

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**ТАШКЕНТСКИЙ ИНСТИТУТ ТЕКСТИЛЬНОЙ ЛЕГКОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

**М.З.АБДУКАРИМОВА, И.А.НАБИЕВА, М.Х.МИРЗАХМЕДОВА,
К.М.РАСУЛОВА, А.М.КИСЕЛЕВ**

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОТДЕЛКИ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Учебник

(под редакцией проф. А.М.Киселева)

Ташкент - 2021

УДК 230.12.372
КВК 37.23(5Ў36)

«ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОТДЕЛКИ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ» М.З.Абдукаримова, И.А.Набиева, М.Х.Мирзахмедова, К.М.Расулова, А.М.Киселев. Учебник. / Под ред. д.т.н., профессора А.М.Киселева.- Ташкент.: «Фан зиёси». 2021, 307 с.

В учебнике содержатся современные сведения о строении и свойствах текстильных волокон и характере их изменения в условиях проведения отделочных операций.

Изложены теоретические основы процессов подготовки текстильных волокнистых материалов к крашению и печатанию с раскрытием особенностей физико-химических превращений различных волокон при реализации подготовительных технологий. Отражены перспективные, в том числе, биохимические процессы подготовки текстильных материалов различного волокнистого состава.

Рассмотрены базовые теоретические положения, лежащие в основе крашения текстильных материалов различными классами красителей с учетом кинетических, термодинамических и сорбционно-диффузионных параметров соответствующих процессов. Затронуты актуальные вопросы физической и химической интенсификации технологий колорирования текстиля.

Представлена информация о теоретических и практических аспектах процессов печатания текстильных материалов с акцентом на реологические и структурно-механические свойства печатных красок, их печатно-технические характеристики и методы определения качества узорчатой расцветки. Дана оценка состояния и перспектив развития различных видов текстильной печати.

Содержание учебника включает основные теоретические положения в применении к технологиям заключительной отделки волокнистых материалов. Наряду с описанием механизмов и специфических признаков процессов общих и специальных видов заключительной отделки различных видов текстильных материалов, представлена информация о технологических регламентах соответствующих процессов и используемых отделочных препаратах. Отмечена повышенная эффективность операций заключительной отделки проводимых с использованием бесформальдегидных продуктов, ферментативных препаратов, а также при совмещении с колорированием текстильных материалов. Особенное внимание уделено крашению и отделке абровых шелковых тканей.

Специальный раздел учебника посвящен рассмотрению свойств наноразмерных систем, наноматериалов и нанотехнологий, применение которых в индустрии текстиля позволяет создать новое поколение текстильных волокон, материалов и изделий с улучшенными и уникальными свойствами.

Рецензенты:

Примкулов М.Т.

Рафиков А.С.

ТКТИ, профессор кафедры «Технология целлюлозы и древесины» д.т.н., профессор
ТИТЛП, профессор кафедры «Химия» д.х.н., профессор

ISBN 9789943709225

© М.Абдукаримова и др. 2021 г.
© «Фан зиёси». 2021 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Дисциплина «Теоретические основы отделки волокнистых материалов» предназначена для магистров, проходящих подготовку по специальности 5А 320402 «Химическая отделка органических веществ (Химическая отделка волокнистых материалов)» и базируется на интегрированных знаниях студентов, полученных в бакалавриате при изучении теоретических и практических аспектов, определяющих сущность технологий подготовки, крашения, печатания и заключительной отделки текстильных материалов.

С целью выполнения Постановления Президента Республики Узбекистан ПП-2687 от 7 февраля 2016 года «О программе мер по дальнейшему развитию текстильной и швейно-трикотажной промышленности на 2017-2019 годы» в последнее время работа данной отрасли направлена на расширение ассортимента и объектов производства конкурентоспособной, экспортно ориентированной продукции, востребованной на внешних рынках, в частности, за счет глубокой переработки хлопковых волокон и шелкового сырья.

Современный специалист должен обладать глубокими знаниями теоретической и технологической сущности отделочных процессов для успешного решения задач по созданию инновационных и интенсифицированных технологий, повышению качества текстильных изделий при улучшении показателей ресурсосбережения и экологической безопасности текстильно-отделочного производства.

В учебнике основное внимание уделено вопросам теории и физико-химических механизмов отделочных процессов, включая подготовку текстильных материалов к крашению и печатанию, собственно колорирование текстиля и его заключительную отделку. В конце каждого раздела (главы) приведены примеры новых технологий и методов их интенсификации с применением физических, химических и биоактивных воздействий, а также дана оценка возможности совмещения отделочных операций с целью сокращения расхода химических материалов и красителей, продолжительности производственных циклов и объема производственных сточных вод.

При рассмотрении и изложении этих вопросов широко представлены результаты исследований и достижения отечественных и зарубежных ученых в области текстильной химии и технологии, а также опыт обучения студентов в российских и других родственных высших учебных заведениях. В частности, нашли отражения результаты работ, выполненных в научных школах под руководством известных ученых, профессоров Б.Н.Мельникова, А.А.Хархарова, Г.Е.Кричевского, А.М.Киселева, В.В.Сафонова, И.Б.Блиничевой, С.Ф.Садовой, М.З.Гулражани, Т.Виккерстафа, Р. Петерса и др.

В первой главе приведены основные сведения о строении и свойствах натуральных и химических волокон, о влиянии на их структуру температурных воздействий, водной и органической сред. Выделена роль естественных и приобретенных примесей и дана оценка их влияния на химические и физико-механические показатели волокнообразующих полимеров.

Вторая глава посвящена процессам подготовки текстильных материалов к крашению и печатанию с акцентом на механизмы удаления примесей и физико-химических превращений в структуре волокон. Здесь же представлена информация о некоторых инновационных разработках в области подготовки текстильных волокнистых материалов.

В третьей главе содержатся базовые теоретические положения, на основании которых раскрыты механизмы процессов крашения текстильных материалов различными классами красителей с привлечением фундаментальных законов физической химии и термодинамики. Рассмотрены вопросы состояния красителей в водной, неводной и органической средах и в фазе волокна, показаны закономерности массопереноса красителей, их сорбции, диффузии и фиксации на волокнистом субстрате. Раскрыты возможности физико-химической и биоактивной интенсификации красильных процессов с целью формирования окрасок с высоким колористическими и прочностными показателями, в том числе, на тканях «хан-атлас» из натурального шелка.

В четвертой главе изложены теоретические основы процесса печатания текстильных материалов с анализом реологических, структурно-механических и печатно-технических свойств загусток и печатных красок, определяющих качественные показатели узорчатой расцветки текстиля. Представлена информация о современных технологиях печати перспективными классами красителей (пигменты, активные, кубовые, дисперсные).

Пятая глава посвящена изложению теоретических основ заключительной отделки текстильных материалов с трактовкой механизмов реакций, протекающих при малоусадочной и несминаемой отделке хлопчатобумажных тканей. Представлена информация о современных бесформальдегидных и совмещенных способах отделки текстиля, выделены вопросы целей и сущности специальных видов заключительной отделки, а также состояния и перспектив развития отделки текстильных материалов из белковых волокон.

В шестой главе представлен обзор инновационных процессов модификации, колорирования и сообщения новых, в ряде случаев, уникальных свойств текстильным материалам и изделиям на основе применения наноразмерных систем (препаратов) и нанотехнологий.

Учебник адресован бакалаврам, магистрам и аспирантам текстильных вузов, а также преподавателям, специалистам и работникам научно-исследовательских организаций, текстильных фирм и предприятий.

Все замечания и пожелания по содержанию и оформлению учебника будут приняты авторами с благодарностью и учтены в дальнейшей работе

ВВЕДЕНИЕ

Перспективные задачи текстильной промышленности Основной задачей, стоящей перед текстильной промышленностью, является быстрое техническое и технологическое оснащение предприятий на основе современных достижений науки и техники, что будет способствовать выпуску качественной, конкурентоспособной и импортозамещающей продукции. Развитие текстильно-отделочных производств тесно связано с прогрессом всей текстильной промышленности и при этом необходимо решение таких важных вопросов, как оптимизация баланса сырьевых ресурсов, расширение ассортимента продукции в соответствии с современными направлениями стиля и моды, разработка ресурсосберегающих и экологически ориентированных отделочных технологий, обеспечивающих выпуск новых видов изделий, соответствующих требованиям международных стандартов безопасности и качества. В решении указанных задач большое значение имеет создание и внедрение высокопроизводительных, современных технологических процессов, применение эффективных методов физико-химической и биоактивной интенсификации, новых типов красителей и текстильно-вспомогательных веществ, включая наноразмерные препараты последнего поколения.

Учебник «Теоретические основы отделки волокнистых материалов» содержит необходимую теоретическую и прикладную информацию, относящуюся ко всем базовым технологиям текстильно-отделочного производства и может служить руководством для решения тех задач и реализации тех перспективных направлений развития текстильной промышленности, о которых сказано выше, поскольку представленная информация базируется на фундаментальных положениях химической технологии волокнистых материалов, результатах научных исследований и материалах, содержащихся в патентной и научно-технической литературе последних лет.

Учебник «Теоретические основы отделки волокнистых материалов» при его использовании в учебном процессе будет способствовать повышению уровня подготовки специалистов химиков-технологов для текстильных предприятий и фирм Узбекистана и других регионов, где развивается отрасль текстильной и легкой промышленности.

ГЛАВА I

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ТЕКСТИЛЬНЫХ ВОЛОКНАХ

Знание строения и свойств текстильных волокон, являющихся основным объектом отделочных процессов, позволяет оптимизировать их структуру и повысить реакционную способность с одновременным предохранением от возможных негативных последствий механической, химической, термоокислительной и биохимической деструкции.

Текстильные волокна отличаются по происхождению, химическому строению и физической структуре, что предопределяет различия в технологиях их переработки в готовую продукцию.

В настоящее время в текстильной промышленности широкое применение находят изделия из природных (хлопковое, льняное, шерстяное, шелковое), искусственных (вискозное, ацетатное) и синтетических (полиэфирное, полиамидное, полиакрилонитрильное, полиуретановое, полиолефиновое) волокон. Классификация текстильных волокон представлена на рис. 1.1

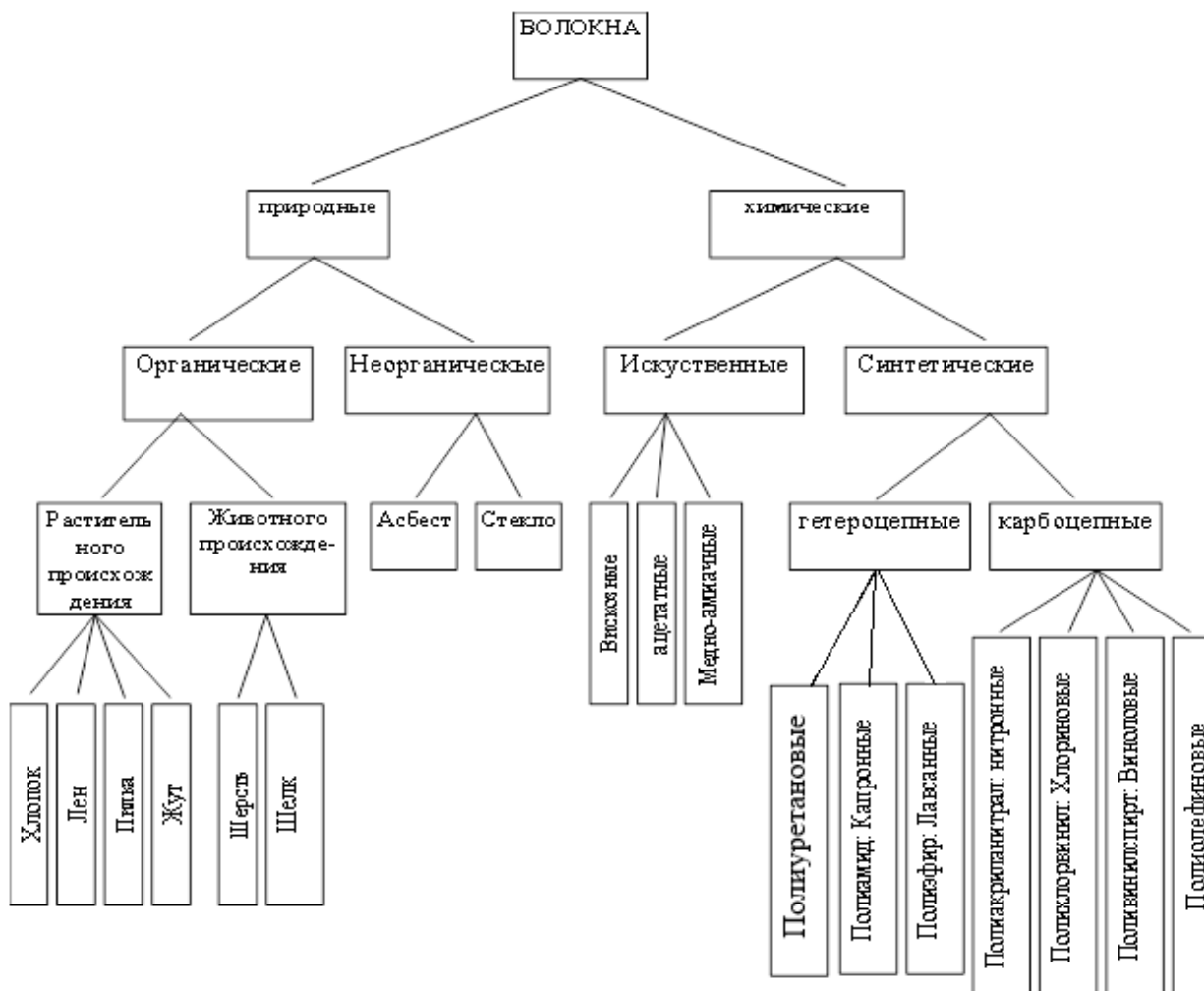


Рисунок 1.1. Классификация текстильных волокон.

Степень полимеризации и относительная молекулярная масса у природных волокон выше, чем у химических и натуральные волокна имеют

большее количество химически активных функциональных групп. В отличие от природных, синтетические волокнообразующие полимеры характеризуются меньшим размером и более плотной упаковкой макромолекул, низким числом активных групп и малым значением доступного свободного объема, определяемого количеством микропор и пустот в структуре полимера.

К основным искусственным волокнам относятся вискозное, медноаммиачное и ацетатные (ди- и триацетатные, по свойствам близкие к синтетическим).

Вискозные (гидратцеллюлозные) волокна обладают сравнительно низкой молекулярной массой и более рыхлой упаковкой макромолекул, что, наряду с достаточным количеством активных функциональных групп, делает их более восприимчивыми для красителей и химических реагентов по сравнению с волокнами хлопка.

Ацетатные волокна на основе эфиров целлюлозы, в зависимости от степени замещения гидроксильных групп, приближаются по свойствам к искусственным (диацетатные) или синтетическим (триацетатные) волокнам.

По отношению к воде и способности к поглощению влаги текстильные волокна подразделяются на *гидрофильные*, способные к набуханию в водной среде и имеющие высокую равновесную влажность и *гидрофобные*, обладающие низкой влагопоглощающей способностью.

По отношению к действию температуры волокна разделяются на *термореактивные*, которые разрушаются под действием высокой температуры и *термопластичные*, у которых деструкция происходит через предварительную стадию плавления полимера. Природные и гидратцеллюлозные волокна являются гидрофильными и термореактивными полимерами, а ацетилцеллюлозные и синтетические – гидрофобными и термопластичными.

Синтетические волокна, получаемые из мономеров различными методами полимеризации (поликонденсации) по химическому строению разделяются на *карбоцепные* (основная цепь полимера состоит только из атомов углерода) и *гетероцепные* (содержащие в основной цепи кроме атомов углерода атомы других элементов: S, N, O и др.).

Волокнообразующие полимеры могут состоять из звеньев одинаковых мономеров или из сополимеров, включающих различные момеры.

1.1. Основные свойства волокнообразующих полимеров

Общим свойством волокнообразующих полимеров природного и искусственного происхождения является линейность строения и гибкость макромолекул. Свойства волокнистых материалов зависят от химического строения волокнообразующих полимеров и их морфологической и надмолекулярной структуры. Отличительным признаком волокнообразующих полимеров является высокое значение молекулярной массы: от 100-200 тыс. до 1.2 млн. а.е.м. Молекулярная масса волокна определяет такие его свойства, как эластичность, устойчивость к трению и многократным деформациям. Снижение

молекулярной массы полимера в результате его деструкции отрицательно отражается на физико-механических характеристиках текстильных волокон.

Волокнообразующие полимеры отличаются по надмолекулярной и химической структуре. Под влиянием внешних воздействий (механическая обработка, действие химических реагентов, температуры, излучений и др.) в них могут происходить конформационные трансформации, что позволяет целенаправленно изменять чувствительность текстильных волокон к различным видам деструкции.

В макромолекулах волокнообразующих полимеров содержатся различные реакционноспособные функциональные группы: [-ОН; -NH₂; -COOH; -SH и др.], а также глюкозидные [$>O<$], пептидные [-NH-CO-] и сложноэфирные [-COO-] связи. Природа и количество этих групп и связей определяет чувствительность волокон к физическим воздействиям, химическим реагентам и их способность к окрашиванию различными классами красителей.

В макромолекулах волокнообразующих полимеров одинарная связь между атомами основной цепи не является препятствием для поворота элементарных звеньев друг относительно друга. Главным образом, за счет теплового движения макромолекулы могут проявлять значительную гибкость и принимать различные конформационные ориентации от максимально вытянутых до предельно свернутых.

В значительной степени свойства волокон и их способность к окрашиванию зависят не только от химического строения волокнообразующего полимера, но и от плотности упаковки его надмолекулярной структуры. В данном случае доминирующую роль играет соотношение аморфной и кристаллической областей в полимере, наличие, характер образования и расположение в нем микрофибрилл, фибрилл и макромолекулярных пачечных ассоциатов. Имеется мнение (Г. Пратти) о том, что в волокне, наряду с аморфными и кристаллическими зонами, имеется промежуточная (переходная) область с высокой ориентацией макромолекул, не приводящей к кристаллическому состоянию. Помимо этого, выявлено наличие микрокристаллических фаз с различной степенью упорядочения макромолекул и плотностью их упаковки, которые, в значительной степени, определяют сорбционную способность волокон, их упруго-эластические и прочностные свойства. Кристаллические области текстильных волокон ответственны за физико-механические показатели, а аморфные - обуславливают возможность диффузии красителей в процессах крашения и печати. Кроме этого, аморфно-кристаллическая микрофибриллярная структура волокон обеспечивает перераспределение напряжений в процессе эксплуатации текстильных материалов и изделий, способствуя повышению их износостойкости.

Увеличение упорядоченности макромолекул в волокнообразующих полимерах, степени их кристалличности и интенсивности межмолекулярных взаимодействий обеспечивает повышение их прочности в сухом и мокром состоянии, эластичности и устойчивости к истиранию.

Все волокна в своей структуре имеют поры и пустоты различного размера. В волокнообразующем полимере они подразделяются на межполимерные, межмикро- и макрофибриллярные, а в текстильных структурах нитей и тканей классифицируются как межволоконные. Эти виды пор и пустот имеют размеры, лежащие в интервале от 1-2 до 10-15 10^{-6} м, причем наличие крупных пор отрицательно влияет на физико-механические характеристики волокон.

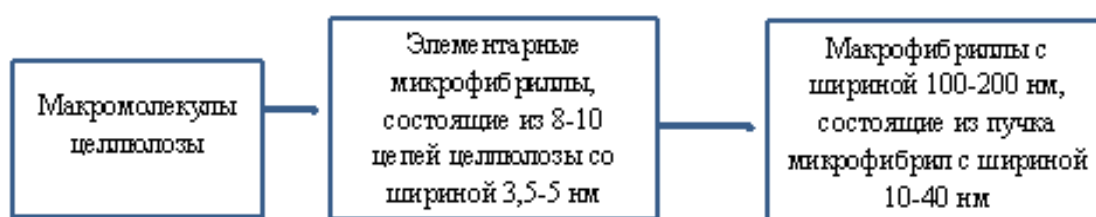
1.2. Строение и свойства гидрофильных волокон

Для волокон гидрофильной природы большинство свойств определяется наличием активных функциональных групп, которые, в частности, обуславливают возможность сорбции и фиксации красителей с различными хромофорными системами.

Целлюлозные волокна. Хлопковое волокно, состоящее на 95% из целлюлозы, содержит кристаллическую (66-77%), аморфную и переходную (мезоморфную) фазы, каждая из которых определяет комплекс качеств, необходимых материалам и изделиям на основе этого волокна (прочность, износостойкость, крашиваемость, мягкость и др.)

Хлопковое волокно состоит из двух основных структурных элементов: первичной и вторичной стенок, концентрично расположенных по отношению к его оси. Первичная стенка имеет толщину $0,5 \cdot 10^{-6}$ м, расположена почти перпендикулярно к оси волокна и содержит сопутствующие вещества. Основная часть волокна находится во вторичной стенке толщиной $100-200 \cdot 10^{-9}$ м, образованной длинными нитевидными фибриллами и ориентированной к оси волокна под небольшим углом.

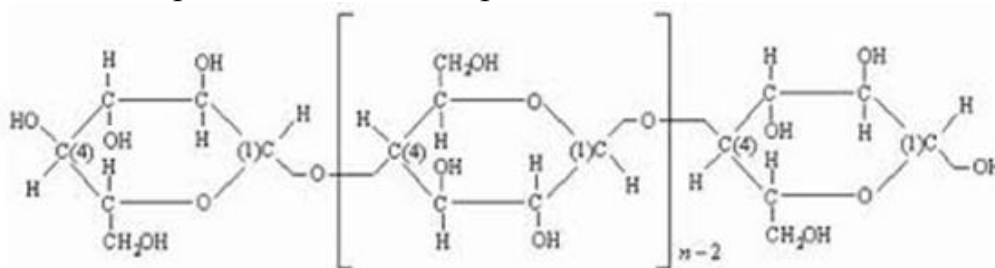
Надмолекулярную структуру хлопкового волокна можно представить в виде следующей блок-схемы



Надмолекулярная структура хлопкового волокна пронизана субмикроскопическими порами и пустотами размером 1-10 нм и содержит более крупные трещины размером 100 нм.

Средняя длина хлопкового волокна составляет $22-50 \cdot 10^{-3}$ м и оно представляет собой спирально закрученную плоскую ленточку с внутренним каналом, содержащим остатки протоплазмы и имеющим суживающийся закрытый конец. Хлопковая целлюлоза имеет степень полимеризации 10-15 тыс., молекулярную массу – 1-2 млн. и содержит в своей структуре

гидрофильные функциональные группы ($>\text{C}-\text{OH}$; $-\text{COOH}$ и др.), что следует из химического строения ее элементарных звеньев

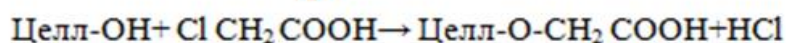
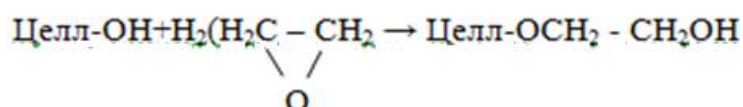
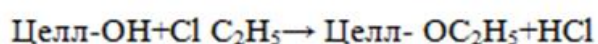
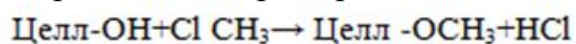


В каждом элементарном звене содержатся две вторичные (у 2 и 3 углеродных атомов) и одна первичная (у 6-го углеродного атома) гидроксильные группы, на конце макромолекулы целлюлозы имеются альдегидная и гидроксильная группы. Первичные OH -группы обладают более высокой реакционной способностью, легко вступают в химические реакции, в том числе, с красителями, играют важную роль в сорбционных процессах. Гидроксильные группы у 2-го атома углерода характеризуются повышенной кислотностью, труднее окисляются, чем первичные OH -группы, но легче вступают в реакции алкилирования и этерификации. С концентрированными растворами щелочей реагируют, как первичные, так и вторичные гидроксильные группы.

