобство эксплуатации, а обеспечивает требуемый уровень санитарных свойств.

Гигиенические исследования образцов льносодержащих текстильных обоев с оптимальными свойствами проведены в Центре Государственного санитарно-эпидемиологического надзора г. Москвы. Установлено, что материал является экологически чистым, допускается к производству, реализации и применению его в жилых и административных помещениях.

В процессе выпусков опытно-производственных партий с использованием различных вариантов льносодержащих тканей и рецептур покрытий отработаны технологии и определены оптимальные рецептуры композиционных составов для покрытий текстильных обоев, технологические режимы выработки текстильных обоев, уточнены требования к льносодержащим тканям. Особое внимание было обращено на состав тканей и их ширину (не более 90 см). Выяснено, что не следует включать в состав льносодержащих тканей для текстильных обоев более 20 % синтетических волокон (лавсан, ПАН и др.), в противном случае резко снижается светостойкость текстильных обоев (с 4 до 1,5 баллов) и ухудшаются гигиенические свойства (гигроскопичность и влагоотдача в 2–3 раза ниже, чем у обоев из смеси льняных, вискозных и хлопковых нитей).

Сравнительная оценка физико-механических свойств опытно-производственных образцов текстильных обоев приведена в табл. 4.

При изготовлении текстильных обоев для качественного нанесения полимерной композиции на производственном оборудовании и во избежание проникнове-

Таблица 4

**Физико-химические свойства текстильных обоев в зависимости от волокнистого состава
льносодержащей ткани**

Показатель	Образцы обоев (соответственно используемым тканям)					
	27-1	26-1	11-98-1	38	42-1	42-5
Толщина, мм	0,53	0,54	0,58	0,53	0,68	0,53
Масса 1 м ² , г	296	310	230	315	286	263
Жесткость, сН						
поперечная			4,0	3,64	7,2	6,9
продольная	17,2	24,1	15,2	12,0	16,7	24,5
— после светотеплового старения	23,6	25,9	20,7	11,9	21,9	31,3
Усадка, %						
продольная	3,8	4,0	4,4	0,94	1,0	0,9
поперечная	0,75	0,6	1,1	0,35	0,5	0,3
Гигроскопичность, %	6,9	6,6	6,1	1,9	6,6	7,6
Влагоотдача, %	5,2	5,1	5,0	1,3	5,3	5,8
Светостойкость, балл	4,5	3	2,5	2	1	2,5
Огнестойкость						
— остаточное горение за 10 с	33	30	14	19	15	12
— остаточное тление за 10 с	73	170	88	нет	40	60

ния ее на лицевую сторону льносодержащей ткани следует использовать ткани с поверхностной плотностью 230–280 г/м². Новое технологическое решение, найденное специалистами ЦНИИПИК и расширяющее ассортимент текстильных обоев, позволяет использовать более экономичные разреженные ткани с поверхностной плотностью 120–180 г/м². Изнаночная сторона ткани, в этом случае, предварительно фиксируется с помощью специально разработанного состава, препятствующего пробираванию полимерной композиции на лицевую сторону ткани, с последующим закреплением структуры материала на ширильной машине. Для реализации новой технологии совместно с фабрикой организованы работы по комплектации отдельной технологической линии на базе имеющегося на фабрике оборудования.

Необходимость создания отдельной линии для изготовления текстильных обоев с покрытиями на основе водных дисперсий полимеров диктуется прежде всего высокими требованиями современного рынка к качеству и дизайну поставляемого материала, а также все возрастающим потребительским спросом на текстильные обои, о чем свидетельствуют данные маркетинговых исследований и рекламных компаний.

Итоги выпусков и испытаний опытно-производственных образцов текстильных обоев (17 вариантов) с уточненными рецептурами полимерных покрытий, требованиями к льносодержащим тканям и оборудованию были заложены в нормативно-техническую документацию для выпуска опытно-промышленных партий текстильных обоев.

Оптимальные варианты опытно-производственных текстильных обоев были испытаны на дополнительный комплекс потребительских свойств, характеризующий уровень комфортности помещения и защиты человека от неблагоприятного воздействия внешней среды: напряженность электростатического поля, акустические свой-

ства (шумопоглощение), микробиологические свойства (табл. 5).

Для получения сравнительных данных при испытаниях текстильных обоев на электризуемость и шумопоглощение были взяты стандартные обои, наиболее широко реализуемые на отечественном рынке (бумажные без покрытия и водостойкие обои со вспененным ПВХ и акриловым покрытиями) и зарубежные текстильные обои, данные по которым приведены в табл. 3.

Оценка электризуемости проводилась в соответствии с санитарными правилами и нормами (СПиН 001–96, СПиН 2.12.729–99) и методическими указаниями по санитарно-гигиеническому контролю полимерных строительных материалов, предназначенных к применению в строительстве жилых и общественных зданий (МУ № 2158–80). Было установлено, что электризуемость льносодержащих тканей и текстильных обоев на их основе до и после нагрузки находится практически на одном уровне и в 3–7 раз ниже предельно допустимого уровня.