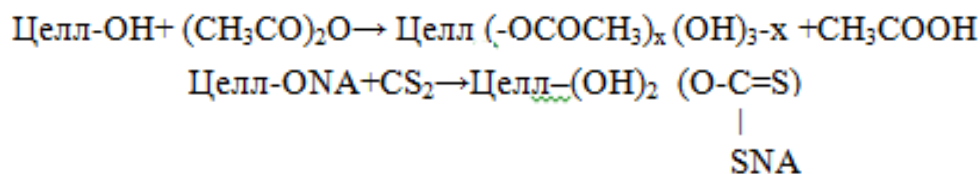
В макромолекулах природной целлюлозы элементарные звенья ангидридо- β -D-глюкозы связаны C_1-C_4 глюкозидной связью через атом кислорода, имеют плоскостное строение и повернуты друг относительно друга на 180° . Вследствие этого, макромолекулы в микрофибриллах, связанные водородными и ван-дер-ваальсовскими взаимодействиями, имеют высокую степень упорядоченности.

Реакции целлюлозы протекают по двум направлениям, первое из которых характеризуется возможностью ее гидролитической, термической, механической, термоокислительной, фотохимической и радиационной деструкции, а второе – модифицирующим взаимодействием со спиртами, кислотами, солями, бифункциональными соединениями и красителями с образованием простых и сложных эфиров и формированием устойчивых окрасок.

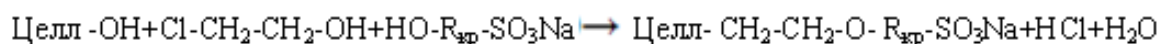
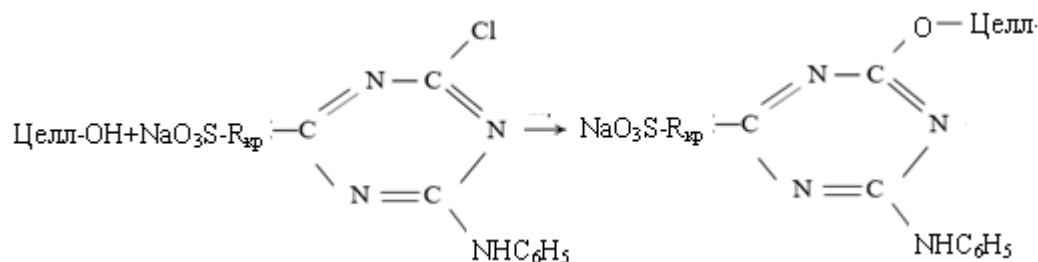
Простые и сложные эфиры целлюлозы образуются по реакции о-алкилирования или о-ацилирования, например



Простые эфиры целлюлозы широко используются в народном хозяйстве и в текстильной промышленности в качестве текстильно-вспомогательных веществ (загустители, шлихтующие препараты и др.). Сложные эфиры целлюлозы (ацетилцеллюлоза, ксантогенат целлюлозы) являются волокнообразующими полимерами для искусственных волокон, соответственно, ацетатных и вискозных.

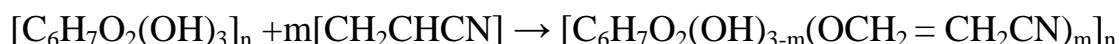


Химическая реакция между целлюлозой и активными красителями приводит к образованию прочных ковалентных связей и, как следствие этого, к формированию на хлопчатобумажных или льняных тканях окрасок, устойчивых к различным физико-химическим воздействиям. Также имеется возможность ковалентной фиксации неактивных красителей посредством бифункциональных веществ:



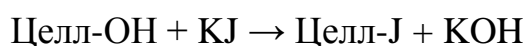
Би-, три- и полифункциональные соединения (например, N-метилольные производные) в определенных условиях (температура, наличие катализатора) образуют между макромолекулами целлюлозы поперечные связи, в результате чего целлюлозосодержащие материалы приобретают свойства малоусадочности и несминаемости.

Химическая модификация целлюлозных волокон придает материалам на их основе ряд новых и специальных качеств. Например, присоединение циановых групп к целлюлозе в соответствии с реакцией:

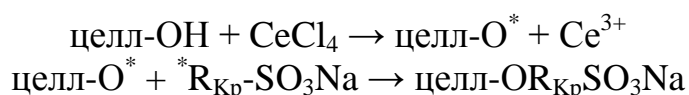


придает хлопчатобумажной ткани улучшенные показатели светостойкости и устойчивости к гниению.

При замене гидроксильной группы у 6-го углеродного атома на иод возможно сообщение волокнистому материалу антибактериальных свойств



Химическая модификация целлюлозы путем прививки синтетических полимеров или красителей проводится в соответствии со свободно-радикальным механизмом в среде разбавленной азотной кислоты или хлорида церия с образованием свободных радикалов [целл-О^{*}], к которым в результате рекомбинации ковалентно присоединяются свободные радикалы красителя [NaO₃S-Kp^{*}] или других низкомолекулярных веществ по схеме



Гидратцеллюлоза является волокнообразующим полимером для вискозных и медноаммиачных волокон. Ее степень полимеризации составляет 350-500 и, в отличие от целлюлозы, элементарные звенья гидратцеллюлозы повернуты друг относительно друга на 90°, вследствие чего ее структура характеризуется повышенным разуплотнением.

Сырьем для получения гидратцеллюлозы служит древесная целлюлоза и целлюлоза хлопкового линта. Для производства вискозного волокна древесную целлюлозу обрабатывают 18%-ным раствором гидроксида натрия, образованную при этом щелочную целлюлозу измельчают и выдерживают при определенной температуре с целью снижения степени полимеризации, вследствие протекания термоокислительной деструкции. Затем действием сероуглерода щелочную целлюлозу превращают в ксантогенат целлюлозы ($\gamma=50$) с последующим растворением в 4-6%-ной щелочи (NaOH) и созревании в течение 24-48 часов, в ходе которого происходит гидролиз сложного эфира целлюлозы, разбавление и удаление пузырьков воздуха. Далее полученная масса пропускается через фильтры и при проходе через осадительную ванну, в результате гидролиза сложного эфира целлюлозы, образуется вискозное волокно.

Медноаммиачное волокно производится путем регенерации целлюлозы из медноаммиачных растворов и по свойствам приближается к гидратцеллюлозному (вискозному) волокну, но отличается от него более однородной структурой (отсутствие «ориентационной рубашки»), пониженными значениями линейной плотности, повышенной прочностью в сухом состоянии и меньшей потерей прочности в мокром состоянии.

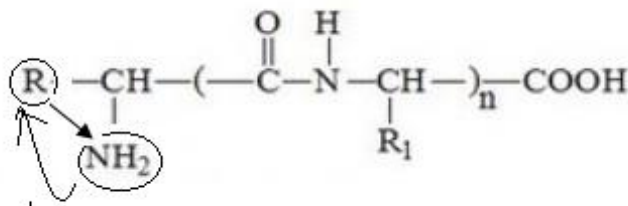
Степень кристаллизации гидратцеллюлозных волокон составляет 45-50%, они лучше набухают в воде, более реакционноспособны и легче окрашиваются водорастворимыми красителями. Общим недостатком этих волокон является потеря прочности (до 50%) в мокром состоянии. С целью решения данной проблемы проведены многочисленные исследования и испытания, направленные на изменение физической структуры волокна, соотношения аморфно-кристаллических областей, степени упорядоченности структурных элементов по оси волокна, в результате чего физико-механические показатели гидратцеллюлозного волокна были существенно улучшены. На этой основе

выпускаются и получили широкое распространение высокомолекулярные полинозные и кордные вискозные волокна. Наиболее близким к хлопку по своим физико-механическим показателям является полинозное штапельное волокно. Его степень полимеризации составляет 600-800, прочность в сухом состоянии 30-50 гс/текс. Эти волокна и материалы на их основе обладают высокоэластической деформацией, малосминаемостью, хорошо сохраняют форму в процессе эксплуатации, сравнительно устойчивы к действию щелочей.

Высокомолекулярные и кордные вискозные волокна производятся на основе высокосортной целлюлозы, содержащей не менее 95% α-целлюлозы, прочность этих волокон в мокром состоянии составляет 20 гс/текс, относительное удлинение – 15%. По свойствам они близки к полинозным, но менее устойчивы к действию щелочной среды.

В целом, природные целлюлозные и гидратцеллюлозные волокна позволяют выпускать изделия повышенной комфортности, что обуславливает их повышенную востребованность на рынке текстильной продукции.

Белковые волокна. К белковым волокнам относятся шерстяные и шелковые, в которых волокнообразующими полимерами являются, соответственно, кератин и фиброин, имеющие аминокислотный состав. Свойства белковых волокон зависят от строения аминокислот, их расположения в макромолекулах волокнообразующего полимера и природы функциональных групп боковых радикалов. Общая формула белкового полимера может быть представлена в виде



–NH₂; –COOH по концам

В полипептидной цепи кератина шерсти, в отличие от фиброина шелка, в большем количестве содержатся аминокислоты с развитыми боковыми радикалами (R₁), которые могут быть:...

кислотного характера [–CH₂COOH]; [–(CH₂)₂COOH];

основного характера [–(CH₂)₄–NH₂]; [–(CH₂)₃NH–C(=NH)–NH₂];

ароматические [–C₆H₅; –C₆H₄OH];

с первичной и вторичной гидроксильной группой [–CH₂OH];

серосодержащие [–CH₂SH; –(CH₂)₂–S–CH₃; –CH₂–S–S–CH₂–];

гидрофобные [CH(CH₃)₂; –CH₂CH(CH₃)₂; –CH(C₂H₅)(CH₃)]

Эти радикалы могут составлять 45% от общей молекулярной массы волокнообразующего полимера.

В кератине шерсти, помимо водородных и ван-дер-ваальсовских связей присутствуют более прочные химические связи (ковалентные, солевые), а также поперечные дисульфидные [–S–S–], которые образуются при окислении

двух сульфогидрильных групп $[-CH_2-SH-]$ в соседних макромолекулах («сетчатое» строение шерсти).

В шерсти кератин имеет α -спиральную модификацию, которая переходит в распрямленную β -модификацию при обработке волокна в горячей водной или паровой среде. α -спираль кератина шерсти состоит из 3 - 6 аминокислотных остатков и ее форма полипептидной цепи стабилизирована водородными связями, возникающими между $[-CO-NH-]$ группами, расположенных на соседних витках спирали (рис.1.2)

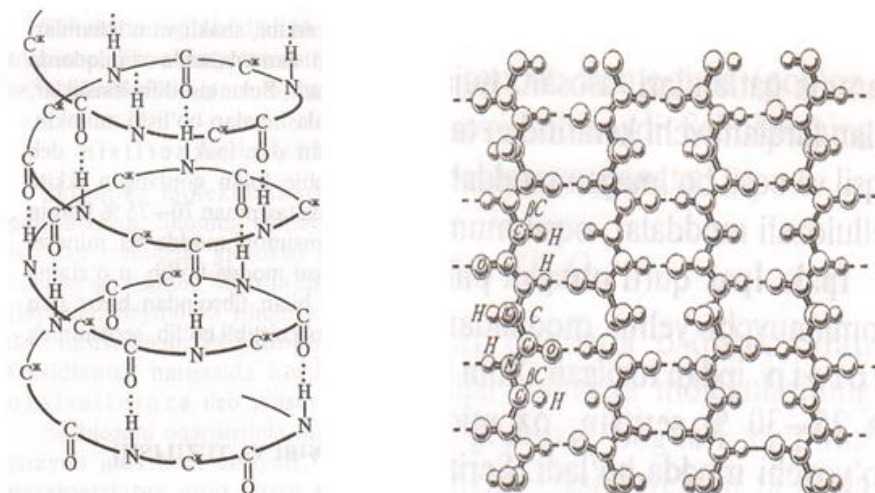
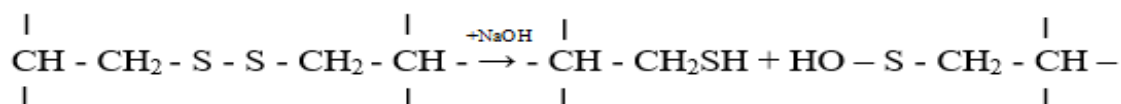


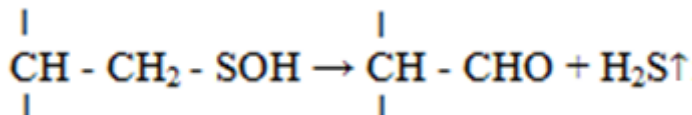
Рисунок 1.2. Схема строения полипептидных цепей макромолекул шерстяного волокна

а – α -модификация (спиральная форма); б – β -модификация (растянуто-складчатая форма)

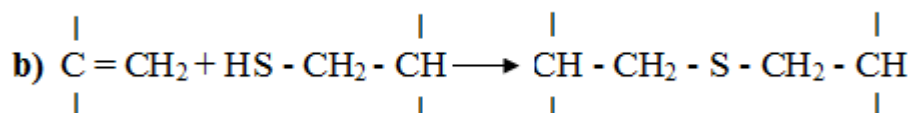
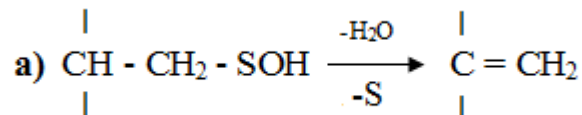
Волокна шерсти и шелка сравнительно устойчивы к действию кислот, некоторое снижение прочности отмечается только при значениях $pH < 4$. Напротив, действие щелочей разрушает не только гетерополярные (солевые) связи, но и пептидные и межмолекулярные цистиновые. Так, обработка шерсти при $65^\circ C$ в течение 4 часов 0.1 н раствором гидроксида натрия приводит к снижению содержания серы на 41% с потерей массы на уровне 9%. Процесс деструкции протекает с гидролитическим разрывом дисульфидных связей и образование цистеиновой группы и производных сульфеновой кислоты



Образованная сульфеновая кислота неустойчива в щелочной среде и разлагается с выделением альдегида и сульфида водорода

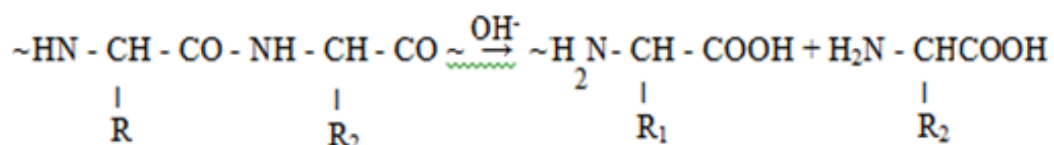


Поскольку сульфгидрильная группа (-SH) устойчива к действию щелочей возможно образование стабильного сернистого соединения с прекращением потери серы в виде выделения сероводорода. Помимо этого, в рассматриваемых условиях возможна замена цистиновых связей лантиониновыми, более устойчивыми в щелочной среде и сохраняющими поперечные связи в кератине шерсти (через один атом серы). Это иллюстрируется следующими реакциями

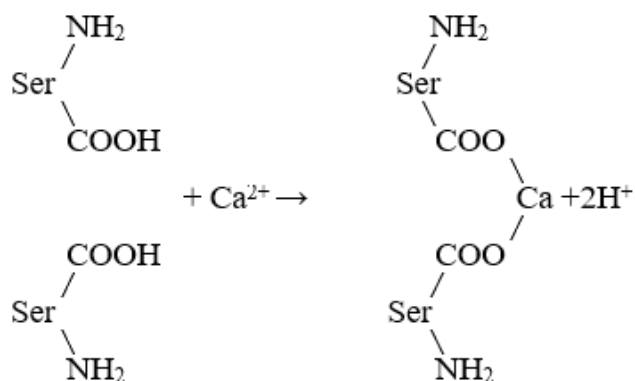


В результате в шерсти сохраняется до 50% серы.

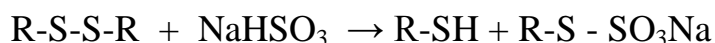
С повышением концентрации щелочи усиливается реакция гидролиза кератина и фиброина по пептидным связям с разложением белковых веществ до индивидуальных аминокислот



Необходимо иметь в виду, что соли, обуславливающие жесткость воды (Ca^{2+} , Mg^{2+}) способны сшивать макромолекул белков по COOH -группам, что на примере серицина шелка можно представить следующим образом

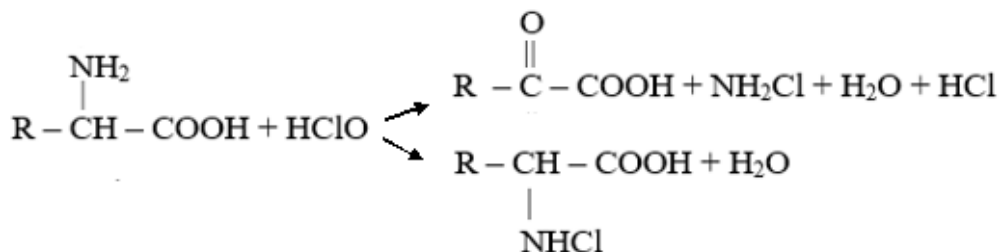
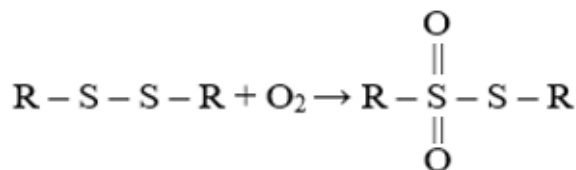


Фиброин устойчив к действию восстановителей, а кератин, особенно в щелочной среде, быстро восстанавливается по цистиновым связям по схеме



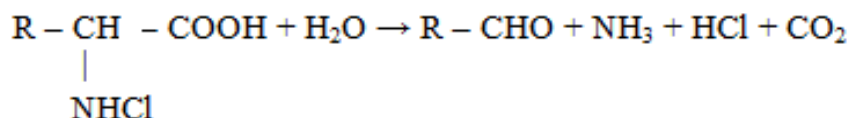
Действие 5%-ного раствора гидросульфита натрия при температуре кипения в течение 30 минут полностью разрушает цистиновые и ионные связи шерстяного волокна, что вызывает эффект его сверхсокращения.

Белковые волокна неустойчивы к кислород- и хлорсодержащим окислителям, которые действуют на дисульфидные связи кератина шерсти следующим образом



хлораминокислота

Образовавшиеся хлораминокислоты под действием влаги разлагаются по по схеме



Гипохлорит натрия и молекулярный хлор в виде разбавленных растворов разлагают фиброин шелка с образованием хлораминокислот, кетокислот и хлорамина. Шелк более устойчив к действию пероксида водорода, который применяется для отбеливания шелковых тканей. Но и в этом случае отмечается снижение массы обработанного волокнистого материала, а также количеств азота и тирозина.

Шелковые волокна обладают минимальной устойчивостью к солнечной инсоляции ($\lambda = 233-335$ нм в присутствии кислорода воздуха). Светостойкость шелка может быть повышена путем его модификации ненасыщенными соединениями, содержащими циановые группы. Максимальная деструкция шелка наблюдается в сильнокислых (pH=1-2) и сильнощелочных (pH=13) средах.

В табл. 1.1 указаны основные свойства гидрофильных волокон

Таблица 1.1 Свойства гидрофильных текстильных волокон

Показатели	Волокна				
	Хлопок	Лен	Вискоза	Шерсть	Шелк
Общая формула	$\leftarrow [C_6H_7O_2(OH)_3]_n \rightarrow$			$(-NH-CHR CO-)_n$	
Конечные функциональные группы	– OH	– OH	– OH	– NH ₂ – COOH	– NH ₂ – COOH
Степень полимеризации	10-15 тыс.	36 тыс.	300-350	-	-
Относительная молекулярная масса, тыс.	1600-2400	5832	49-57	60-1000 тыс.	
Степень кристаллизации	0,58-0,73	0,75-0,80	0,35-0,45	0,43-0,07	0,4-0,6
Прочность на разрыв н/текс	0,24-0,35	0,4	0,14-0,26	0,1-0,16	0,24-0,33
Изменение прочности в мокром состоянии + возрастает; - снижается	+20	+10	-37-55	-10-22	
Удлинение, %	7-6	3	10-23	28-48	15-23
Эластичность, %	36	3	10-23	-	-
Влагопоглощение в стандартных условиях, %	7-8	11,9	11-13,5	17,0	11,0
Увеличение объема при набухании в воде, %	30-45	-	95-120	36-42	36

Указанные свойства волокон являются основным критерием при выборе технологий колорирования текстильных материалов на их основе.

1.3. Строение и свойства гидрофобных текстильных волокон

К гидрофобным текстильным волокнам относятся: полиэфирные, полиамидные, полиакрилонитрильные, поливинилспиртовые, полиуретановые, полиолефиновые (полиэтиленовые, полипропиленовые)., ацетилцеллюлозные

Общим способом получения гидрофобных синтетических волокон является их формование из растворов или расплавов путем пропускания через фильеры с последующим осаждением, охлаждением и вытягиванием моноволокон. Ниже представлена их краткая характеристика.

Полиамидные волокна $[-NH-(CH)_5-CO-]_n$ – степень полимеризации равна 150-210, молекулярная масса – 15-22 тыс. а.е.м., функциональные группы: NH₂ (основного характера), -COOH (кислотного характера, элементарные звенья в

макромолекулах связаны полипептидными связями $[-NH-CO-]$, которые разделены метиленовыми группами $[CH_2 = 4,5,6]$.

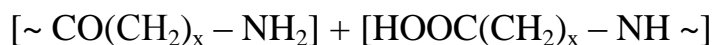
Примеры промышленных полиамидных волокон:

- полиэнантоамидные (энант, найлон 7) $[-NH(CH_2)_6-CO-]_n$;

-полигексаметиленадипамидные (анид, найлон 6,6 и др.)
 $[OC(CH_2)_4CONH-(CH_2)_6-NH-]$

Макромолекулы полиамидных волокон имеют зигзагообразную конфигурацию, в кристаллических областях они по пептидным группам связаны водородными связями, степень кристалличности составляет 40-60%, температура плавления 225-260°C. Волокна обладают высокой прочностью, эластичностью, устойчивостью к многократному изгибу и истиранию.

Полиамидные волокна чувствительны к действию кислот, их деструкция минеральными кислотами при высокой температуре идет по пептидным связям



Вместе с тем они устойчивы к воздействию щелочей, восстановителей и микроорганизмов. Возможна окислительная деструкция (H_2O_2 , $NaClO$) и частичное разрушение волокна под влиянием светопогодных факторов.

Полиамидные волокна достаточно трудно окрашиваются, вследствие гидрофобности, высокой кристалличности и дефицита активных функциональных групп.

Полиэфирные волокна $[-OC(C_6H_4)COO(CH_2)_2O]_n$ - волокнообразующий полимер – полиэтилентерефталат, степень полимеризации – 85-120, молекулярная масса 15-20 тыс. а.е.м., функциональные группы: $[-C(O)-O-]$; $[-COOH]$; $[-CH_2-CH_2OH]$. Молекулы полиэтилентерефталата имеют линейную структуру с бензольными кольцами в одной плоскости и связаны между собой водородными и ван-дер-ваальсовскими взаимодействиями.

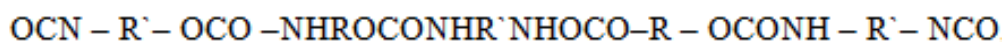
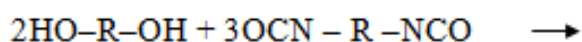
Полиэфирные волокна характеризуются высокой плотностью упаковки макромолекул, вследствие линейного строения полимера и отсутствия боковых радикалов, большое количество межмолекулярных связей обеспечивает высокую механическую прочность волокна. Оно не набухает в воде и имеет минимальную способность к влагопоглощению (0.4 %), характеризуется повышенной хемостойкостью и обладает низкими гигиеническими показателями.

Суммарный объем пор у полиэфирного волокна в 4-6 раз меньше, чем у хлопкового, что затрудняет диффузии красителей и химических веществ в структуру полимера. Бензин, алифатические спирты, ацетон, четыреххлористый углерод не оказывают воздействия на полиэфирное волокно, но в растворах фенолов, ароматических спиртов, карбоновых кислот и других полярных органических соединений аренового ряда оно набухает и частично растворяется. Поэтому подобные соединения используются в качестве химических интенсификаторов при колорировании полиэфирных материалов.

Полиэфирное волокно устойчиво к действию минеральных и органических кислот, его растворение наблюдается только при действии 85%-ной серной кислоты. Щелочи вызывают поверхностный гидролиз (омыление) полиэфирного волокна, повышение температуры способствует ускорению процесса гидролиза. Полный гидролиз волокна происходит при воздействии 5%-ного раствора гидроксида натрия при 180°C в течение 60 минут.

Полиэфирные волокна устойчивы к действию окислителей и восстановителей, микроорганизмов, света и высокой температуры. Материалы и изделия на их основе обладают формоустойчивостью, несминаемостью, стойкостью к внешним факторам (излучения, светопогода), но склонны к повышенной электризуемости.

Полиуретановые волокна (эластомеры) содержат группу [-NH-COO-] и отличаются высокой эластичностью за счет наличие в структуре макромолекул гибких блоков с молекулярной массой 2-3 тыс. а.е.м., не содержащих полярных групп и имеющих концевые гидроксильные группы. В качестве мономеров при синтезе полиуретановых волокон используются простые (на основе этилен- и пропиленгликоля) и сложные эфиры (на базе этиленгликоля и адипиновой кислоты), которые взаимодействуют с диизоцианатами макродиизоцианатов с концевыми изоцианатными группами [-N=C=O] с относительной молекулярной массой около 5000



где HO-R-OH -полиэфирный мономер

На второй стадии синтеза макродиизоцианат вступает в реакцию с соединениями, содержащими подвижный атом водорода (диамин, этилендиамин) с образованием линейного полимерного соединения следующего строения (полиуретановый волокнообразующий полимер)



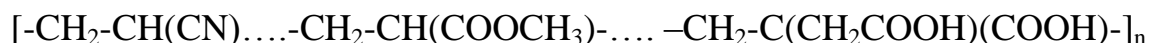
с молекулярной массой 20-50 тыс. а.е.м. Полиуретановые волокна способны растягиваться на 200-500% и используются для изготовления спортивной одежды, чулочно-носочных изделий и др.

Полиуретановые нити «спандекс» имеют более высокую прочность и эластичность по сравнению с резиновыми, но характеризуются ограниченной термостойкостью (до 150°C)

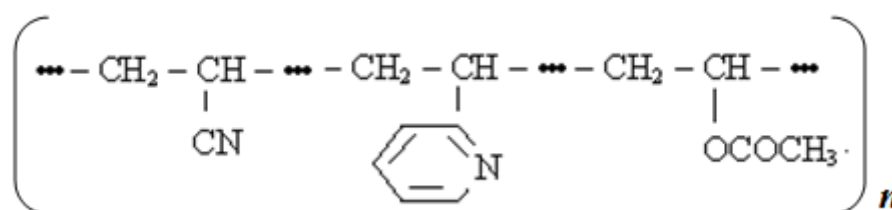
Полиакрилонитрильные волокна в отличие от остальных синтетических волокон не имеет четко выраженной кристаллизации, даже при высокой степени ориентации макромолекул. Сложность окрашивания этих волокон обусловлена практическим отсутствием в них активных групп, способных взаимодействовать с красителем. В связи с этим полиакрилонитрильные волокна выпускаются в виде сополимеров. В частности, наиболее

распространенное волокно «нитрон» представляет собой сополимер акрилонитрила $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}]$ (92%), метилакрилата $[\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3]$ (6.3%) и итаконовой кислоты $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}]$ (1.7%).

При этом метилакриловые звенья придают волокну эластичность и устойчивость к истиранию, а остаток итаконовой кислоты – способность к окрашиванию катионными красителями. Общую формулу волокнообразующего полимера можно представить в следующем виде



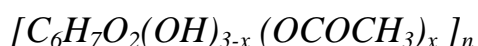
Еще один сополимер синтезируется из акрилонитрила, винилпиридина и винилацетата с получением волокнообразующего полимера следующего строения



Данное волокно имеет основной характер и окрашивается кислотными красителями.

Полиакрилонитрильные волокна выпускаются под различными торговыми названиями «нитрон», «орлон», «дралон» «крилон» и др. Они характеризуются легкостью, объемностью, теплоизоляционными свойствами и высокой светопрочностью. Устойчивы к действию минеральных кислот и подвергаются деструкции в растворах щелочей с изменением собственной окраски. Текстильные изделия повышенной комфортности выпускаются из смеси высокообъемной нитроновой пряжи с шерстяными волокнами.

Ацетатные волокна имеют следующую химическую структуру



Для диацетатных волокон $x = 2.3-2.4$, температура стеклования 230°C , температура деформации $140-150^\circ\text{C}$. Для триацетатных волокон $x = 2.9$, температура стеклования 290°C , температура деформации $180-190^\circ\text{C}$.

Активные функциональные группы – OH ; $-\text{COO}$. Щелочи и горячие растворы кислот гидролизуют ацетатные волокна, вызывая их деструкцию по глюкозидным связям. В отличие от гидратцеллюлозных, ацетилцеллюлозные волокна более устойчивы к действию света, окислителей и микроорганизмов.

Свойства гидрофобных волокон представлены в табл. 1.2.

Таблица 1.2 Свойства гидрофобных текстильных волокон

Показатели	Волокна			
	ТАЦ	Полиэфирные	Полиамидные	ПАН
Функциональные группы	–ОН	–COOH –ОН –O–C=O	–NH ₂ –COOH	–CN –COOH –COOCH ₃
Степень полимеризации	250-550	80-120	150-210	500-1150
Относительная молекулярная масса, тыс.	72,5-160	15-20	15-22	40-80
Степень кристаллизации, %	15	33÷70	30÷61	-
Относительная прочность, н/текс	0,1÷0,16	0,4-0,67	0,36÷0,63	0,32-0,5
Удлинение при разрыве %	20-28	16-28	22-46	16-22
Эластичность, %	80	90	100	85
Влагопоглощение в стандартных условиях, %	2,5-4,0	0,4÷0,5	4,5	1,0-2,5
Увеличение объема в воде, %	12-18	0,5-1,5	10-12	2-6

Сравнение свойств гидрофильных и гидрофобных волокон показывает, что они могут рассматриваться как волокна-антиподы с выраженными противоположными качествами. В этой связи, в настоящее время доминирующее положение занимают текстильные материалы из смесей волокон («хлопковое-полиэфирное», «шерстяное-полиакрилонитрильное», «полиамидное-полиуретановое» и др.), что позволяет выгодно использовать ценные свойства одного волокнистого компонента и нивелировать недостатки другого. Вместе с тем, сохраняется тенденция к росту потребительского спроса на текстильные товары из натуральных волокон (хлопок, лен, шерсть, шелк), благодаря их улучшенным характеристикам, которые заметно проявляются в процессе эксплуатации готовых изделий.

1.4. Физические свойства текстильных волокон

Физические свойства волокон затрагивают их поверхностную и внутреннюю (объемную) структуру, характеризуют особенности морфологического и надмолекулярного строения.

Поверхностные свойства определяют сорбционную способность волокон по отношению к красителям и связаны с топографией их внешней поверхности, которая, в свою очередь, зависит от морфологии природных волокон и геометрии поперечного сечения химических волокон. а также от электрических свойств и заряда поверхности на границе раздела фаз.

Свойства внешней поверхности волокна оказывают влияние на внешнюю диффузию (приближение к поверхности субстрата) и адсорбцию красителя на этой поверхности. Величина внешней поверхности волокна существенно меньше внутренней, которая особенно сильно развита у природных волокон и составляет для хлопкового волокна $100 \text{ м}^2/\text{г}$, шерстяного – $200 \text{ м}^2/\text{г}$ и шелкового – $140\text{-}220 \text{ м}^2/\text{г}$.

На развитой поверхности волокна, содержащей поры, пустоты и трещины, при контакте с водной средой возникает заряд за счет диссоциации активных функциональных групп и, частично, вследствие адсорбции ионов из раствора, как внешней, так и внутренней поверхностью волокна. В результате формируется двойной электрический слой с возникновением электрического потенциала. Чем выше значение поверхностного заряда волокна и одноименно заряда хромофорного иона красителя, тем выше потенциальный барьер, который необходимо преодолеть красителю для сорбции на внешней поверхности субстрата. Вследствие сложности определения точного значения электрического потенциала на границе раздела фаз, обычно определяют величину электрокинетического дзета (ξ)-потенциала, учитывающего заряд подвижного диффузионного слоя (рис.1.3)

Величина и знак ξ -потенциала зависит от ряда факторов: pH-среды, температуры, природы электролита и жидкой фазы, типа поверхностноактивных веществ.

Введение электролита в красильную ванну снижает величину барьера, препятствующего сорбции красителя, приводит к сжатию двойного диффузионного слоя и снижению электрокинетического потенциала. Высокое значение ξ -потенциала поверхности синтетических волокон является одной из причин затрудненности их окрашивания (табл. 1.3)

Таблица 1.3 Значения ξ -потенциала текстильных волокон

Волокна	Величина ξ – потенциала мВ
Хлопковое	-38
Хлопковое мерсеризованное	-15
Шерстяное	-48
Вискозное	-12
Ацетатное	-36
Полиамидное	-60
Полиэфирное	-65
Полиакрилонитрильное	-80

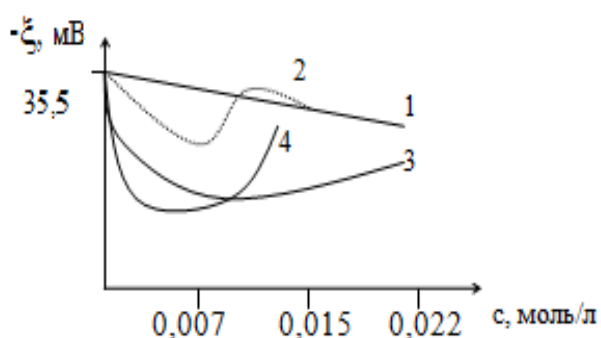


Рисунок 1.3 Влияние высокомолекулярных спиртов на величину ξ -потенциала
Спирты: 1-аллиловый; 2-октиловый;
3-гексиловый; 4-гептиловый

Подобно электролитам, поверхностноактивные вещества с ростом концентрации снижают значение ξ -потенциала до определенного уровня с

дальнейшим увеличением, вследствие образования второго адсорбционного слоя с обратным расположением молекул ПАВ.

На первой стадии процесса крашения электрокинетический потенциал играет важную роль, замедляя процесс сорбции ионов красителя, вследствие их отталкивания от поверхности волокна. Электростатические силы отталкивания действуют на расстоянии 10 нм, а силы связи красителя с поверхностью волокна – на расстоянии 0.2-0.5 нм. Снижение сил отталкивания достигается изменением значений pH, введением электролитов и ПАВ.

Свойства объемной зоны волокна определяются его тонкой надмолекулярной структурой, представляющей собой сложную комбинацию аморфных, кристаллических и переходных областей. В кристаллической зоне существует дальний порядок упаковки макромолекул, причем их упорядочение осуществляется на расстояниях в 100-1000 раз больших по сравнению с размерами этих структурных образований. В формировании дальнего порядка расположения цепей полимера принимают участие и их боковые структурные элементы. Подобное расположение структурных элементов в волокнообразующем полимере с минимальным запасом внутренней энергии системы характерно для его кристаллического состояния с ориентированным трехмерным дальним порядком размещения макромолекул.

В аморфных областях макромолекулы располагаются беспорядочно с образованием пустот достаточно крупных размеров, куда способны проникать молекулы и химические реагенты. Такое расположение характеризуется ближним порядком и меньшей степенью ориентации структурных элементов.

В ряде случаев, для ускорения сорбционно-диффузионных процессов и повышения полноты использования красителей используется интенсифицирующее влияние физического или химического характера, действующее обратимо на структуру волокон, преимущественно, в переходной области. В таблице 1.4 приведены значения степени кристалличности натуральных волокон

Таблица 1.4 Степень кристалличности натуральных волокон

Волокно	Степень кристалличности, %
Хлопковое	40-60
Льняное	60-70
Шелковое	60

Первичным элементом структуры волокна является сегмент макромолекулы, способной к независимому изменению формы и положения в пространстве. Макромолекулы волокнообразующих полимеров не являются изолированными элементами структуры, а способны к функциональному взаимодействию с образованием, так называемых, «пачек», которые связаны между собой проходными цепями и межмолекулярным взаимодействием и

способны распадаться и создаваться в динамическом режиме с образованием микрофибрилл. Таким образом, формирование структуры волокон идет в следующем направлении: в виде «пачка» → микрофибрилла → фибрилла → волокно.

На всех стадиях образования структуры волокон в полимере существуют области уплотнения и зоны неплотностей упаковки макромолекул в виде пор, пустот и доступных объемов. В пачках неплотности характеризуются размером 0.2-1 нм, в микрофибриллах – 2-8 нм, в фибриллах – 0.1-5 мкм (крупные поры, определяющие морфологические особенности волокна).

Характеристика структурных элементов волокон представлена в табл. 1.5.

Таблица 1.5 Характеристика элементов структуры текстильных волокон

Структурные элементы волокна	Состав структурного элемента	Диаметр структурного элемента, нм	Размеры пор и пустот, нм
Пачки	9-20 микрофибрилл	1-2	0.2-1.0
Микрофибриллы	60-90 пачек	12-18	2.0-8.0
Фибриллы	n микрофибрилл	$50 - 10^3$	10-30
Волокно	n - фибрилл	$20-50 \cdot 10^3$	100 – 5000

С точки зрения красильных, печатных и отделочных операций наиболее важен тот факт, что субмикроскопические поры, пронизывающие структуру волокнистого материала, обеспечивают не только проникновение, но и накопление красителей и химических веществ в объеме полимерного субстрата, который, в данном случае, может рассматриваться как активный сорбент.

В целом, сорбционная способность волокна характеризуется следующими параметрами: удельная пористость ($S_{уд}$, м²/г), суммарный объем пор (W_o , см³/г), радиус пор, (r, нм), дифференциальные кривые распределения пор по размерам.

Значения некоторых из этих параметров приведены в табл. 1.6.

Таблица 1.6. Параметры, характеризующие пористость и сорбционную способность текстильных волокон

Волокно	$S_{уд}, м^2/г$		$W_o, см^3/г$		
	по сорбции		по сорбции		Ртутная порометрия
	паров воды	метанола	паров воды	метанола	
Хлопковое	93,8-137	20,1-81,8	0,130	0,148	0,257
Вискозное	204-287,9	99,6-104	0,275	0,227	0,181
Шерстяное	206,0	-	-	-	-
Шелковое	140-212,5	170,1	0,248	0,217	0,120
Триацетатное	40,7-58,8	148,5	0,120	0,184	0,221
Полиакрилонитрильное (сополимер)	31,4	24,3	-	-	-
Полиакрилонитрильное (полимер)	19,7	23,1	0,03	0,05	0,137
Полиамидное	45-100	87,3	0,125	0,170	0,159
Полиэфирное	29,5	25,6	0,06	0,055	0,055

Анализ содержания первой главы показывает, что натуральные и химические текстильные волокна значительно отличаются по химическому строению, структуре и свойствах. Это необходимо учитывать, как при выборе технологических процессов подготовки, колорирования и отделки текстильных материалов, так и при выпуске текстильных изделий с заданными свойствами в зависимости от их целевого назначения.

ГЛАВА II

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ПОДГОТОВКИ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ К КРАШЕНИЮ И ПЕЧАТАНИЮ

2.1. Влияние отделочной среды на структуру текстильных волокон

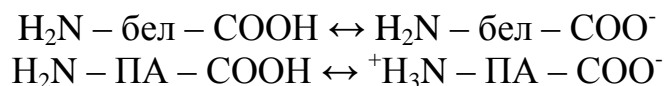
Отделочные процессы проводятся, преимущественно, в водной, в водно-органической и органической средах. Под действием воды происходит набухание гидрофильных волокон, разрываются межмолекулярные связи, снижается температура стеклования, протекают релаксационные изменения, то есть идут трансформации, подобные тем, которые сопровождают высокотемпературный нагрев гидрофобных волокон. Такие структурные изменения ускоряются в целлюлозном волокне при обработке концентрированным раствором гидроксида натрия и аммония (жидкий аммиак). с последовательным образованием щелочной и гидратцеллюлозы.

При этом происходит ионизация активных групп целлюлозы,

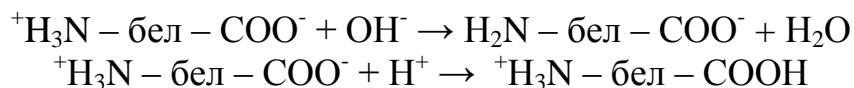


смещение структурных элементов волокна, увеличение размера микропор.

Подобные изменения возможны в структуре белковых и полиамидных волокон



Вследствие амфотерности, в разбавленных растворах кислот и щелочей происходит перезарядка этих волокон (выше изоэлектрической точки с отрицательным зарядом, ниже – с положительным зарядом)



Ионизация волокон используется в процессах их окрашивания анионными и катионными красителями.

Обработка текстильных материалов, в ряде случаев, проводится в среде органических растворителей, в качестве которых наиболее часто используются хлорированные углеводороды (три- и перхлорэтилен). Органические растворители должны быть инертными по отношению к волокну, низкотоксичными, способными к рекуперации, доступными и недорогими.

При колорировании гидрофобных синтетических материалов сохранили свое значение химические интенсификаторы на основе полярных органических

(преимущественно, ароматических) соединений гидрофильной и гидрофобной природы (табл. 2.1)

Таблица 2.1 Примеры органических веществ, используемых при колорировании и отделке текстильных материалов

Гидрофильные органические вещества	Гидрофобные органические вещества
Моноэтаноламин	Бензол
Триэтаноламин	Монохлорбензол
Диэтиленгликоль	Гептан
Глицерин	Метилэтилкетон
Целлозольв	Диметилкетон (ацетон)
Диметилформамид	Перхлорэтилен
Резорцин	Трихлорэтилен

Под действием воды и органических растворителей в волокнообразующих полимерах происходят процессы, соответственно, гидратации и сольватации. В водной среде наблюдается набухание гидрофильных волокон с увеличением размеров пор до $3-4 \cdot 10^{-9}$ м и наличием отдельных пор и пустот размером $0.2-2 \cdot 10^{-7}$ м, в их внутреннем объеме достаточно легко размещаются мономолекулы и ассоциаты красителей. Подобное, но более ускоренное влияние на гидрофильные волокна оказывают и другие гидроксилсодержащие соединения (щелочи, спирты, фенолы).

На структуру гидрофобных волокон расклинивающее влияние производят концентрированные растворы минеральных и органических кислот, кетонов, фенолов и других растворителей (диметилформамид, диэтиленгликоль, триэтаноламин и др. с концентрацией более 10 г/дм^3). При этом отмечается резкое возрастание сорбции влаги волокнообразующим полимером, что свидетельствует о пластифицирующем влиянии органических веществ на гидрофобные волокна с ослаблением межмолекулярных взаимодействий (рис. 2.1)



Рисунок 2.1 Влияние органических растворителей на структуру гидрофобного волокна.

В результате этого повышаются сорбционно-диффузионные свойства волокна, показатели его эластичности и удлинения, но падает прочность и снижается формоустойчивость готовых изделий. Свойства волокон во влажном состоянии заметно изменяются, что подтверждается данными табл. 2.2.

Таблица 2.2 Показатели свойств волокон во влажном состоянии

Волокно	Объемное набухание в воде, %	Удлинение волокна, %	Потеря прочности, %
Хлопковое	45	8-10	+20
Шерсть (тонкая)	36-42	30-50	-(10÷22)
Вискозное (штапель)	95-120	10-28	-(20-50)
Ацетат (текст. нить)	20-25	35-45	-35
Триацетатное	12-18	30-40	-30
Капроновое (текстур. нить)	10-12	32-47	-(10÷15)
Лавсановое (текстур. нить)	0,5-1,5	18-30	0
Нитроновое (штапель)	2-6	16-17	-5

При введении волокон в среду органических растворителей гидрофильной природы наблюдается конкуренция последних с молекулами воды при взаимодействии с активными центрами полимера и с повышением сродства и концентрации таких растворителей усиливается процесс вытеснения водных молекул.

При обработке гидрофобных волокон в водной среде, содержащей более 10 г/дм³ органических растворителей, последние проявляют пластифицирующий эффект, который выражается в замене гидратных оболочек активных центров волокна сольватными оболочками органической фазы и в разрыве межмолекулярных связей. Увеличение концентрации органических растворителей способствует увеличению количества сорбированной воды, вследствие развития поверхности субмикроскопических пор в волокне.

В результате образования связей органических растворителей с активными центрами гидрофобного волокна за счет, главным образом, дисперсионных сил, отмечается набухание полимера, изменяющее значение равновесной усадки, температуры стеклования и температурного коэффициента сорбции. Суммарный объем пор волокна, обработанного органическим растворителем, вдвое выше по сравнению с обработкой в горячей воде. Отмеченные изменения носят обратимый характер и не оказывают заметного влияния на механические свойства волокон.

Установлено, что температура стеклования полиэфирного волокна снижается после обработки горячими азеотропными смесями следующим образом: смесью бензальдегид + вода – на 24°C, смесью фурфурол + вода – на 31°C, смесью бензиловый спирт + вода – на 11-16°C.