Электризуемость стандартных образцов обоев после нагрузки (что более полно характеризует поведение обоев в условиях эксплуатации) в 2–3 раза выше, чем у текстильных обоев. Самая высокая электризуемость — у обоев с поливинилхлоридным покрытием. Самая низкая электризуемость — у текстильных обоев с покрытием на основе водной поливинилацетатной дисперсии. Электризуемость текстильных обоев значительно увеличивается при содержании в пряже более 20% полиэфирного волокна.

Уровень шумопоглощения текстильных обоев определяли при исследованиях образцов на акустическом интерферометре фирмы «Брюль и Кьер» (Дания) при нормальном падении звука. Выявлено, что текстильные обои в диапазоне частот 1000–2500 Гц обладают лучшими звукопоглощающими свойствами по сравнению с тка-

Потребительские свойства текстильных обоев с оптимальными вариантами полимерных покрытий

Показатель	Текстильные обои			Контрольные материалы		
	27-1	10-18	10-15/1	Ткань 27-1	Обои бумажные	Обои с полимерным покрытием
Состав ткани	Лен, хлопок, вискоза	Лен, хлопок, вискоза ПЭ	Лен, вискоза, ПЭ	Лен, хлопок, вискоза	Бумага	Бумага
Состав покрытия	Крахмал–латекс	На основе эфира целлюлозы	На основе ПВА-дисперсии	—	—	ПВХ акрилат
Коэффициент звукопоглощения на частотах						
1000 Гц	—	0,02	0,01	—	—	—
2000 Гц	—	0,04	0,02	—	—	—
2500 Гц	—	0,04	0,04	0,02	0,01	—
3200 Гц	0,01	0,11	0,06	0,03	0,02	—
4000 Гц	0,01	0,15	0,07	0,05	0,03	0,01
Напряженность электростатического поля, кВ/м						
до нагрузки	3,0	4,0	2,0	2,0	4,0	2,0
после нагрузки	4,0	5,0	2,5	3,5	3,5	6,0
Развитие микроорганизмов на материале, балл	1	2	2	—	4	—

нями и стандартными обоями. Наиболее высокий уровень звукопоглощения (80–100 %) достигается в случае, когда обои и ткани удаляются от жесткой поверхности на 100–300 мм.

Для оценки уровня микробиологических свойств текстильных обоев, который характеризует поведение обоев в различных климатических условиях, проведены микробиологические исследования образцов текстильных обоев на основе разработанных покрытий и льносодержащих тканей. Испытания образцов на устойчивость к развитию микроорганизмов по ГОСТ 9.802-84 (метод А) показали, что текстильные обои со всеми видами покрытий и без введения фунгицидов являются грибостойким материалом (грибостойкость 1–2 балла). Ткань — не грибостойка.

Таким образом, выявлено, что разработанные покрытия являются не только экологически чистыми, но и придают текстильным обоям высокую устойчивость к развитию микроорганизмов, что очень важно при эксплуатации обоев в условиях повышенной влажности и температуры. По данному показателю разработанные варианты текстильных обоев не имеют аналогов.

По результатам выпусков и испытаний, производственных образцов текстильных обоев по расширенному комплексу физико-механических, физико-химических, санитарно-гигиенических и технологических свойств к освоению в производстве рекомендованы оптимальные технологии текстильных обоев: 1 — с покрытия-

ми на основе производного целлюлозы, 2 — на основе ПВА-дисперсии.

Целесообразность и перспективность проведенной работы по созданию отечественного высоко гигиеничного ассортимента текстильных обоев на основе льносодержащих тканей подтверждена в процессе участия во всероссийских и международных выставках, где выявлен значительный интерес и спрос на разработанные варианты текстильных обоев: региональном Московском конкурсе тканей, материалов и коллекций модной одежды «Лен — в товары России», Всероссийской ярмарке-выставке «Российский лен-2000», «Технологии из России», «Иновация-99», Межреспубликанских Федеральных оптовых ярмарках товаров текстильной и легкой промышленности, «Твой Дом», «Евроремонт», 1 Московском Международном Салоне инноваций и инвестиций. На Международном Салоне изобретений в Женеве в 2000 г. зарубежные фирмы проявили повышенный интерес к представленным образцам текстильных обоев, которые были награждены серебряной медалью и дипломом. На Международном салоне «Эврика» в Брюсселе (октябрь 2001 г.) представленные образцы текстильных обоев отмечены золотой медалью.

Научная новизна разработки защищена 2 патентами на изобретения «Декоративный слоистый материал и способ его получения (варианты)» № 2151063 и № 2151064 от 20.06.2000 г.