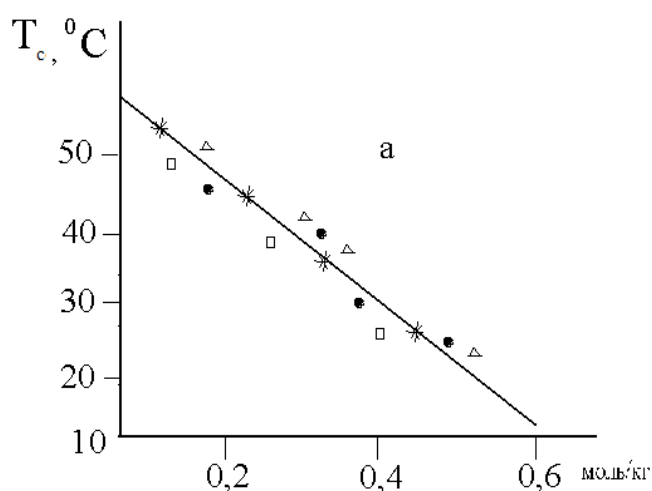
Помимо положительного влияния на структуру волокон, действие воды или органического растворителя активизирует функциональные группы

волокнообразующего полимера, увеличивая его сорбционную способность при временном переходе в пластифицированное состояние. При этом высокая активационная функция воды относится, прежде всего, к волокнам природного происхождения. Показано, что действие воды до 12%-ного содержания подчиняется механизму молекулярной интенсификации с разрывом полимер-полимерных связей, а при дальнейшем повышении концентрации более заметно проявляются свойства структурного пластификатора, способного к разрыву связей вторичных образований. К структурным пластификаторам можно отнести мочевины, вызывающую деструкцию межпачечных и межфибриллярных связей, а к молекулярным – например, триэтилфениламмонийоксид. При действии 12%-ного водного раствора на абсолютно сухую целлюлозу, ее температура стеклования снижается до 200-210°C, что свидетельствует о достаточности 8-9%-ного содержания воды для пластификации целлюлозы при 100°C, что соответствует условиям обработки хлопчатобумажного материала в атмосфере влажного насыщенного пара.

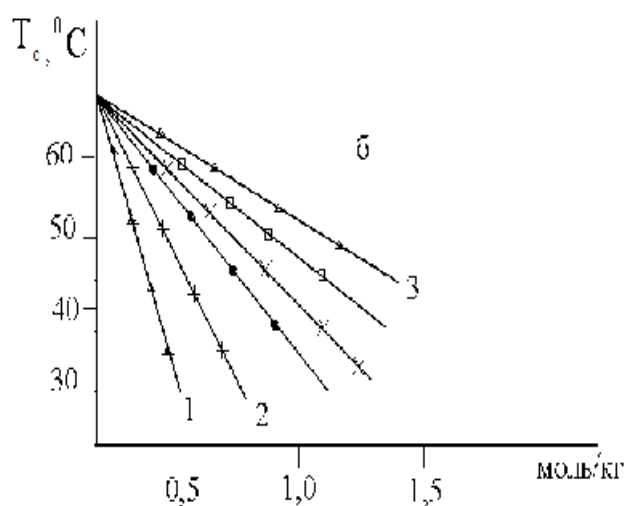
Еще более высоким пластифицирующим эффектом обладает среда жидкого аммиака, который способен к проникновению, как в аморфные, так и кристаллические зоны волокна с образованием комплексов «целлюлоза-аммиак» за счет водородных связей $[-OH \dots N]$ или $[-NH \dots O-]$. В результате обработки жидким аммиаком модификация «целлюлоза I» переходит в модификацию «целлюлоза III» с уменьшением среднего размера кристаллитов с 7.2 до 2.2 нм и степени кристалличности с 70.4 до 49.5%. Одновременно после такой обработки в течение 1-2 с существенно увеличиваются размеры пор целлюлозного волокна.

Структурные изменения гидрофобных волокон под действием органических растворителей и интенсификаторов выражены в меньшей степени, но и в этом случае имеет место проявление молекулярной и структурной пластификации, причем эффективность действия этих веществ зависит от строения и полярности их молекул. На рис. 2.2 показано влияние концентрации пластифицирующих агентов на температуру стеклования синтетических волокон.

Известно, что в полиэфирном волокне более 80% межмолекулярных взаимодействий происходит за счет дисперсионных сил, а у полиакрилонитрильных – за счет полярных, поэтому набухание волокна нитрон в полярных растворителях в 3-10 раз выше, чем в неполярных.



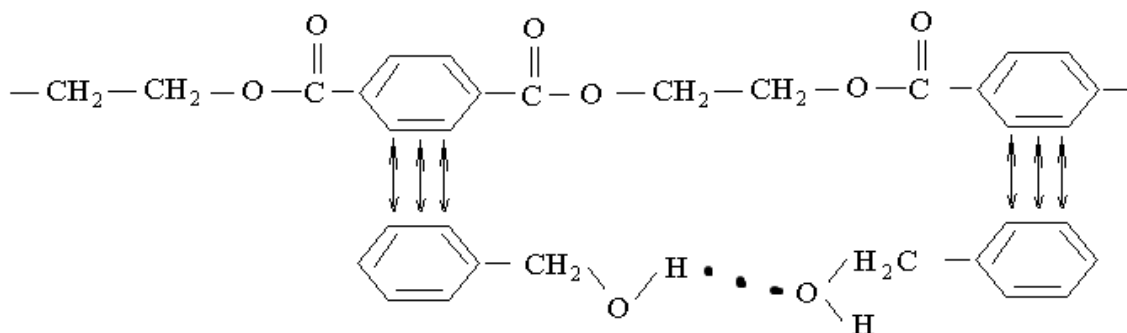
Концентрация пластификаторов



Концентрация пластификаторов

*Рисунок 2.2 Влияние пластификаторов на температуру стеклования полиэфирного (а) и полиакрилонитрильного (б) волокон
1 – орто-этиланилин; 2 – анилин; 3 – бензиламин; 4 – мета-крезол;
5 – бензиловый спирт; 6 – фенол*

Примером образования связей различного типа может служить взаимодействие бензинового спирта с полиакрилонитрильным и полиэфирным волокнами, когда в первом случае происходит образование полярных связей по гидроксильной группе, а во втором – дисперсионных между ароматическими кольцами



Таким образом, характеристика отделочной среды (водной, органической, эмульсионной, жидкоаммиачной, азеотропной и др.) оказывает существенное и различное влияние на структуру и свойства гидрофильных и гидрофобных текстильных волокон и это обстоятельство необходимо учитывать при выборе и реализации отделочных процессов.

2.2. Действие температуры на текстильные волокна

Отделочные технологии, как правило, включают операции тепловой обработки текстильных материалов, при этом температура для гидрофильных объектов лежит в пределах 100°C , а для гидрофобных – достигает 200°C и выше.

Готовые текстильные изделия также подвергаются высокотемпературному воздействию в процессах стирки, глажения, пропаривания и др.

В связи с этим, необходимо знать характер изменения свойств текстильных волокон под воздействием температуры. Изменение состояния волокнообразующих полимеров в условиях роста температуры характеризуется термомеханической кривой (рис. 2.3)

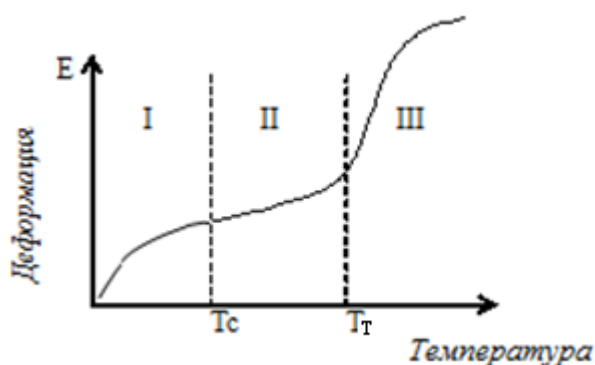


Рисунок 2.3 Термомеханическая кривая полимерных материалов

- I – стеклообразное состояние;*
- II – высокоэластическое состояние;*
- III – вязкотекучее состояние;*
- T_c – температура стеклования;*
- T_t – температура текучести*

При высоких температурах интенсифицируется набухание гидрофильных волокон и происходит переход гидрофобных термопластичных волокон в высокоэластическое состояние (при температуре выше температуры стеклования полимера), которое характеризуется наличием свободного объема, соизмеримого с пористостью гидрофильных волокон.

Действие воды и растворителей (полярных и неполярных) снижает температуру стеклования (табл. 2.3) волокнообразующих полимеров (рис. 2.4).

Процесс крашения термопластичных материалов проводится при температуре выше температуры стеклования, когда возрастает сегментальная подвижность макромолекул, увеличивается доля свободного объема, облегчается доступ красителя во внутреннюю структуру волокна с последующей фиксацией и формированием устойчивых окрасок.

Таблица 2.3. Температура стеклования гидрофобных волокон

Волокна	T_c °C, без растворителя
Полиамидное	50-60
Полиэфирное	90-95
Полиакрилонитрильное	70-120
Ацетатное	150
Триацетатное	180
Шелковое (фиброин)	180-185
Целлюлозное	220



Рисунок 2.4. Влияние концентрации растворителя на температуру стеклования полимера

У природных и искусственных гидратцеллюлозных волокон температура стеклования лежит выше температуры разложения волокнообразующего полимера. Они устойчивы к кратковременной обработке при 180-200°C, но 10-ти минутное воздействие на целлюлозу сухого горячего воздуха при температуре 250°C в 5 раз снижает значение ее степени полимеризации. При кратковременном нагревании шерсти при 150-175°C заметных изменений не происходит, но увеличение продолжительности обработки до 4-х часов приводит к 25%-ной потере прочности волокна.

Среди химических волокон (кроме специальных термостойких параамидных) наиболее устойчивы к действию температуры полиэфирные, которые имеют значения температуры плавления на уровне 245-265°C и температуры текучести 235-240°C. Нагрев полиэфирного волокна при 175°C в течение нескольких суток с последующим охлаждением до 20°C не приводит к каким-либо изменениям в их структуре и свойствах.

Триацетатное волокно имеет температуру стеклования 250°C и плавления 300°C, но в отличие от полиэфирного, разлагается при нагревании в воздухе при 185°C в течение часа.

Степень полимеризации полиамидных волокон снижается вдвое при нагревании в течение часа при температуре 160°C.

Сухой нагрев полиакрилонитрильных волокон не приводит к деструкции, но при 140-160°C наблюдается их пожелтение, что связано с

превращением циановых групп в азиновые и другие азотсодержащие соединения. В связи с этим, при реализации отделочных процессов с материалами из ПАН-волокон температура обработки в среде горячего воздуха не должна превышать 140°C а во влажно-паровой среде – 103-110°C.

Длительная высокотемпературная обработка активизирует релаксационные процессы в волокне, повышает степень его кристалличности, затрудняет доставку красителей и текстильно-вспомогательных веществ во внутреннюю структуру полимера. Длительный нагрев текстурированных нитей ухудшает их структуру, поэтому крашение такого вида материалов проводится в условиях кратковременной обработки при температуре, не превышающей 175-180°C.

Процессы колорирования и отделки текстильных материалов из термопластичных волокон производятся при температурах на 40-50°C превышающих температуры стеклования и на 50-60°C ниже температур текучести. В этих условиях внутренний объем волокна, доступный для красителей и химических реагентов, является максимальным. Он складывается из стационарного (V_c) и флуктуационного (V_ϕ) объемов

$$V = V_c + V_\phi \quad (2.1)$$

Известно, что волокна, сформированные из расплава, имеют незначительный внутренний объем: для полиэфирного волокна – 0.02-0.06 см³/г (для сравнения - у целлюлозного волокна – 0.13-0.26 см³/г), поэтому во внутреннюю структуру не активированных полиэфирных волокон красители практически не поступают.

Установлено, что в аморфных полимерах или в аморфных областях кристаллических полимеров при температурах выше температуры стеклования отмечается, как колебательное, так и вращательное движение не только сегментов, но и более коротких участков макромолекул. Это приводит к образованию флуктуационных пор и повышению диффузионной проницаемости волокна. При этом в нем наблюдаются, как обратимые (уменьшение количества молекулярных связей), так и необратимые (усадка волокна, снижение сорбционной способности, ухудшение физико-механических показателей) изменения. Проведение высокотемпературной обработки волокнистого материала без натяжения приводит к его 40%-ной усадке. Результаты ИК-спектроскопических и рентгеноструктурных исследований полиэфирных волокон показали, что при их термической обработке в результате пространственного вращения звеньев полимера относительно эфирных связей, увеличиваются размеры кристаллитов, происходит процесс образования микрофибрилл и кристаллизации в аморфной зоне волокна.

Все эти изменения, связанные с температурными режимами обработки волокнистых материалов, заметно отражаются на свойствах текстильных изделий, поэтому при проведении технологических процессов колорирования и

отделки необходимо точно контролировать и выдерживать рекомендуемые температурные интервалы.

2.3. Состав природных волокон и свойства сопутствующих веществ

Хлопковое волокно состоит из 95% целлюлозы и 5% сопутствующих веществ, которые содержатся в следующем количестве, %: воскообразные -0.6; органические кислоты – 0.8%; пектиновые – 0.9; азотистые – 1.3; сахаристые – 0.3; зольные – 1.2; пигменты – следы. Помимо этого, на хлопковых волокнах содержатся, так называемые, «галочки», которые представляют собой трудно удаляемые остатки коробочек, шелухи семян, стебля куста хлопчатника и включают большое количество лигнина (не волокнистые загрязнения). Количество таких загрязнений на хлопковом волокне составляет от 3 до 20% в зависимости от сорта хлопчатника и способа его уборки.

Средний диаметр хлопкового волокна $20 \cdot 10^{-6}$ м, оно содержит различное количество целлюлозы в поверхностном и внутреннем слоях. Основная часть целлюлозы содержится во вторичной стенке, которая имеет толщину $5 \cdot 10^{-6}$ м и практически не содержит не целлюлозных соединений. Первичная стенка хлопкового волокна составляет его поверхностный слой и содержит 50% целлюлозы со степенью полимеризации 2 – 6 тысяч. Существует точка зрения, что этот слой не содержит целлюлозы, а образован кутикулой (кутикулярный слой) в виде газо- и водонепроницаемой пленки. В отличие от вторичной стенки, поверхностный слой волокна не набухает и не растворяется в медноаммиачном растворе. Первичная стенка волокна имеет толщину $0.1-0.5 \cdot 10^{-6}$ м и массу, составляющую 2-6 % от массы волокна и содержит почти полное количество всех не целлюлозных веществ. Таким образом, хлопковое волокно характеризуется гидрофобной поверхностью и гидрофильной внутренней объемной структурой.

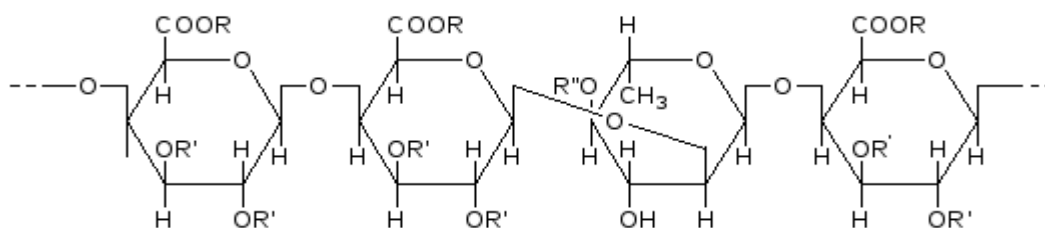
Подготовка хлопчатобумажных материалов предусматривает изменение тонкого поверхностного слоя с удалением не целлюлозных примесей и загрязнений, а также шпиксы, нанесенной на нити основы тканей. При этом химические реагенты и текстильно-вспомогательные вещества, используемые в подготовительных операциях, не должны вызывать деструкции целлюлозы. В связи с этим, необходимо знать строение и свойства не целлюлозных примесей, которые должны быть разрушены и удалены при подготовке хлопчатобумажных материалов. Ниже дается их краткая характеристика.

Воскообразные вещества располагаются на внешней стороне первичной стенки и представляют собой гидрофобные соединения, экстрагируемые из хлопка органическими растворителями (хлороформ, этанол, бензол, эфиры). В состав воскообразных веществ входят: одноатомные высшие спирты – госсипиловый [$C_{30}H_{61}OH$], монтаниловый [$C_{28}H_{57}OH$], цериловый [$C_{28}H_{53}OH$], карнаубиловый [$C_{24}H_{49}OH$]; жирные кислоты – пальмитиновая [$C_{16}H_{33}COOH$], стеариновая [$C_{17}H_{35}COOH$], олеиновая [$C_{15}H_{30}COOH$] и их натриевые соли, а также сложные эфиры с одноатомными спиртами, имеющими длинную

углеводородную цепь (собственно воска). Определенную часть составляют твердые углеводороды [$C_{30}H_{62}$, $C_{31}H_{64}$].

Температура плавления воскообразных веществ 70-75°C. В процессе отварки хлопчатобумажных материалов в результате щелочного гидролиза удаляется 37% воскообразных веществ, а оставшаяся часть – эмульгированием поверхностноактивными веществами. При нахождении в первичной стенке хлопкового волокна воскообразные вещества придают ему гидрофобные свойства и устойчивость к истиранию.

Пектиновые вещества – состоят, в основном, из метилированной полигалактуроновой (пектиновой) кислоты



Пектиновые вещества в виде кальциевых и магниевых солей могут быть выделены из первичной стенки хлопкового волокна 0.1 н раствором гидроксида натрия. Гидрофильные свойства у пектиновых веществ выражены сильнее, чем у целлюлозы и они достаточно легко разрушаются биологически активными (ферментативными) препаратами.

Азотистые вещества располагаются в первичной стенке, канале и в протоплазме хлопкового волокна. Они на 60% являются белковыми соединениями (протеинами) и размещены, преимущественно, во внутреннем канале волокна, способствуя повышению его прочности. Белковые вещества состоят из аминокислот, в том числе, содержащих бензольные ядра, а также глюкпротеидов, имеющих в своей структуре полисахаридные цепи (в частности, арабиногалактановые). В щелочной среде белковые вещества способны конденсироваться с сахарами и дубильными компонентами с образованием темноокрашенных соединений (меланинов).

Азотистые вещества удаляются в процессе щелочной отварки и могут быть разрушены биохимической обработкой с использованием, например, трипсина.

Сахаристые вещества представляют собой полисахариды не целлюлозной природы, главным образом, уроновые кислоты (d-глюкуроновая, 4-метил-d-глюкуроновая, d-галактуроновая), которые образуются при гидролизе гемицеллюлоз и пектинов, обладающих повышенной гидрофильностью. К полисахаридам не целлюлозного характера относятся также гемицеллюлозы (d-ксилозы) со степенью полимеризации 20-50, которые растворимы в щелочах и легко гидролизуются кислотами. Располагаясь между фибриллами и обладая высокими клеящими свойствами, гемицеллюлозы способствуют повышению прочности целлюлозного волокна. При проведении подготовительных операций, вследствие гидролиза целлюлозы, происходит накопление гемицеллюлоз, деструкцию

которых можно осуществить с применением биологически активных веществ (энзимов).

Зольные вещества, которые содержатся в целлюлозных волокнах, включают, %: K_2O – 34; CaO – 11; MgO – 6; Na_2O – 7; Fe_2O_3 – 2; Al_2O_3 – 2; SiO_2 – 5; SO_2 – 4; P_2O_5 – 5; Cl – 4; CO_2 – 20; Cu и Mn – следовые количества. В составе хлопка идентифицированы малеиновая и лимонная кислоты (0.8%)

В состав золы также входят кремниевая кислота, карбонаты, фосфаты и сульфаты щелочных и щелочно-земельных металлов, соли марганца, алюминия, железа, которые могут оказывать негативное влияние на процессы перексидного беления хлопчатобумажных и льняных материалов. После проведения подготовительных операций возможно, как повышение, так и снижение зольности целлюлозных волокнистых материалов.

Не волокнистые загрязнения («галочки») – их содержание на ткани достигает 10 000 единиц на 1 м^2 в виде остатков шелухи, семян, коробочек, частей стеблей и листьев. Эти примеси содержат от 13 до 30% лигнина и дубильных веществ (в коробочках до 8%, в шелухе семян – до 3%) и, наряду с пигментами, придают окраску хлопковому волокну.

Лигнин относится к не целлюлозным соединениям, включающим в различных соотношениях фенилпропановые, гваяцильные и β -оксиконифериловые ароматические звенья. В процессе подготовки лигниноподобные соединения растворяются и обесцвечиваются с возможным увеличением молекулярной массы, приводящим к снижению растворимости.

Дубильные вещества выделяются из группы полиоксифенолов, подразделяются на гидролизуемые и конденсированные и объединены общими признаками вяжущего вкуса и дубящего действия. Дубильные вещества окрашены в цвета от зеленого до черного, вследствие содержания солей меди и железа.

Хлопок, засоренный коробочками, имеет бледно-желтый цвет, галочками (шелухой семян) – темно-коричневый, остатками листьев – зелено-желтый. Данные примеси, особенно остатки шелухи семян, вызывают затруднения при их удалении из тканей.

Пигменты – окрашенные вещества хлопка, которые относятся к продуктам окисления хлорогеновой кислоты, близкой по свойствам к соединениям с дубильными свойствами. По химическому строению пигменты представляют собой полиоксифенольные структуры и их производные: галловая и хлорогеновая кислоты, ауруны, халконы, антоцианидины, производные флавонола, морин, кварцетин, госсипетин и др.

Характеристика примесей шерсти

В невытравленной шерсти содержатся жирно-восковые вещества, выполняющие функцию защиты от механических и химических воздействий. Основная часть этих веществ удаляется в процессах первичной обработки шерсти, но определенное количество (0.5-1.5%) жирно-восковых веществ должно оставаться

на волокне, так как они оказывают положительное влияние на его физико-механические и технологические свойства.

Очищенный жир (ланолин) в процессе промывки шерсти превращается в сложноэфирные соединения (мылоподобные вещества).

Шерстяной воск является смесью эфиров жирных кислот с одноатомными спиртами (холестерин, мета-холестерин, изохолестерин, анго- и ланостероли, цетил, церил и др.), а также со свободными высшими кислотами и спиртами. Температура плавления жирно-восковых веществ составляет 37°C, они не растворимы в воде, практически не подвергаются гидролизу, но легко эмульгируются под действием поверхностноактивных веществ. Их присутствие в промывных водах способствует стабилизации коллоидных систем в многокомпонентной среде.

Шерстяное волокно содержит растительные (целлюлозные) примеси в виде соломы, репьев, колючек, семян, остатков корма и др., которые удаляются в специальном процессе карбонизации шерстяных материалов.

Шерстяной пот относится к водорастворимым веществам, в его составе, преимущественно, содержатся калиевые соли жирных кислот и, в небольших количествах, сульфат и фосфат-анионы и азотистые соединения.

Природные примеси шерсти в зависимости от породы животных и режима кормления составляют 12-13%. Для лучшего осуществления процессов механической технологии шерсти на ее поверхность наносятся шликта и замасливатели.

Характеристика примесей натурального шелка

Натуральный шелк содержит 70-75% волокнообразующего природного полимера фиброина и 25-30% шелкового клея – серицина. В серициновом слое находятся не белковые примеси (жиро-восковые – 1.5-2% и зольные – 0.8-1% вещества).

Серицин неравномерно располагается по слоям кокона с уменьшением содержания при переходе от внешних к внутренним.. Он имеет более рыхлую упаковку макромолекул по сравнению с фиброином, в большем количестве содержит серин и аминокислоты с развитыми боковыми радикалами (дикарбоновые и диаминокислоты) и в небольшом количестве серосодержащие аминокислоты. Серицин обладает водорастворимостью при высокой температуре, которая усиливается в кислой и, особенно, щелочной средах.

Состав воскообразных веществ шелка представляет собой смесь сложных эфиров высших первичных спиртов [$C_nH_{2n-1}OH$], $n = 26-32$] и жирных кислот [$C_nH_{2n-1}COOH$, $n = 26-32$], углеводов [C_nH_{2n+2} , $n = 25-31$], извлекаемых эфиром и веществ, экстрагируемых спиртом, природа которых не установлена.

Помимо этого, в шелке присутствуют минеральные вещества в виде силикатов, сульфатов, фосфатов, хлоридов и карбонатов щелочных и щелочно-земельных металлов, меди и железа.

Химические волокна и нити

Содержат нанесенные примеси, удаление которых не вызывает затруднений, за исключением крахмальной шлихты.

Шлихтующие и замасливающие вещества

Текстильные нити (главным образом, нити основы) подвергаются шлихтованию перед процессом ткачества с целью снижения электризуемости и обрывности. Штапельные химические нити и некоторые другие виды волокнистых полуфабрикатов проходят операцию замасливания. Оптимальное содержание шлихты, соответствующее максимальной прочности нитей, составляет 4-6%

В табл. 2.4-2.6 представлена характеристика шлихтующих препаратов и замасливателей.

Таблица 2.4 Характеристика шлихтующих препаратов

Шлихтующий препарат	Состав шлихты	Примечание
Крахмал и его производные	Крахмал: маисовый, картофельный, гидроксиэтиловый	Для хлопчатобумажной пряжи и вискозных штапельных волокон
Природные клеящие вещества	Трагант, бобы белой акации и др.	Добавляются к крахмальной шлихте для повышения адгезии, эластичности и водопоглощающих свойств
Протеины	Клей, желатин, казеин	Для вискозных и ацетатных филаментных волокон
Высокомолекулярные полимеры	Поливиниловый спирт, полиакрилаты, производные стирола	Для ацетатных и полиамидных филаментных нитей и других синтетических волокон
Производные целлюлозы	КМЦ, гидроксиэтилцеллюлоза, метил- и этилцеллюлоза	Используются как добавки к шлихтующим композициям
Вспомогательные добавки	Антивспениватели, смягчители, ПАВ	Для улучшения шлихтующих свойств крахмальных, протеиновых и высокомолекулярных полимерных композиций
Жиры, масла и эмульсии восков	Используются без добавок или в форме водных дисперсий сульфатов	Для шлихты с повышенными эластическими свойствами

Таблица 2.5 Шлихта для различных видов пряжи

Виды волокон и пряжи	Основной ингредиент шлихты
Хлопчатобумажная пряжа	Картофельный или хлорированный маисовый крахмал
Хлопчатобумажная кардная пряжа	Трудно развариваемый или «жидко-кипящий» маисовый крахмал
Шерстяная пряжа для суконных тканей	В большинстве случаев шлихтованию не подвергается
Шерстяная пряжа для гребенных тканей	Различные виды крахмала и клеящих веществ
Вискозно-штапельная пряжа	Модифицированный крахмал
Ацетатное штапельное волокно	Мездровый клей, желатин
Пряжа из полиакрилонитрильного волокна	Полимеры с повышенной адгезией, желатин, поливиниловый спирт, поливинилацетатная эмульсия
Пряжа из полиамидного волокна	Поливинилацетатная эмульсия, полиакрилаты

Таблица 2.6 Замасливатели для филаментных нитей

Состав шлихты	Содержание веществ, %
<i>Для вискозного волокна:</i>	
желатина	2-4
водная дисперсия масла	0.5-1.0
поливиниловый спирт	4.0
сульфированное масло	0.5
<i>Для ацетатного волокна:</i>	
желатина	7.0
масло	7.0
стиромалеинат натрия	6.5
растительное масло	0.6
<i>Для триацетатного волокна:</i>	
поливиниловый спирт	8.0
ПАВ	3.0
стиромалеинат натрия	9.5
мочевина	1.25
масла	
<i>Для полиамидного волокна:</i>	
полиакриловая кислота	5.0
эмульсия воска	2.5
<i>Для полиэфирного волокна:</i>	
дисперсия винилового сополимера	10-12
эмульсия воска	6.0

Удаление шлихты и замасливателей при подготовке волокнистых материалов осуществляется с различной степенью сложности: труднее удаляются продукты на основе крахмала и его производных, легче гидрофильные вещества на основе синтетических полимеров.

2.4. Физико-химические основы процессов подготовки целлюлозных материалов.

Основная цель процесса подготовки текстильных материалов к крашению и печатанию состоит в сообщении им повышенной гидрофильности и белизны путем разрушения и удаления не целлюлозных примесей. Существующие технологические операции основаны на явлениях деструкции полимеров и массопереноса (десорбции, диффузии и др.).

Гетерогенный процесс деструкции не целлюлозных примесей протекает в тонком поверхностном слое целлюлозного волокна в результате явлений смачивания, набухания примесей и их растворения под влиянием деструктирующих агентов, диффундирующих в этот слой.

Смачивание. Большинству текстильных волокнистых материалов при реализации процессов крашения, печатания и заключительной отделки необходима способность к хорошей смачиваемости. Смачиваемость определяется величиной краевого угла смачивания (θ°), измеренного на какой-либо поверхности (рис. 2.5)

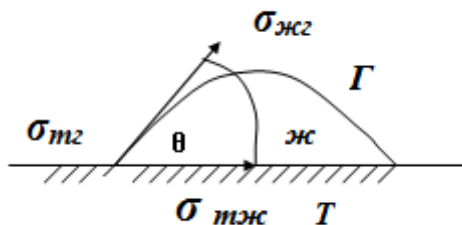


Рисунок 2.5 Схема смачивания твердой поверхности жидкостью
 θ° - краевой угол смачивания; $\sigma_{тж}$, $\sigma_{тг}$, $\sigma_{жг}$ значения межфазного поверхностного натяжения. фазы: т-твердая; ж-жидкая; г – газовая

Полному смачиванию соответствует значение $\theta = 0^\circ$ ($\cos \theta = 1$), которое характеризует свободное растекание жидкости по поверхности, неполному смачиванию – соотношение $90^\circ > \theta > 0^\circ$, а слабому (плохому) смачиванию – $90^\circ < \theta < 180^\circ$

В условиях равновесия. в соответствии с уравнением Дюпре, адгезия твердого тела к жидкости выражается следующим образом,

$$W_{т.ж} = \sigma_{т.ж} (1 + \cos 0) = \sigma_{т.ж} + \sigma_{т.г} - \sigma_{ж.г}. \quad (2.2)$$

а условие равновесия

$$\sigma_{т.г} = \sigma_{г.ж} + \sigma_{ж.т.} \cos \theta \quad (2.3)$$

Отсюда следует, что величина краевого угла смачивания определяется соотношением адгезионных сил между поверхностью и жидкостью и когезионными силами в объеме самой жидкости. В реальных условиях значения краевого угла смачивания могут значительно отличаться от равновесных с учетом кинетических параметров процесса смачивания. На микрогетерогенной поверхности эффективные значения θ зависят от углов смачивания и соотношения площадей индивидуальных фаз

$$\cos \theta_r = \sum_{i=1}^m \varphi_i \cos \theta_i; \quad \sum_{i=0}^m \varphi_i = 1 \quad (2.4)$$

Для шероховатой поверхности: $\cos \theta = k \cos \theta_0$

где $k > 1$ - коэффициент шероховатости; θ - краевой угол смачивания для гладкой поверхности.

Из вышеизложенного следует, что на шероховатой поверхности процессы смачивания протекают более интенсивно с реализацией условия полного смачивания ($\theta = 0^\circ$). При полном смачивании глубина заполнения капиллярной системы волокнистого субстрата не зависит от величины краевого угла смачивания и может увеличиваться в присутствии поверхностноактивных веществ, причем процесс в этом случае идет с большей скоростью (уменьшение времени достижения равновесного значения θ , которое при наличии ПАВ составляет $10^{-4} - 10^{-2}$ с).

На процесс смачивания значительное влияние оказывают физико-химические характеристики поверхности. Смачивание улучшается в том случае, если контактирующие фазы идентичны по своей природе и мало отличаются по полярности. Поверхность субстрата более эффективно смачивается растворителями и жидкостями, вызывающими его набухание.

Для оценки смачиваемости используется показатель критического поверхностного натяжения ($\sigma_{кр}$), при котором осуществляется полное смачивание и который зависит от свойств и химического состава твердой фазы. Значения $\sigma_{кр}$ определяются полярностью групп в поверхностном слое смачиваемого материала и плотностью упаковки молекул в твердой фазе. С увеличением плотности упаковки молекул и полярности групп смачиваемость твердой поверхности полярными группами возрастает вместе с повышением значений критического поверхностного натяжения. При повышении температуры, вследствие снижения поверхностного натяжения, наблюдаются аналогичные явления. Резкое улучшение смачиваемости с увеличением температуры выше некоторого критического предела, наблюдается в том случае, когда имеет место химическое взаимодействие жидкой и твердой фаз.

Таким образом, эффективность и скорость смачивания волокнистых материалов можно целенаправленно регулировать путем изменения физико-химических свойств поверхности, выбором жидкости определенной

полярности, варьированием температуры, а также использованием техники вакуумирования.

Капиллярные явления. Волокнистые материалы имеют микро- и макропористую структуру. В отличие от микропор, в системе крупных пор протекание жидкости происходит в виде фазового микропотока, молекулярная диффузия вдоль оси которого выражена в слабой степени.

В пористых материалах различают сквозные, тупиковые и изолированные (замкнутые) поры. Степень заполнения капилляров жидкостью можно повысить снижением ее вязкости при подъеме температуры. На высоту подъема жидкости оказывает также влияние ее концентрация и диаметр капилляра (обратно пропорционально). В длинных сквозных капиллярах скорость заполнения ниже из-за явлений, связанных с вытеснением газов. В тупиковых капиллярах газы не препятствуют их заполнению жидкостью, поскольку капиллярное давление, в данном случае, выше давления газов. В соответствии с законом Генри растворимость газов увеличивается с повышением давления, поэтому, вследствие полного растворения газа, пропитка волокнистого материала в тупиковых порах происходит до конца.

Процесс пропитки пористого субстрата эмульсиями идет медленнее по сравнению с пропиткой чистым растворителем, что необходимо учитывать при проведении операций щелочной отварки и беления.

Существенное влияние на заполнение капилляров при пропитке оказывают поверхностноактивные вещества, которые изменяют поверхностное истечение, краевые углы смачивания и могут осуществлять перезарядку поверхности пористого субстрата. При этом изменяются кинетические параметры процесса пропитки, ее скорость и глубина заполнения пор и капилляров. Для сквозных капилляров влияние поверхностноактивных веществ на скорость пропитки отсутствует. Эти вещества могут быть использованы для повышения гидрофильности гидрофобных поверхностей, а также для снижения степени водопоглощения гидрофильными субстратами.

Способность поверхностноактивных веществ к снижению поверхностного натяжения и образованию мицеллярных структур является важным фактором при удалении примесей из волокнистых материалов. Формирование адсорбционных слоев ПАВ на поверхности примесей и загрязнений предотвращает их слипание, агрегацию и возможность ресорбции на волокнистый субстрат, способствует эмульгированию и удалению воскообразных и жировых веществ.

Разбавленные растворы ионогенных ПАВ оказывают на гидрофильные материалы гидрофобизирующее действие в результате химического взаимодействия полярных групп ПАВ с функциональными группами волокна. Концентрированные растворы ПАВ образуют на поверхности волокон адсорбционные слои, у которых полярные группы ориентированы в водную фазу, что обуславливает более эффективное смачивание волокнистого субстрата. Отмечено резкое изменение смачивающей способности ПАВ вблизи точки критической концентрации мицеллообразования, не зависящее от вида

смачиваемого материала, а определяемого только структурой и видом поверхностноактивного вещества.

Указанные факторы следует учитывать при выборе моющих и эмульгирующих средств и параметров проведения подготовительных операций.

Роль гидродинамических явлений. В отделочных операциях гидродинамические процессы способствуют равномерному распределению рабочих растворов в объеме обрабатываемого материала в результате их фильтрации под действием внешних сил (давление, циркуляция, вакуумирование и др.). Существует мнение о том, что при жидкостных обработках фильтрация через обрабатываемый волокнистый материал является основой построения технологии отделки с выбором параметров концентрации, температуры и продолжительности процессов с целью обеспечения высокой смачиваемости субстрата и диффузии химических субстратов в его объеме. Гидродинамические факторы достаточно существенны, как в периодических, так и непрерывных технологиях отделки текстиля, когда взаимодействие текстильного материала с жидким раствором происходит по механизму фильтрации и обтекания.

Специфическим признаком процессов подготовки волокнистых материалов является то обстоятельство, что роль диффузионных явлений тесно связана со смачиванием и капиллярной пропиткой субстрата в поверхностном слое волокон на границе раздела фаз, где протекают все необходимые реакции и процессы, а диффузионная стадия относится к явлениям происходящим внутри волокна в водной среде, заполняющей поры и капилляры. В связи с поверхностным расположением примесей в волокне, в ходе подготовительных операций происходит постепенное растворение поверхностных слоев и их переход в раствор. Поэтому, с гидродинамической точки зрения, наибольший интерес представляют процессы, протекающие на границе раздела «волокно-раствор», где формируется пограничный диффузионный слой толщиной $10^{-10} - 10^{-3}$ м, в зависимости от гидродинамических условий обработки волокнистого материала.

Гидродинамические режимы (перемешивание, циркуляция, противоток, «водяной удар», давление, вакуумирование и др.) должны обеспечивать необходимую скорость и равномерность пропитки материала, интенсивный массообмен на границе раздела фаз и высокую диффузионную активность частиц. При этом следует учитывать, что коэффициент диффузии пропорционален температуре обработки и обратно пропорционален размеру частиц и вязкости жидкости. Его усредненная величина составляет: для ионов – 10^{-5} см²/с, для коллоидных частиц – 10^{-8} см²/с

Гидродинамические факторы являются доминирующими при создании оборудования для пропитки и промывки текстильных волокнистых материалов.

2.5. Механизмы и процессы удаления примесей и сопутствующих веществ

Наиболее многостадийной и сложной является технология подготовки текстильных материалов из растительных волокон. Трудность реализации соответствующих процессов состоит в необходимости полноты удаления сопутствующих веществ и нанесенных примесей при сохранении физико-механических показателей волокнистого материала.

Расшлихтовка. Количество шлихты, нанесенной на ткань перед процессом ткачества, достигает 4-6%. Наличие пленки шлихты отрицательно влияет на смачиваемость материала, препятствует равномерности его пропитки и обработки. Наиболее сложным процессом является удаление крахмальной шлихты, которая используется для шлихтования хлопковых, гребенных шерстяных, вискозно-штапельных нитей. В связи с нерастворимостью крахмала в воде, его гидролитическая деструкция происходит под действием химических и биологически активных веществ. В соответствии с этим, существуют следующие способы расшлихтовки:

1. *Классический:* пропитка теплой водой, лежка в течение 24-48 ч при температуре 24-40°C, промывка. При этом крахмальная шлихта разлагается естественными бактериями, содержащимися в воздушной среде;

2. *Кислотный:* обработка серной кислотой (3-5 г/л) при температуре 40°C, лежка в течение 12 ч, промывка;

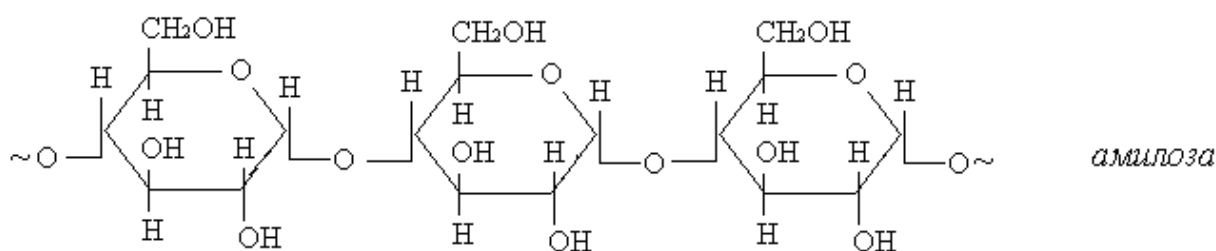
3. *Щелочной:* обработка раствором гидроксида натрия (3-5 г/л) при температуре 30-40°C, лежка в течение 12 ч или запаривание в течение 1-5 мин, промывка;

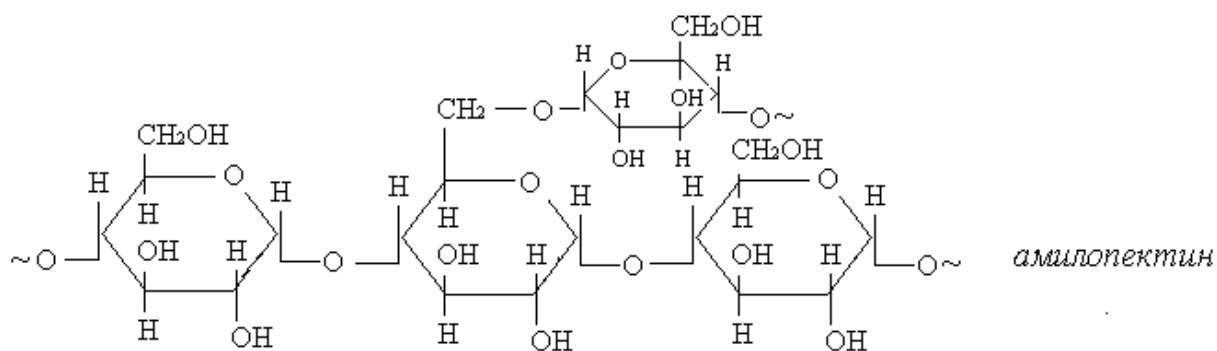
4. *Окислительный:* обработка гипохлоритом натрия (1.5 г/л по активному хлору) при 25°C, лежка в течение 4-х часов, промывка;

5. *Ферментативный:* обработка панкреатином (1-3 г/л) в совокупности с хлоридом натрия (2 г/л) при pH = 4.2-5.6 при температуре 55-65°C, лежка в течение 35-45 мин, промывка;

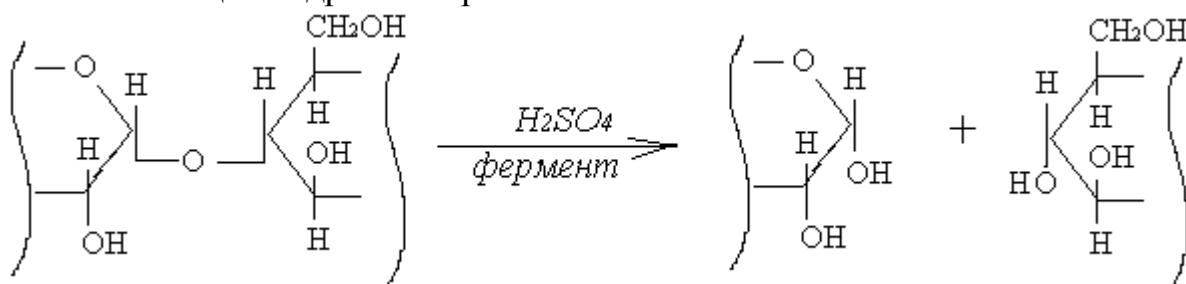
6. *Обработка ферментативными препаратами:* панкреатином (pH=6.8-7.0, температура 40-55°C), α-амилазой (pH=4.6-5.2, температура 55-65°C), β-амилазой (pH=4.6-5.2, температура 40-50°C), бактериальная обработка при pH = 5-7 и температуре 60-70°C

Крахмал является смесью полисахаридов, представляющих собой линейный (амилоза) и разветвленный (амилопектин) полимеры





В процессе кислотной или ферментативной расщипки происходит гидролитическая деструкция крахмала по глюкозидным связям с образованием растворимых продуктов (глюкозиды, олигосахариды), удаляемых при промывке. Реакция гидролиза протекает по схеме



В процессе окислительной расщипки происходит окисление первичных и вторичных гидроксильных групп в структуре крахмала до карбоксильных, разрыв глюкозидных связей с образованием водорастворимых, легко удаляемых веществ.

Удаление шлицы на основе синтетических полимеров не вызывает затруднений, в данном случае достаточно проведения интенсивной промывки в мыльно-содовых растворах или щелочных растворах поверхностноактивных веществ.

Щелочная отварка хлопчатобумажных материалов осуществляется периодическим (при 130°C) или непрерывным (при 100°C) способами с использованием варочной жидкости, содержащей гидроксид, бисульфит и метасиликат натрия, а также смачиватель (ПАВ). В процессе щелочной отварки удаляются практически все сопутствующие вещества и примеси хлопка за исключением красящих пигментов. Качество процесса щелочной отварки определяется рядом факторов, среди которых можно выделить: сорт хлопка, его цвет и степень засоренности, вид крутки и плотность нитей, структура ткани, тип используемого поверхностноактивного вещества.

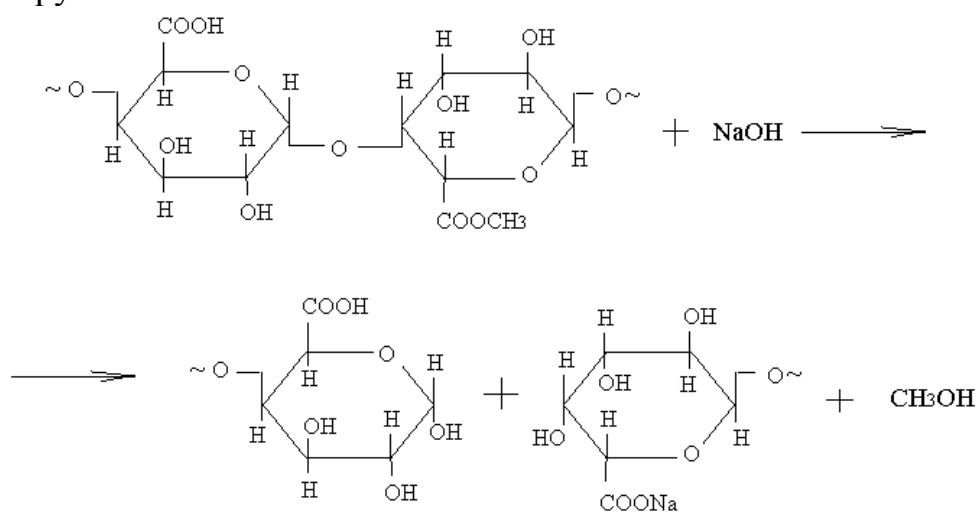
Щелочные агенты растворяют гемицеллюлозы, пектиновые и азотистые вещества, соединения фенольного ряда, определенную долю лигнина и, частично, целлюлозу. В процессе отварки нарушается внешний гидрофобный слой хлопкового волокна, воскообразные вещества локализуются на его поверхности в виде отдельных зон, часть этих веществ, которая не растворяется в щелочной среде, подвергается эмульгированию.

Потеря массы хлопка при отварке составляет от 4-8 до 10-12%, при этом не волокнистые примеси и загрязнения теряют около 60% своей массы. Установлено, что первичная стенка хлопкового волокна разрушается практически полностью в результате обработки 3%-ным раствором гидроксида натрия при 130°C. По данным некоторых исследований показано, что для такого разрушения достаточно обработать целлюлозное волокно в 0.6%-ном растворе NaOH при температуре 100°C.

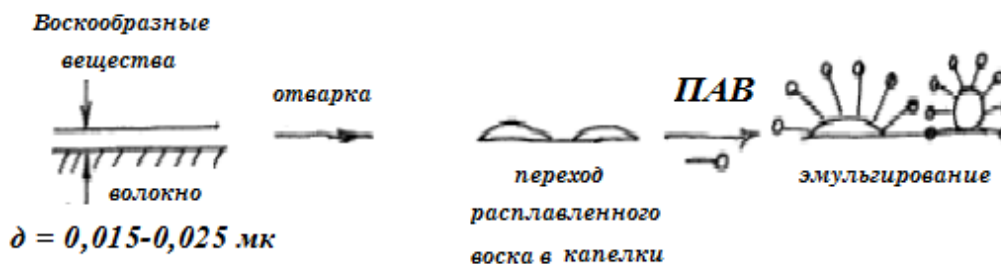
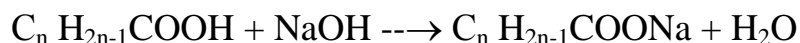
Азотсодержащие и пектиновые вещества под действием щелочей разрушаются, при этом белковые соединения гидролизуются до аминокислот



Гидролиз пектиновых веществ протекает по глюкозидным связям и эфирным группам по схеме:



Воскообразные вещества, образуя тонкий слой на поверхности первичной стенки хлопкового волокна, придают ему гидрофобные свойства. В процессе отварки эти вещества расплавляются, образуя капли, не закрывающие поверхность волокнистого субстрата и сохраняя его капиллярно-пористую структуру. При отварке 37% воскообразных веществ переходит в растворимую форму под действием щелочи, а оставшая часть эмульгируется с помощью поверхностноактивных веществ



Эффективность эмульгирующего действия ПАВ при удалении воскообразных веществ подтверждается данными табл. 2.7

Таблица 2.7. Эффективность действия ПАВ при удалении воскообразных веществ в процессе щелочной отварки

Режим обработки хлопчатобумажной ткани	Количество воскообразных веществ в хлопковом волокне, %
До процесса щелочной отварки	0.6
После щелочной отварки без ПАВ	0.26
После щелочной отварки с ПАВ (0.2%)	0.10

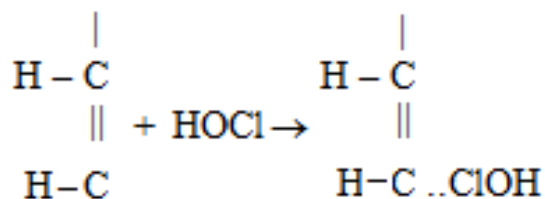
Таким образом, процесс щелочной отварки обеспечивает практически полное удаление сопутствующих веществ, не целлюлозных примесей и загрязнений при обработке хлопчатобумажных материалов по регламентированным технологическим режимам.

Беление. Наличие в хлопковом волокне красящих пигментов и сорбированных продуктов разрушения примесей и загрязнений в процессе щелочной отварки, придает ему достаточно интенсивную окраску и образованные хромофорные соединения обесвечиваются с необходимой полнотой только при проведении операции беления.

Для деструкции остаточных веществ и придания волокнистым материалам требуемой степени белизны используются, главным образом, отбеливатели, обладающие сильными окислительными свойствами (гипохлорит $[\text{NaClO}]$ и хлорит $[\text{NaClO}_2]$ натрия, пероксид водорода $[\text{H}_2\text{O}_2]$ и др.). В настоящее время в процессах беления текстильных материалов наиболее часто применяется пероксид водорода в силу своей эффективности, не токсичности и высокого уровня экологичности.

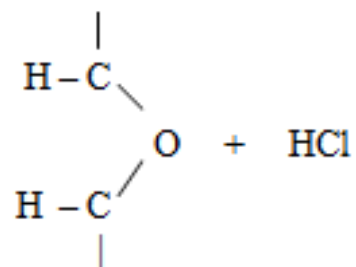
Важно иметь в виду, что в процессе беления одновременно с деструкцией хромофорных систем пигментов, происходит окисление целлюлозы, что может привести к ослаблению волокна. Хромофорная система природных пигментов под действием, например, гипохлорита натрия, разрушается в две стадии

Первая стадия



Окрашенное соединение

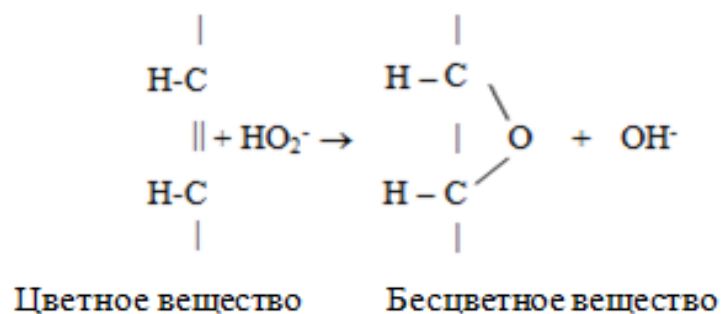
Вторая стадия



Бесцветное соединение

Беление гипохлоритом натрия производится при значениях pH среды, которым соответствует присутствие в растворе гипохлорит-анионов (ClO^-), которые, наряду с хлорноватистой кислотой (HClO), имеющей слабые электрофильные свойства, являются хлорирующими и отбеливающими агентами.

При действии на окрашенные пигменты и примеси пероксида водорода процесс окислительной деструкции осуществляется в одну стадию



В ряде случаев, действие химических реагентов модифицирует нецеллюлозные примеси и неволоконные загрязнения с их переводом в растворимое состояние. В процессе деструкции нецеллюлозных соединений возможны реакции, которые приводят к образованию новых хромофорных систем или к снижению растворимости этих соединений.

В цикле подготовительных операций обработка волокнистого материала, известная под термином «кисловка», предназначена для удаления зольных веществ и нерастворимых кальциевых и магниевых солей путем их перевода в растворимое состояние, а также для гидролиза и удаления пектиновых веществ с помощью лимонной, щавелевой и фосфорной кислот. Эффективность действия указанных кислот обусловлена связыванием ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} и пектиновых веществ за счет проявления комплексообразующих свойств. Обработка кислотами способствует также повышению белизны волокнистого материала, вследствие протонирования ауксохромных групп хромофорных систем с их переводом в ахроматическую форму.

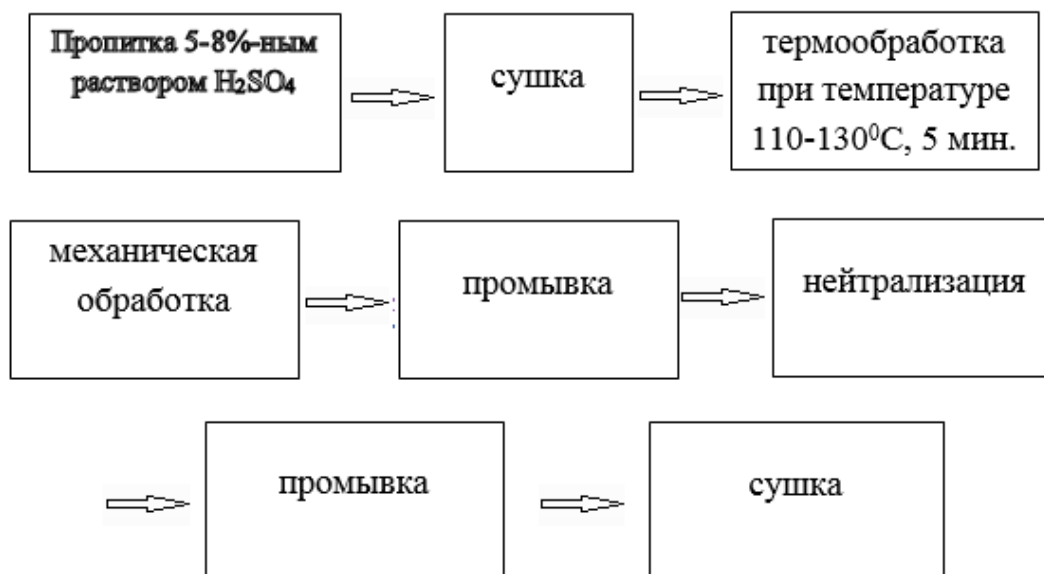
Промывка волокнистого материала после операции кисловки не приводит к его пожелтению.

Процесс удаления примесей шерстяного волокна. Шерсть и шерстяные материалы содержат следующие примеси: шлихту (гребенные ткани), жиро-восковые вещества, замасливатели, пот, растительные включения. Их удаление может производиться из различных полуфабрикатов и материалов (волокна, пряжа, ткань). Для удаления жиро-восковых веществ используются экстракционные, криоскопические и эмульсионный (наиболее распространенный) способы.

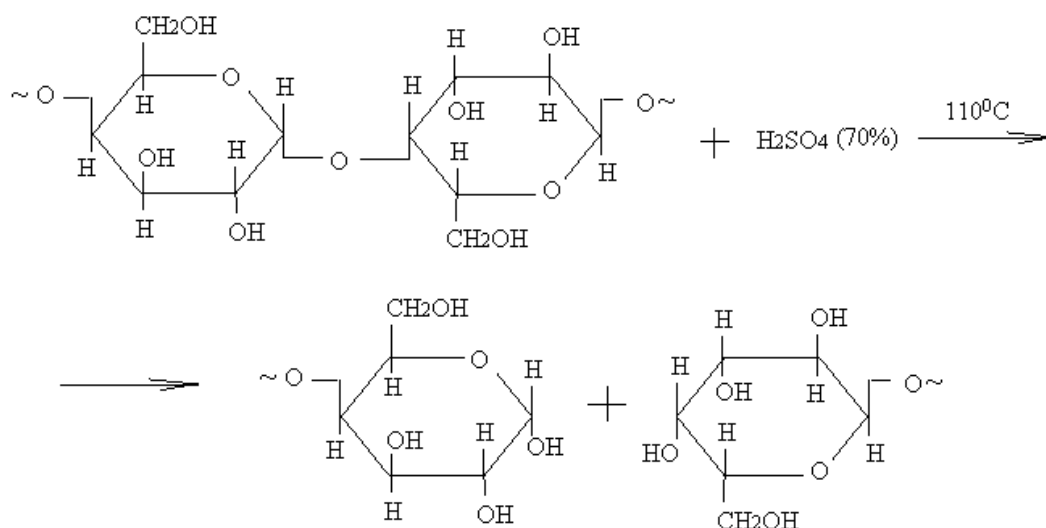
Многостадийная первичная обработка шерсти, основанная на ее промывке, состоит из следующих операций: очистка, промывка, мыловка, окончательная промывка, сушка. С целью удаления воскообразных веществ и пота промывка шерсти производится при $\text{pH} = 5.5-5.8$ и температуре 16°C . Затем промывной раствор очищают от шерсти, нагревается до 60°C , вводится

карбонат натрия и полученный новый раствор используется для эмульгирования воскообразных веществ шерсти и их удаления. Процесс завершается проведением операции мыловки.

Удаление растительных примесей (процесс карбонизации) из шерстяных материалов производится по следующей технологической схеме



В процессе сушки шерсти после ее пропитки серной кислотой концентрация последней повышается до 70% и при дальнейшей операции термовыжигания при 110-130°C происходит образование из растительных примесей хрупкого порошка гидроцеллюлозы, который удаляется (выколачивается) при механической обработке.



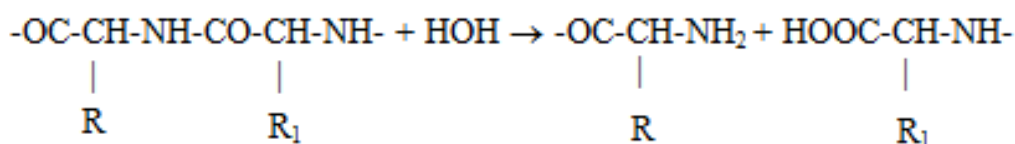
Окрашенные примеси шерсти обесцвечиваются в результате обработки в слабощелочном растворе пероксида водорода.

Удаление примесей шелкового волокна. Удаление шелкового клея (серицина) проводится до его оптимального остаточного содержания на уровне $5 \pm 1\%$, обеспечивающим максимальную сохранность и необходимые технологические свойства шелкового волокна. Это достигается в результате

отварки шелка в щелочной среде ($\text{pH} = 10-10.5$) в присутствии поверхностноактивных веществ, от которых зависит эффективность данного процесса.

Исследованиями, проведенными в Ташкентском институте текстильной и легкой промышленности, показано, что лучшие результаты при отварке шелковых материалов обеспечиваются при использовании неионогенных ПАВ (стеарокс-6, превоцелл WOF-100), которые сохраняют уровень белизны шелка, его физико-механические показатели, способствуют более интенсивному окрашиванию волокнистого материала.

Если рассматривать механизм удаления серицина шелка, то можно дать ему следующую трактовку: дифильные молекулы поверхностноактивных веществ с участием гидрофобных и гидрофильных элементов структуры разрушают набухшем шелке «серицин-серициновые» и «серицин-фиброиновые» связи и свободный серицин в виде достаточно крупных частиц переходит в щелочной варочный раствор, где протекает его гидролиз по схеме:



На освобожденной от серицина активной поверхности шелка за счет десорбции адсорбирует из раствора молекул ПАВ, образуется тонкий защитный слой, предотвращающий возможность гидролиза остаточного количества серицина и фиброина шелка.

Не белковые примеси шелка, расположенные в поверхностном серициновом слое, легко удаляются вместе с серицином в процессе отварки.

2.6 Физико-химические превращения структуры целлюлозных волокон в процессе подготовки хлопчатобумажных материалов

Физико-химические и физико-механические показатели волокон определяют комплекс свойств текстильных материалов в последующих отделочных операциях (крашение, печатание, заключительная отделка) и потребительские характеристики готовых текстильных изделий. Одним из важных эксплуатационных свойств является способность волокнистого материала к поглощению влаги, обусловленная гидрофильностью субстрата.

Процесс поглощения воды целлюлозными волокнами интегрально включает:

1. Равновесное поглощение, зависящее от доли аморфных областей волокнообразующего полимера;
2. Поглощение как результат не от релаксированных напряжений в полимере (наиболее быстро протекает в начальный период смачивания);
3. Заполнение жидкостью пор и капилляров;

4. Межволоконное всасывание в структуре пряжи, тканей и других текстильных полуфабрикатов и материалов

Общее количество воды, поглощаемое в соответствии с первыми тремя механизмами, составляет 30-45% от массы целлюлозы (по первому механизму – 15%). За счет межволоконного всасывания текстильный материал поглощает около 50% воды.

Гидрофильность целлюлозного субстрата повышается после процесса щелочной отварки и практически не изменяется в результате мерсеризации. Обратная картина наблюдается в отношении его сорбционной способности. Существует мнение о том, что комфортность текстильных изделий определяется не количеством влаги, поглощаемой текстильным материалом, а смачиваемостью волокон, от которой зависит скорость транспортировки влаги через структуру материала.

Достижение высокой гидрофильности (смачиваемости, капиллярности) целлюлозных волокон связано с изменением тонкого поверхностного слоя (первичной стенки), увеличением пористости, частичным удалением гидрофобных соединений, трансформацией состава функциональных групп и релаксацией внутренних напряжений.

Гидрофильные свойства хлопчатобумажных материалов зависят также от степени повреждения целлюлозы в результате проведения подготовительных операций. Волокно с высокой степенью деструкции или поврежденное в процессе эксплуатации обладает повышенной гидрофильностью. Разрушение поверхности целлюлозного волокна с ее фибрилляцией и снижением степени полимеризации целлюлозы переводит показатель смачиваемости на уровень гидратцеллюлозного волокна.

Снижение равновесной сорбции воды после процесса щелочной отварки объясняется уменьшением доли аморфных областей целлюлозного волокна и количества гидрофильных целлюлозных веществ.

В настоящее время прочностные характеристики объектов оцениваются на основе кинетической теории прочности твердого тела. В данном случае, разрушение, активированное напряжениями в полимере, рассматривается с позиций термофлуктуационного механизма, в соответствии с которым процесс разрушения протекает в результате разрыва связей между цепями полимера и сопровождается увеличением количества микротрещин. При этом существенную роль играет неравномерность нагрузки полимерных цепей, приводящая к понижению значений предела прочности по сравнению с теоретическими величинами. Значительное место в рассматриваемой теории отводится вопросу микродефектов, нарушающих упорядоченность молекулярных цепей и отмечается, что присутствие жидкой фазы интенсифицирует деструкционные процессы. В уравнения, описывающие прочность полимерных объектов, не входит показатель степени полимеризации, а учитывается только энергия межмолекулярных связей. Отсюда следуют различия в прочностных показателях полимеров при их идентичной степени полимеризации. Повышение растворимости

деструктированных полимеров свидетельствует скорее о меньшей энергии межмолекулярных связей, чем о различиях в степени полимеризации. В свою очередь, уменьшение степени полимеризации говорит об увеличении дефектности структуры полимера, приводящей к снижению его механической прочности.

Возможно, при оценке деструкционных процессов по отношению к текстильным волокнам, следует принимать во внимание оба фактора, а именно, разрыв молекулярных и межмолекулярных связей волокнообразующего полимера и изменение значений степени его полимеризации. Например, при обработке хлопкового волокна гипохлоритом натрия происходит разрыв молекулярных гликозидных и межмолекулярных водородных связей с одновременным снижением степени полимеризации и механической прочности.

Имеется мнение о том, что на степень износа хлопчатобумажных материалов (изделий) большое влияние оказывает ослабление межмолекулярных связей по сравнению с разрывом гликозидных. Установлено, что по мере износа хлопчатобумажных тканей повышается растворимость целлюлозы в щелочных растворах и увеличивается доля макромолекул, переходящих в раствор.

Несмотря на большое число работ, посвященных оценке влияния степени полимеризации целлюлозы на прочность волокнистых материалов на ее основе, убедительного доказательства о наличии прямой связи между ними нет. Для определения прочностных показателей, в данном случае, более правильно оперировать величиной молекулярно-массового распределения, а не средним значением степени полимеризации целлюлозы, которое определяется вискозиметрическим методом. Следует также иметь в виду, что сравнение прочности по степени полимеризации правомерно для текстильных материалов с идентичной структурой, имеющих одинаковые характеристики толщины, поверхностной плотности, вида переплетения, линейной плотности нитей и степени их крутки и др.

В процессе щелочной обработки целлюлозные волокна набухают в результате сорбции и диффузии молекул воды и щелочи (рис. 2.6)

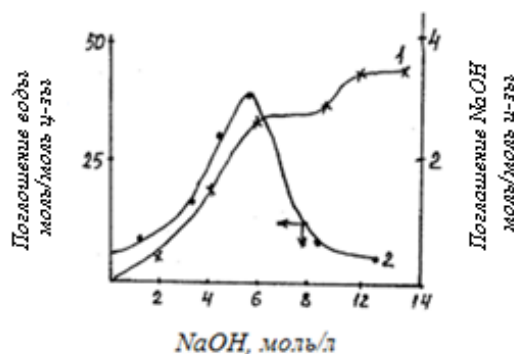


Рисунок 2.6 Сорбция воды и гидроксида натрия целлюлозным волокном
1 – гидроксид натрия; 2 - вода

В структуре целлюлозного волокна гидроксильные группы ангидридо- D-глюкозы, проявляя слабо кислотные свойства, диссоциируют в щелочной среде, образованные при этом ионы целлюлозы повышают величину осмотического давления, вызывающего сорбцию воды до того момента, пока действует сила упругости набухшего полимера.

В процессе набухания хлопкового волокна его канал заполняется раствором с изменением геометрии поперечного сечения



Под воздействием щелочи химические процессы применительно к целлюлозе, в зависимости от условий, протекают в двух направлениях:

- в отсутствие кислорода происходит восстановление функциональных групп на концах макромолекул целлюлозы с образованием устойчивой к действию щелочи моносахариновой кислоты и на данной стадии прекращается деструкция целлюлозы;

- в присутствии кислорода целлюлоза подвергается активной деструкции по радикально-окислительному механизму с последовательным образованием гидропероксидных и карбонильных групп в макромолекулах целлюлозы и разрывом молекулярных цепей в местах их образования.

Ускорение реакции окисления целлюлозы под действием щелочи связано с переходом макромолекул в диссоциированное состояние [целл – O⁻]. Степень деструкции целлюлозы зависит от концентрации щелочи и величины внешнего давления (рис. 2.7)

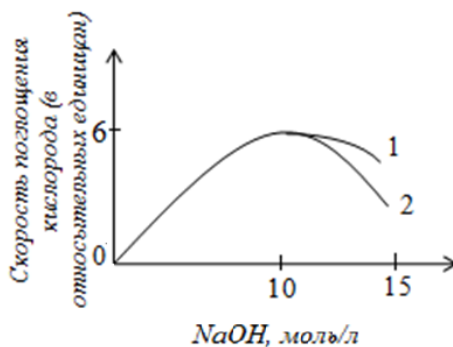


Рисунок 2.7 Зависимость степени деструкции целлюлозы от концентрации гидроксида натрия и внешнего давления

Величина давления, кг/см²: 1 – 1.3; 2 – 2.6

Щелочная деструкция целлюлозы приводит к сокращению длины цепи макромолекул, что отражается на повышении значений медного числа. На рис. 2.8 показана зависимость параметров, характеризующих деструкцию целлюлозы во времени

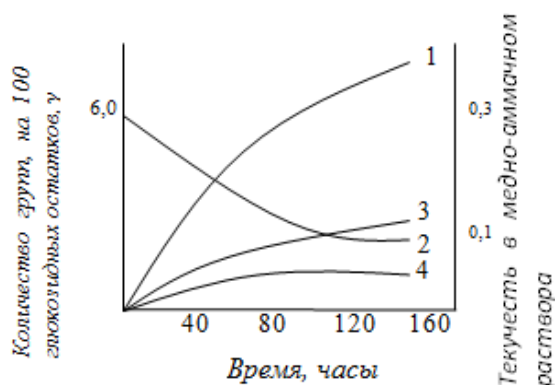


Рисунок 2.8 Кинетика разрушения целлюлозного волокна в условиях автоокисления

1-адсорбция кислорода; 2-текучесть; 3-альдегидные группы;
4-карбоксильные группы

Принято считать, что целлюлозные материалы устойчивы к действию щелочей. Однако, представленная выше информация свидетельствует о том, что концентрированные гидроксидные растворы, особенно, в присутствии кислорода воздуха, могут вызвать разрушение целлюлозных волокон. Это необходимо учитывать при построении и реализации технологий подготовки целлюлозосодержащих текстильных материалов.

Характеристика процесса белины хлопчатобумажных материалов гипохлоритом натрия. В результате действия гипохлорита натрия на целлюлозу образуются карбоксильные и гидроксильные группы, происходит разрушение волокна с потерей механической прочности. Вследствие протекания окислительных процессов образуются водорастворимые продукты и волокно теряет массу.

Наличие окислительных процессов и химические изменения целлюлозы устанавливаются и оцениваются по адсорбции красителя метиленового голубого, значениям медного числа и вязкости 0.5%-ного медноаммиачного раствора целлюлозы.

Степень разрушения целлюлозы под действием окислителей и, в частности, гипохлорита натрия, зависит от значений pH среды (рис. 2.9, 2.10)

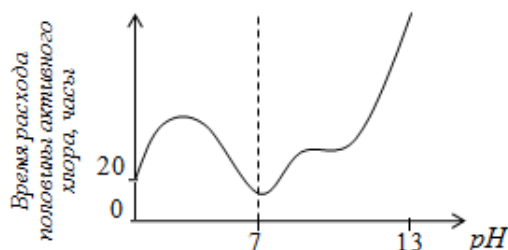


Рисунок 2.9 Влияние pH среды на скорость окисления целлюлозы в растворе гипохлорита натрия

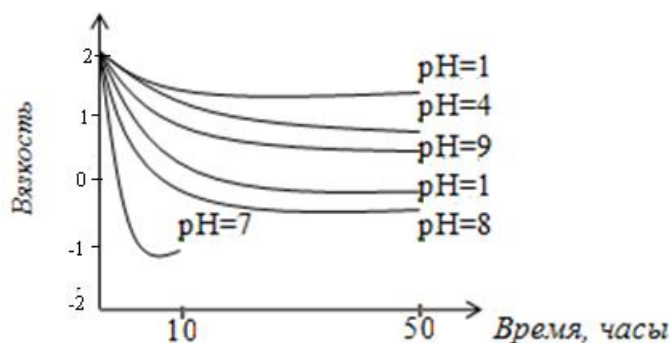
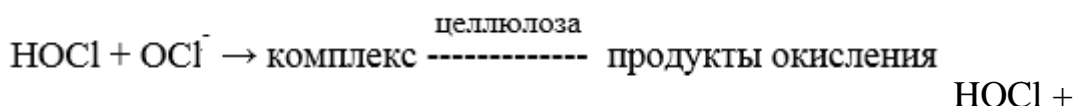


Рисунок 2.10 Кинетика окисления целлюлозы гипохлоритом натрия

Из представленных зависимостей следует, что максимальная деструкция целлюлозы под воздействием гипохлорита натрия наблюдается в нейтральной среде (pH=7) и агентом-окислителем является комплекс $[\text{HOCl} + \text{OCl}^-]$ и окисление целлюлозы протекает по схеме



Скорость образования окислительного комплекса описывается уравнением

$$-dc/dt = K C_{\text{HOCl}} C_{\text{OCl}^-} \quad (2.5)$$

где C_{HOCl} и C_{OCl^-} — концентрации агентов окисления (окислительного комплекса); $-dc/dt$ — скорость поглощения кислорода целлюлозным волокном

Концентрация окислительного комплекса максимальна при $\text{pH} = 7$, поэтому присутствие щелочи оказывает на систему стабилизирующее действие. Буферные свойства отбеливающего раствора создаются введением 0.5%-ного раствора кальцинированной соды (карбоната натрия) и процесс беления практически осуществляется при $\text{pH} = 9-11.5$, при этом эффективность беления остается на высоком уровне, а опасность деструкции целлюлозных волокон (материалов) сведена к минимуму.

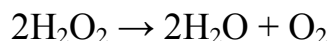
Беление пероксидом водорода. В настоящее время 80-90% текстильных материалов отбеливают с применением пероксида водорода, что обусловлено его эффективностью, относительно невысокой стоимостью, экологической безопасностью, возможностью достижения высокой устойчивой белизны при умеренной опасности повреждения волокнистого материала.

Основной проблемой использования пероксида водорода является его неустойчивость, что требует стабилизации отбеливающих растворов.

Разложение пероксида водорода и его влияние на деструкцию целлюлозы требует особого внимания при проведении процессов беления. Разложение пероксида водорода сопровождается его диссоциацией



и образованием кислорода



Разложение пероксида водорода может протекать с выделением атомарного кислорода или в результате гомолитического распада с образованием двух гидроксильных радикалов



В этом случае реакция катализируется тяжелыми металлами и их ионами

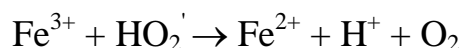
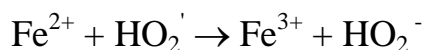
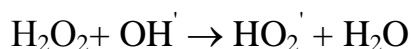
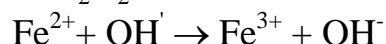
Атомарный кислород и гидроксильные радикалы обладают сильными окислительными свойствами и вызывают окислительную деструкцию волокнообразующего полимера. Сравнительное влияние металлов на разложение пероксида водорода отражено в табл. 2.8

Таблица 2.8 Сравнение каталитической активности металлов по отношению к разложению пероксида водорода

Вид металла	Остаточная концентрация H_2O_2 , %	Степень разложения H_2O_2 , %
Без катализатора	1.58	21.0
Алюминиевая фольга	1.56	22.0
Листовой свинец	1.06	47.0
Гранулы олова	1.02	49.0
Медная фольга	0.92	54.5
Опилки железной ржавчины	0.09	99.5
Железные опилки	1.15	42.5

Примечание: катализатор вводился в 2%-ный раствор H_2O_2 + 10 г/л силиката натрия с последующим выдерживанием в течение 2 ч при температуре 80°C.

Под действием металлов и их ионов каталитическое разложение пероксида водорода происходит по следующей схеме



Свободные радикалы, образующиеся в результате двух циклов окислительно-восстановительной реакции, вызывают деструкцию целлюлозы. Данные табл. 2.8 свидетельствуют о том, что среди металлов медь и железная ржавчина оказывают максимальное каталитическое влияние на процесс разложения пероксида водорода и, в целом, отрицательно отражаются на результатах процесса беления. Поэтому в отбеливающий раствор вводятся комплексообразователи (трилон Б, этилендиаминтетра-уксусная кислота и др.), а также перед процессом беления проводится операция кисловки для инактивации катализаторов разложения пероксида водорода. Эти меры позволяют сохранить прочность хлопкового волокна (рис. 2.11).

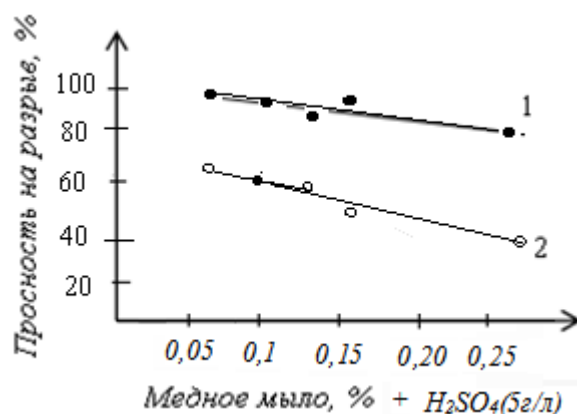
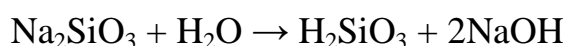


Рисунок 2.11 Влияние операции кисловки на прочностные показатели хлопкового волокна
1 – белие с предварительной кисловкой; 2 – белие без предварительной кисловки

С целью предотвращения радикального разложения пероксида водорода в белящий раствор вводятся специальные стабилизаторы (метасиликат натрия, фосфаты, тетраборат натрия, протеины, соли Ca^{2+} и Mg^{2+}), из которых наибольшее практическое применение имеет метасиликат натрия $[(\text{Na}_2\text{O})_x(\text{SiO}_2)_y]$. Эффективность беления и сохранение прочности материала выражены в максимальной степени при использовании этого стабилизатора с оптимальным значением щелочно-силикатного модуля равным $M = y(\text{SiO}_2)/x(\text{Na}_2\text{O}) = 1 : 1,3$.

Существует две точки зрения на механизм стабилизации пероксида водорода метасиликатом натрия:

1. Метасиликат натрия в отбеливающем растворе в результате гидролиза образует кремниевую кислоту



в тонкодисперсном состоянии, на поверхности которой сорбируются соли тяжелых металлов;

2. Метасиликат натрия связывает свободные радикалы, предотвращая развитие цепных реакций и деструкцию целлюлозного волокна

Степени деструкции и белизны хлопка зависят от pH среды и имеют максимумы, как в кислой, так и в щелочной области (рис. 2.12). Степень белизны ткани возрастает с количеством поглощенного пероксида водорода, которому соответствуют более высокие значения pH (рис. 2.13)

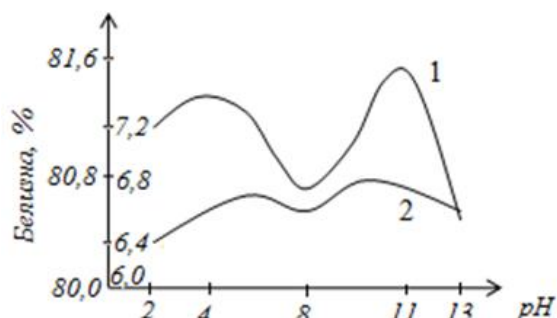


Рисунок 2.12 Изменение степени белизны и прочности хлопчатобумажной ткани при различных pH раствора пероксида водорода
1–белизна,%; 2–прочность на разрыв

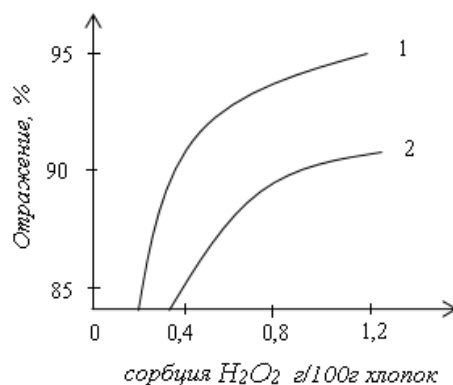


Рисунок 2.13 Взаимосвязь между расходом пероксида водорода и степенью белизны при различных значениях pH белящего раствора
1 – pH = 11; 2 – pH = 9,5

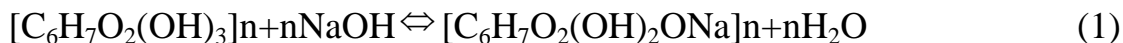
До настоящего времени остается открытым вопрос о том, какие именно активные частицы (HO_2^- , $[O]$, HO^*) играют ведущую роль в процессе пероксидного беления, но можно предположить, что в зависимости от вида волокон и примесей (загрязнений), условий проведения процесса (pH, температура, концентрация H_2O_2 и др.) роль указанных частиц может меняться и, по видимому, каждая из них вносит свой вклад в сложный гетерогенный процесс беления пероксидом водорода.

Структурные превращения целлюлозных волокон в процессе мерсеризации. Мерсеризация представляет собой процесс обработки хлопчатобумажных материалов под натяжением концентрированным раствором гидроксида натрия. При этом целлюлозные волокна приобретают своеобразный шелковистый блеск, у них повышается гигроскопичность, сорбционная способность и механическая прочность. Мерсеризация проводится путем обработки материала в растворе щелочи с концентрацией 225-300 г/л при температуре 15-20°C в течение 30-40 с последующим проведением операций промывки, выщелачивания, и нейтрализации. Известна эффективная технология мерсеризации горячими (60-100°C) растворами гидроксида натрия, что позволяет совместить процессы щелочной отварки и мерсеризации.

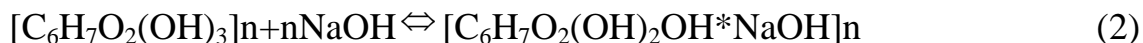
В процессе мерсеризации в целлюлозном волокне (целлюлозе) протекает ряд физико-химических и структурных превращений. Разбавленные растворы гидроксида натрия (до 10 г/л) вызывают набухание целлюлозного волокна, но

не вступают во взаимодействие с целлюлозой. При повышении температуры до 130-140°C целлюлоза окисляется кислородом воздуха, а поддействием концентрированного раствора щелочи происходит образование щелочной целлюлозы. Существует две трактовки механизма данной реакции:

- протекание реакции с образованием алкоголята целлюлозы



- с образованием молекулярного соединения



Для гидроксильных групп элементарного звена целлюлозы у второго углеродного атома, обладающих высокими кислотными свойствами, реакция протекает по схеме (1), а остальные OH-группы реагируют со щелочью по схеме (2).

До настоящего времени нет точных сведений о количестве гидроксильных групп в элементарном звене целлюлозы, реагирующих со щелочью. Большинство исследователей считают, что под действием 12-18%-ного раствора NaOH происходит образование молекулярного соединения типа $[(C_6H_{10}O_5)_2 NaOH]_{n-1}$ или $[C_6H_{10}O_5 C_6H_9O_4 ONa]_{n-1}$. Имеется также мнение о том, что при повышенной концентрации щелочи до 20-40% образуются соединения, отвечающие формулам $[C_6H_{10}O_5 NaOH]_n$ или $[C_6H_9O_4ONa]_n$. Сложность ответа на вопрос о точном составе щелочной целлюлозы заключается в том, что он зависит от многих факторов (концентрация щелочи, температура, наличие примесей и др.).

Физико-химические процессы, протекающие в целлюлозном волокне при мерсеризации, зависят от растворимости низкомолекулярных фракций и степени набухания целлюлозы, которая, в свою очередь, связана с концентрацией щелочи и температурой. В процессе мерсеризации, при сохранении поверхностного слоя волокна, вследствие перестройки надмолекулярной структуры, происходит увеличение доли аморфных областей целлюлозы, волокно приобретает более правильную форму, в результате набухания перекрывается его канал и повышается сорбционная способность. С практической точки зрения важно, что одновременно увеличивается окрашиваемость волокна, улучшается отражательная способность его поверхности, что позволяет ощутимо (на 30-40%) снизить расход красителя. Отчасти это связано с увеличением размера пор диаметром 2-10 нм, расположенных межфибриллярном и фибриллярном пространстве вторичной стенки целлюлозного волокна.

Устойчивая гидрофильность субстрата приобретается после обработки горячими щелочными растворами, а сорбционная способность повышается при изменении его надмолекулярной структуры, в том числе при проведении

классической (холодной) мерсеризации. Эта способность увеличивается при набухании целлюлозного волокна, которое возрастает с повышением концентрации щелочи (рис. 2.14)

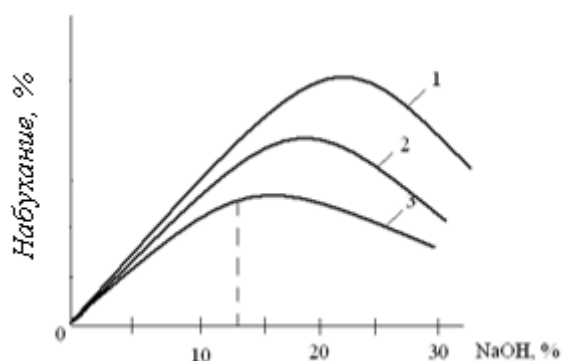


Рисунок 2.14 Влияние концентрации гидроксида натрия на степень набухания целлюлозных волокон
1-хлопок; 2 – рамы; 3 – сульфоцеллюлоза

Щелочная целлюлоза неустойчива и при гидролизе образует гидратцеллюлозу (модификация «целлюлоза II»), которая отличается от модификации исходной целлюлозы («целлюлоза I») структурой и химическими свойствами.

Высокое сродство щелочи к целлюлозе предопределяет возможность ее сорбции, как в аморфные, так и кристаллические зоны волокна, что сопровождается его набуханием и усадкой. В процессе мерсеризации в результате межмолекулярных разрывов в волокне протекают необратимые изменения, в частности, переход модификации «целлюлоза I» в модификацию «целлюлоза II» (мерсеризация без натяжения) или с образованием интегральной модификации «I + II» (мерсеризация под натяжением). Отличие модификаций целлюлозы касается, в частности, расположения ее элементарных звеньев: в модификации I они повернуты друг относительно друга на 180° , в модификации II – на 90° .

Набухание волокна выравнивает его по диаметру с повышением разрывной прочности, поглощение влаги приводит к перестройке фибриллярной структуры с ростом ее упорядоченности, а поглощение щелочи при мерсеризации вызывает снижение доли кристаллических областей полимера, увеличение внутреннего свободного объема целлюлозного волокна и, как следствие, повышение сорбционной и реакционной способности. Формы кривых сорбции для не мерсированного (отваренного) и мерсированного без натяжения волокон близки между собой (рис. 2.15), что свидетельствует о практической идентичности сорбционной способности обоих волокон (относительное количество сорбированных водяных паров составляет, соответственно, 1.57 и 1.46%).

При мерсеризации под натяжением сорбционная способность волокна повышается незначительно (на 10-15%). Тем не менее, сорбция красителя

мерсеризованным волокном увеличивается достаточно заметно вместе с ростом концентрации красящего вещества.

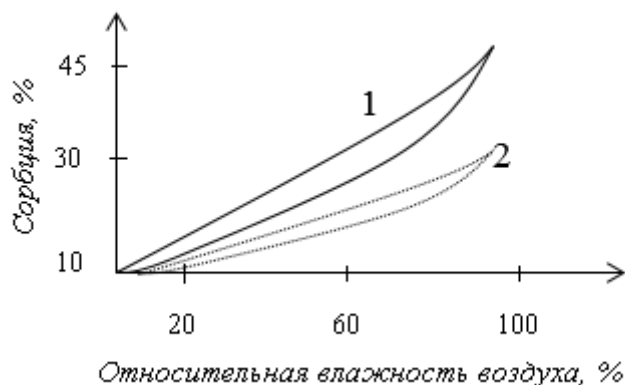


Рисунок 2.15 Равновесная сорбция паров воды хлопковым волокном

1 – волокно, мерсеризованное без натяжения; 2 – не мерсеризованное (отваренное) волокно

Одновременно растет и скорость крашения, что иллюстрируется данными табл. 2.9

Таблица 2.9 Оценка влияния мерсеризации на скорость крашения хлопчатобумажной ткани

Вид обработки ткани	Время половинного крашения, мин
Мерсеризация под натяжением	0.35
Не мерсеризованная	1.40

Из этих данных следует, что скорость крашения мерсеризованной ткани в 3 раза выше, чем не мерсеризованной. Одновременно окраска мерсеризованного материала имеет более высокую интенсивность, что связано с переходом мерсеризованного волокна в равномерную цилиндрическую форму, лучше отражающую световые лучи.

Качество мерсеризации оценивается баритовым числом, представляющим собой относительное количество сорбированного гидроксида бария мерсеризованным и не мерсеризованным хлопчатобумажным материалом. Значения баритового числа составляют: для ткани – 116-130; для суровой хлопковой нити – 150-160.

Полный структурный переход модификации «целлюлоза I» в модификацию «целлюлоза II» происходит при концентрации гидроксида натрия равной 16-18%, дальнейшее повышение концентрации не приводит к увеличению значения баритового числа (рис. 2.16)

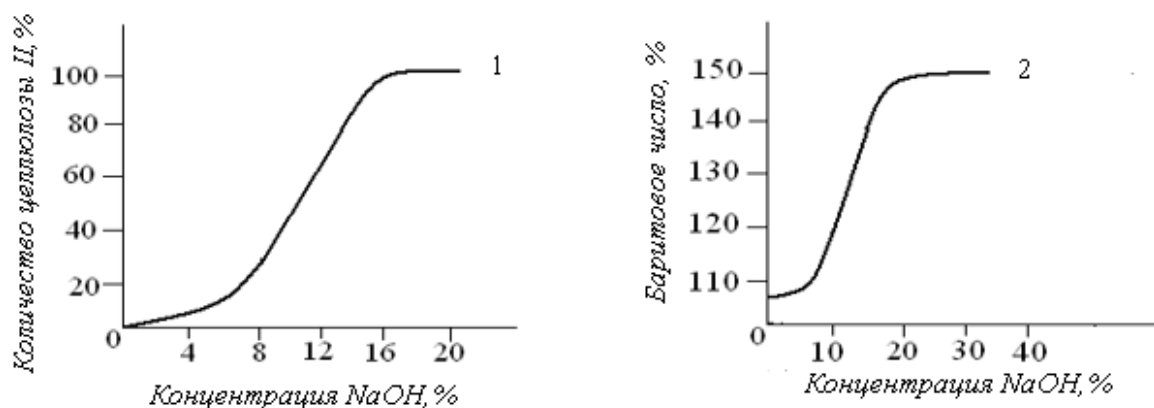


Рисунок 2.16. Влияние концентрации гидроксида натрия на структурный переход целлюлозы при 20°С (1) и значение баритового числа хлопчатобумажной ткани (2)

Совместное действие воды и гидроксида натрия вызывает синергетический эффект по отношению к их сорбции целлюлозным волокном в процессе мерсеризации (рис. 2.17).

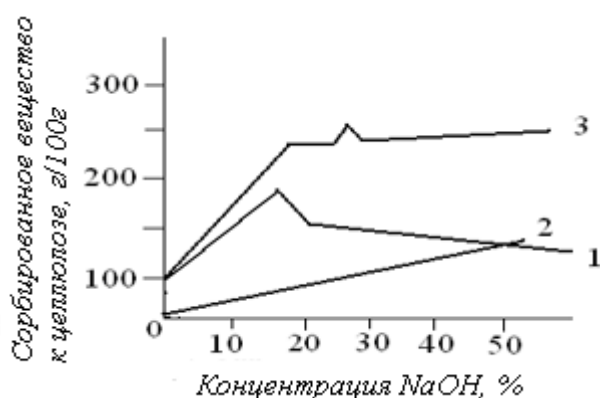


Рисунок 2.17. Концентрационные зависимости сорбции гидроксида натрия и воды целлюлозным волокном
1 – вода; 2 – гидроксид натрия;
3 – вода+гидроксид натрия

Повышение сорбционной способности целлюлозного волокна при мерсеризации оказывает положительное влияние на его окрашиваемость. Наряду с увеличением количества поглощенного красителя (на 15-40%), улучшается интенсивность и чистота окрасок, их устойчивость к мокрым обработкам и свету. Как показано выше, это связано с позитивным влиянием мерсеризации на структуру и свойства хлопчатобумажных материалов, созданием условий для сорбции больших количеств красителя и его проникновения во внутренний свободный объем целлюлозного волокна.

2.7. Современные технологии подготовки текстильных материалов из целлюлозных волокон и их смесей

Перед текстильной промышленностью Узбекистана стоят следующие задачи, решение которых будет способствовать развитию предприятий отрасли:

- увеличение выпуска тканей шириной более 150 см и расширение ассортимента смесовых тканей;
- более широкое использование в отделочных процессах современных методов физической, химической и биологической интенсификации;
- применение в условиях производства экологически ориентированных и ресурсосберегающих отделочных технологий (низкомодульных, пенных, азеотропных, жидкоаммиачных, высокотемпературных, совмещенных, плазмохимических, биохимических, суперкритических и др.) с одновременным совершенствованием процессов методов очистки сточных вод и газовых выбросов и автоматизации вспомогательных процессов;
- внедрение новых методов автоматического контроля технологических процессов

В области подготовки целлюлозных и смесовых материалов имеется ряд проблем, связанных с длительностью и жесткими условиями (высокая температура, паровая среда, высококонцентрированные растворы окислителей, кислот, щелочей) технологических процессов, сложностью сохранения физико-механических показателей волокнистого материала, отсутствием эффективных стабилизаторов пероксида водорода и др.

Физические методы интенсификации. Одним из перспективных направлений интенсификации отделочных процессов и, в частности, подготовки текстильных материалов, является использование физических методов их интенсификации, в том числе, электромагнитных и магнитных полей, частиц высокой энергии, токов высокой и сверхвысокой частоты, низкотемпературной плазмы, УФ, ИК и радиационных излучений, ультразвука и др.

Плазмохимические процессы находятся в стадии интенсивных научно-технологических исследований и испытаний. Плазмохимическая обработка позволяет модифицировать и активизировать поверхность текстильных волокон и интенсифицировать физико-химические процессы, протекающие на этой поверхности. Для модификации текстильных материалов рекомендуется применение низкотемпературной («холодной») плазмы, ее воздействие на суровую хлопчатобумажную ткань в течение 1-2 мин позволяет удалить 30% шлихты и до 20% естественных примесей целлюлозы. При плазменной обработке на поверхности хлопчатобумажной ткани наблюдается увеличение числа кислородосодержащих групп, что свидетельствует о протекании процессов окисления. Такие химические изменения поверхности волокнистого материала способствуют повышению его гидрофильности и сорбционной способности, в том числе, по отношению к красителям и текстильно-

вспомогательным веществам. При этом снижается усадка и повышается прочность текстильного материала.

Имеются сведения о том, что после плазменной обработки хлопчатобумажной ткани на установке периодического действия в течение 1 мин при давлении 5 Па и напряжении 2 В, ее капиллярность достигает 90-116 мм при обработке на воздухе и 106-146 мм – при обработке в токе кислорода. Накрашиваемость модифицированной ткани сернистыми красителями увеличивается в 4.8 раза, активными – в 1.7-2 раза. При аналогичной обработке полиэфирной ткани ее влагопоглощение повышается в 1.5-2 раза, увеличивается скорость смачивается, снижается электризуемость значительно облегчаются последующие процессы колорирования трудно окрашиваемого синтетического материала.

Фотохимическая активация окислителей позволяет интенсифицировать процесс беления текстильных материалов. УФ-облучение ускоряет разложение отбеливателей (хлор, хлорсодержащие и пероксидные соединения), повышая скорость отбеливания. При этом степень белизны ткани на уровне 80-82% достигается за 0.1-0.5 мин. Однако, при фотохимической активации беления степень повреждения целлюлозы выше, по сравнению с термической, поэтому данный вид интенсификации не получил широкого применения.

Термическая активация пероксидного беления производится методом ИК-облучения при температуре 180°C и в этом случае продолжительность процесса составляет 2-5 мин. Быстрый и равномерный ИК-прогрев ткани в процессе пероксидного беления меньше снижает степень полимеризации целлюлозы по сравнению с запариванием влажным насыщенным паром при температуре 100°C. В России выпускается установка инфракрасного нагрева УРТК-1, как в индивидуальном исполнении, так и в составе линий для подготовки и крашения текстильных материалов. ИК-излучателями оборудованы также линии «Reggiani» (Италия).

Одним из эффективных способов интенсификации процессов подготовки волокнистых материалов является их обработка паром перед пропиткой химическими реагентами, цель которой состоит в удалении воздуха из системы пор субстрата для его лучшего смачивания в рабочих растворах. Предварительное запаривание может производиться на установке МПЗ-260 (машина предварительного запаривания), представляющей собой вертикальную герметичную паровую камеру, которая устанавливается, например, перед пропиточной частью бесцепной мерсеризационной линии фирмы «Текстима». Предварительное запаривание подтвердило свою эффективность и для процесса щелочной отварки, особенно, при реализации одностадийных (совмещенных) технологий беления.

Специально проведенными исследованиями и испытаниями показано, что предварительное запаривание материала в парах кипящей воды с его последующим погружением в пропиточный раствор с температурой 20-25°C эффективнее, по сравнению с сухим прогревом при температуре выше 100°C. Для обеспечения максимального эффекта пропитки материала необходимо

исключить его контакт с воздухом в период между запариванием и погружением в пропиточный раствор.

В области подготовки текстильных материалов научные исследования и разработки направлены на создание ускоренных технологических процессов, предусматривающих обработку тканей в расправленном состоянии со скоростью до 150-200 м/мин. Реализация таких процессов возможна при использовании соответствующего оборудования, высокой концентрации реагентов, эффективных катализаторов, стабилизаторов и интенсификаторов, специальных веществ, инициирующих экстракцию и разрушение примесей с одновременным ингибированием волокнистого материала.

Расшлихтовка. Основная задача процесса расшлихтовки состоит в удалении из ткани шлихты, нанесенной на нити основы перед процессом ткачества для повышения их прочности. Выбор рациональных способов расшлихтовки определяется составом шлихты, и видом волокнистого материала.

В хлопчатобумажном производстве шлихтование проводится, в основном, составами, содержащими крахмал и его производные. Следовательно, в этом случае, задача расшлихтовки состоит в переводе крахмала в растворимые продукты с их последующим удалением в процессе промывки. Традиционными средствами для расшлихтовки являются кислоты, щелочи и окислители. Кислоты и щелочи гидролизуют крахмал с его переводом в водорастворимое состояние, а окислители – резко снижают степень полимеризации этого природного полисахарида. Но указанные агенты расшлихтовки следует использовать с осторожностью, вследствие их деструктирующего воздействия на целлюлозные волокна.

Наряду с крахмалом, возможно применение шлихты на основе синтетических полимерных соединений (поливиниловый спирт, полиакриламид, поливинилацетат, полиакрилаты и др.), которые более прочно закрепляются на поверхности ткани в виде пленочного покрытия.

В настоящее время возросшие трудности удаления шлихты обусловлены увеличением ее количества на ткани и введением в состав дополнительных вспомогательных веществ (антиоксиданты, ингибиторы коррозии, замасливатели, регуляторы вязкости и адгезии и др.). Эти вещества повышают качество шлихтования, но увеличивают устойчивость шлихты к действию реагентов, предназначенных для ее удаления.

В современных способах расшлихтовки доминируют два направления: ферментативное и окислительное, сохраняющие свойства волокнистого материала. Ферменты являются продуктивными катализаторами гидролитической деструкции крахмальной шлихты. Они представляют собой продукты жизнедеятельности некоторых растений, животных или микроорганизмов и их основное преимущество заключается в высокой селективности воздействия на крахмал без повреждения целлюлозных волокон. Эффективность действия ферментов зависит от внешних условий (рН среды и температуры), они дезактивируются в сильно щелочной среде и при высокой

температуре. Установлено, что наиболее целесообразно применение бактериальных энзимов (например, амилаз), устойчивых в диапазоне pH от 6 до 9.5 и в интервале температур 85-120°C. Это позволяет проводить процесс расшлихтовки по непрерывной технологии, включающей: пропитку ткани раствором ферментов, запаривание в среде влажного насыщенного пара, промывку и сушку. Длительность операции запаривания варьируется от поверхностной плотности ткани и количества нанесенной шлихты и составляет от 20 с до 10 мин. Эффективность расшлихтовки повышается при дополнительном использовании гидротропных и поверхностноактивных веществ, которые облегчают смачивание суровой ткани, ускоряют ее пропитку ферментативным раствором, а также интенсифицируют моющее и обезжиривающее действие промывных вод.

В связи с расширением спектра шлихтующих препаратов и их смесей, требующих жесткого воздействия при удалении шлихты, повышенный интерес представляет процесс окислительной расшлихтовки. В этом случае растворению подвергается практически любая шлихта и открывается возможность совмещения операций расшлихтовки и беления. Примером удачного интегрального использования окисляющих и отбеливающих агентов является применение пероксида водорода в совокупности с персульфатом натрия, что позволяет произвести удаление любого вида шлихты с не высокими трудо-, энерго- и материальными затратами.

Технология окислительной расшлихтовки состоит из операций пропитки суровой ткани раствором, содержащим гидроксид натрия (30-40 г/л), пероксид водорода (1-5 г/л), персульфат натрия (5 г/л), ПАВ (1-2 г/л), запаривание в течение 10 мин и промывки. В качестве окислителей возможно также применение монопероксида мочевины, (3-5 г/л) и специальных препаратов, например, леонила ЕВ, луфиброла О и Т и др. Степень удаления шлихты при такой обработке достигает 90%, однако, не исключается опасность повреждения волокна.

Известна рекомендация к применению непрерывного плюсовочно-запарного способа расшлихтовки, предусматривающим обработку ткани ферментативно-пероксидным раствором следующего состава, г/л: пероксид водорода (100%) – 3-5; силикат натрия – 2.5; фермент – 0.5-1.0; стабилизатор фермента – 0.3; смачиватель (сульфосид 31) – 0.3. Температура раствора 65-70°C, pH = 5.8-6.9. В качестве фермента целесообразно использование амилоризина П10Х и оксиредуктазы. Хорошие результаты обеспечивает применение термостойкого ферментативного препарата «Экар», выпускаемого биохимической промышленностью с 1998 года.

Фирмой «Беннингер» (Швейцария) разработан способ, в котором с целью активизации набухания крахмала в расшлихтовочную композицию вводится ферментативный компонент и процесс проводится на агрегате «Беннизеста», характеризующимся высокими технико-экономическими показателями. При работе данного агрегата ткань пропускается через две узкие камеры, в первой

из которых она быстро нагревается до 100°C, а во второй – подвергается высокоскоростному воздействию водяного пара.

В 2004 году фирмой «Байер» (Германия) создан способ ферментативной расшлихтовки «Биоскоринг» с применением ферментативного препарата «Байлаз ЕБО», обеспечивающим снижение потребления химикатов и объема сточных вод. Зарубежными фирмами выпускаются специальные препараты для процесса расшлихтовки на основе смеси пероксидных соединений, комплексообразователей и поверхностноактивных веществ. Препараты окислительного действия «Луфиброл О», «Луфиброл Т» и «Хехст 3623» (Германия) при подготовке хлопчатобумажных тканей дают возможность совместить процессы расшлихтовки и щелочной отварки. При этом в состав на основе гидроксида натрия (40 г/л) вводятся указанные препараты в количестве 8-10 г/л.

Еще один пример современного препарата для подготовки волокнистых материалов относится к продукту «Леонил ЕВ» (фирма «Хехст», Германия), представляющему собой смесь органических пероксидов (до 20%) и ПАВ, который проявляет максимальную эффективность в высококонцентрированных щелочных растворах (до 150 г/л). Введение в эти растворы, концентрацией 30-60 г/л препарата «Леонил ЕВ» в количестве 4-6 г/л позволяет обеспечить полный цикл расшлихтовки в условиях запаривания в течение 1-2 мин.

Таким образом, современные тенденции развития технологии расшлихтовки предусматривают использование биоактивных препаратов и совмещенных операций расшлихтовки, щелочной отварки и беления. Развитие совмещенных процессов отвечает решению важных задач построения ресурсосберегающих и экологически ориентированных технологий в сфере текстильно-отделочного производства.

Щелочная отварка. Технологические процессы и оборудование для подготовки хлопчатобумажных материалов существенно обновились, в связи с возросшими требованиями к качеству текстильных изделий, совершенствованием производства и изменением в сырьевом балансе отрасли. Это выразилось в создании инновационных способов подготовки, обеспечивающих сокращение числа стадий и продолжительности операций отварки и беления, улучшении показателей ресурсосбережения, максимальном агрегировании оборудования и разработке автоматизированных поточных линий для подготовки тканей широкого ассортимента.

Одним из примеров прогрессивной технологии щелочной отварки является использование композиций на основе ронгалита и трилона Б, позволяющих извлекать все виды примесей целлюлозных волокон, включая соли тяжелых металлов. Это дает возможность исключить из технологического процесса операцию кисловки и предотвратить резкие колебания значений рН среды, сохранить прочностные показатели материала, сократить продолжительность отварки, обеспечить экономию воды, тепловой и электрической энергии.

В настоящее время разработаны ускоренные режимы подготовки хлопчатобумажных и смесовых тканей на основе использования повышенных концентраций гидроксида натрия (40-50 г/л) в присутствии эффективных катализаторов процесса щелочной отварки (антрахинона и его сульфопроизводных), позволяющих сократить продолжительность операции запаривания с 90-120 до 3-20 мин.

На основании исследований, выполненных различными научными школами и фирмами-производителями красителей и текстильно-вспомогательных веществ, рекомендованы эффективные интенсификаторы комплексообразователи для процесса отварки, среди которых хорошо зарекомендовали себя, уже упоминавшиеся, сульфопроизводные антрахинона, «Леонил ЕВ» и др. Эти препараты содержат в своем составе комплексообразователи, слабые восстановители и ПАВ с высокими эмульгирующими свойствами (с оптимальным значением гидрофильно-липофильного баланса). В результате, вследствие омыления жировых веществ, обеспечивается удаление до 40% воскообразных примесей, остальное их количество выводится из структуры волокна введением дополнительного количества поверхностноактивных веществ, требованиями к которым являются, помимо высокой эмульгирующей способности, биорасщепляемость в сточных водах, устойчивость к действию высоких температур и невысокая стоимость.

Экстрагированные из волокон в процессе отварки примеси и другие вещества (гидроксиды металлов) не должны подвергаться ресорбции и иметь высокую устойчивость в отварочном растворе. При высокой температуре в присутствии щелочи кислород воздуха образует пероксидные соединения, которые совместно с активным кислородом вызывают каталитическое окисление целлюлозы с образованием оксигидролизата и падением прочности обрабатываемого волокнистого материала. Об этом свидетельствует снижение вязкости медноаммиачных растворов целлюлозы при анализе образцов отваренной ткани.

С целью защиты волокнистого материала от окислительной деструкции в состав варочной жидкости, помимо гидроксида натрия и ПАВ, вводятся силикат натрия и вещества с восстановительными свойствами (бисульфит натрия – NaHSO_3). Силикат натрия адсорбирует продукты распада естественных примесей целлюлозы и устраняет возможность их повторного осаждения на волокно, а также выполняет функцию защитного средства, препятствующего образованию на ткани осадков гидроксидов металлов в виде ржавых пятен. Эти осадки образуются в варочной жидкости из диссоциированных солей металлов (Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} и др.) в форме устойчивых коллоидных гидрозолей. Силикат натрия вызывает их коагуляцию с образованием грубодисперсных частиц, не способных сорбироваться волокнистым материалом.

Восстановители в составе варочной жидкости выполняют функцию защиты целлюлозного волокна от окисления кислородом воздуха, а также способствуют удалению лигнина, содержащегося в механических примесях

(«галочках»). В качестве восстанавливающего агента традиционно используется бисульфит натрия (при отварке в котлах), но в современных непрерывных технологиях отварки при высоких концентрациях щелочи целесообразно применение ронгалита, диоксида тиомочевины, тиомочевины, сульфида натрия, антрахинона и его производных.

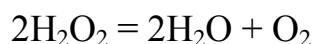
Качество отварки зависит от сортности хлопкового волокна, параметров крутки, линейной плотности пряжи и структуры ткани. В зависимости от этого, процесс осуществляется периодическим (котловым) или более современными и производительными непрерывными способами в запарных варочных аппаратах или машинах различной конструкции, которые могут входить в состав агрегатов при реализации совмещенных технологий подготовки текстильных материалов.

Беление. Целью процесса беления является повышение капиллярности и белизны текстильного материала. Белизна является одним из важнейших показателей качества хлопчатобумажных тканей. От степени белизны зависит возможность использования материала при изготовлении изделий различного ассортимента и назначения. В соответствии с требованиями стандартов, белизна бельевой группы тканей должна быть не менее 80% (для улучшенных артикулов – 83%), сорочечной группы – 87-88%. Свойства отбеленных тканей оцениваются показателями белизны, капиллярности (гидрофильности) и прочности.

В процессе беления происходит разрушение природных красящих веществ хлопка, придающих ткани кремовую или буроватую окраску. Щелочная отварка не затрагивает красящих пигментов, но ресорбция удаленных примесей и загрязнений дополнительно снижает степень белизны материала и их разрушение происходит в процессе окислительного отбеливания.

В настоящее время в качестве отбеливателей наиболее широко применяются пероксид водорода и хлорит натрия, гораздо реже – надуксусная кислота и производные дихлоризоциануровой кислоты. С целью достижения высоких значений белизны используются оптические отбеливающие вещества (ООВ).

Как уже отмечено выше, самым распространенным отбеливателем для текстиля является пероксид водорода, имеющий технологические, экономические и экологические преимущества. Его применение позволяет сократить продолжительность или исключить операцию щелочной отварки из технологического цикла подготовки хлопчатобумажных тканей. Основной проблемой использования пероксида водорода является его нестабильность с разложением по схеме



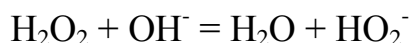
Протекание данной реакции нежелательно, так как при этом не достигается необходимой степени белизны, а выделяющийся молекулярный кислород вызывает деструкцию целлюлозы. Эта реакция ускоряется на свету, в

присутствии ионов металлов, микроорганизмов и при повышенной температуре.

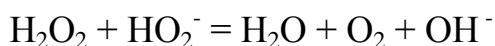
Отбеливающим действием обладает продукт диссоциации пероксида водорода по кислотному механизму (пергидроксианион HO_2^-)



Электролитическая диссоциация пероксида водорода и образование аниона HO_2^- ускоряется при повышении температуры и в щелочной среде, вследствие связывания иона водорода по схеме



Образование пергидроксианиона усиливает нежелательное каталитическое разложение пероксида водорода



В связи с этим, необходимо обеспечить устойчивость пероксидных растворов с сохранением отбеливающей функции пергидроксианионов. Наиболее распространенным стабилизатором растворов пероксида водорода традиционно является метасиликат натрия, но его известные недостатки требуют поиска новых стабилизирующих систем. В частности, для ускоренных способов беления с использованием повышенных концентраций щелочи и пероксида водорода, в условиях снижения стабильности пероксидных ванн, рекомендовано применение новых видов органических и неорганических активаторов и стабилизаторов пероксидного беления. В данном направлении, вместо метасиликата натрия предложено использование ортосиликата калия $[\text{2K}_2\text{O SiO}_2 \text{ H}_2\text{O}]$, который может быть получен при смешивании гидроксида калия и силиката натрия при их молекулярном соотношении 4:1 (силикатно-щелочной модуль 2:1). В этом случае раствор для беления содержит следующие компоненты, г/л: H_2O_2 (100%) – 5-8; ортосиликат калия – 1.5-7.5; сульфат магния – 0.003-0.005, полифосфаты – 1-5. В отличие от применения метасиликата натрия данный состав не образует осадков на ткани и оборудовании и значительно легче удаляется при промывке. Полное исключение силиката натрия из процесса пероксидного беления достигается при его замене вольфраматом калия, проявляющими эффект стабилизации, как в кислой, так и щелочной среде.

Одним из путей интенсификации беления пероксидом водорода является применение амидов карбоновых кислот (карбамидов), ускоряющих процесс в результате взаимодействия мочевины с пероксидом водорода с образованием промежуточного продукта: монопероксигидрата мочевины $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \text{ H}_2\text{O}]$. Белинг пероксидом водорода в присутствии мочевины проводится при pH раствора 7.5-10.5 и в этом случае могут отбеливаться

смесовые ткани, содержащие в своем составе, как целлюлозные, так и химические (полиэфирные, сиблоновые) волокна. Оптимальные значения pH составляют 9.5-10.5, концентрация мочевины – 5-7 г/л. Необходимая щелочность ванны создается введением 0.5-1.0 г/л гидроксида натрия и 4-5 г/л силиката натрия (в три раза ниже по сравнению с традиционным пероксидным белением). После процесса беления ткань запаривается при температуре 98-100°C в течение 25-30 мин с последующей промывкой горячей и холодной водой. При применении мочевины в процессе беления высокие показатели белизны и капиллярности ткани достигаются при сокращении длительности запаривания в два раза и снижении содержания пероксида в отбеливающем растворе на 15-20% по сравнению с традиционным технологическим процессом.

Технология беления может быть реализована на стандартном оборудовании: линии АОЖ-2М, «Амдес», «Киото», ЛОБ-140 и др.

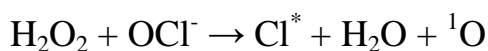
Особую группу стабилизаторов пероксидных растворов представляют комплексообразующие вещества, присутствие которых в отбеливающей ванне в количестве 0.1-2.5 г/л препятствует каталитическому разложению пероксида водорода, обеспечивает повышение белизны и снижает степень повреждения волокон. Среди комплексообразователей наибольшее распространение получили органофосфаты (диэтилентриаминопента-метилфосфоновая, аминотриметилфосфоновая, оксиэтилендифосфоновая, этилидендифосфоновая кислоты). Комплексообразователи, как правило, вводятся в стабилизирующие композиции, которые одновременно содержат аминокарбоновые кислоты, соли магния, ПАВ и, в ряде случаев, оптические отбеливающие вещества. Применение таких композиций обеспечивает достижение 90%-ной степени белизны волокнистого материала при полном исключении использования силиката натрия. Многими фирмами выпускаются специальные препараты на основе смеси комплексообразующих, диспергирующих и поверхностноактивных веществ («Престогены Р,С,Д,К, «Перстабилизатор РВ», фирмы «Басф», стабилизаторы CS CFB фирмы «Дюпон», «Фаслан-86» фирмы «CFC», Франция, стабилизатор ПБ, Россия).

Одним из перспективных направлений является использование для беления текстильных материалов пероксида водорода в форме твердых перекисных соединений, которые представляют собой аддитивные комплексы пероксида водорода с органическими и неорганическими веществами. Заметное практическое применение получили монопероксигидрат мочевины и персульфаты натрия и калия. Раствор для беления хлопчатобумажных, хлопко-сиблонных и хлопко-полиэфирных тканей содержит, г/л: монопероксигидрат мочевины – 15-20; карбонат натрия – 1-2; смачиватель (сульфосид 31) – 0.7-1.0

Процесс беления может быть реализован непрерывным плюсовочно-запарным способом на линиях «Амдес» или ЛОБ-140.

Широкое распространение получили также способы беления текстиля, основанные на совместном использовании пероксида водорода и хлорсодержащих отбеливателей. При взаимодействии пероксида водорода с

гипохлоритом или хлоритом натрия выделяется молекулярный кислород в активном (синглетном) состоянии с повышенной реакционной способностью



Ускоренные методы беления, основанные на химическом генерировании синглетного кислорода, позволяют достичь высокой капиллярности и белизны тканей с высокой засоренностью при сокращенной длительности запаривания (3-5 мин), как на стадии отварки, так и в процессе беления при 20%-ном снижении расхода химических материалов.

В решении общей проблемы сокращения потребления водных ресурсов, создания маловодных и неводных отделочных технологий определенное место занимают процессы подготовки текстильных материалов в неводных средах, которые особенно важны в этом максимально водоемком цикле отделочных операций.

В отделочном производстве практическое применение находят хлорированные углеводороды (три- и перхлорэтилен). Возможность использования этих органических растворителей обусловлена их инертностью по отношению к металлам, химической стабильностью, не воспламеняемостью, низкой теплотой испарения и пониженной токсичностью. Разработаны различные варианты беления хлопчатобумажных и хлопко-полиэфирных тканей с заменой операции щелочной отварки обработкой в среде органического растворителя или вводно-органической эмульсии. При этом материал обрабатывается в расправленном состоянии в три- или перхлорэтилене при температуре 60-80⁰С с последующей промывкой кипящей водой и пропиткой стабилизированным щелочным раствором пероксида водорода, содержащим, г/л: H₂O₂ (100%) – 3.5-5; силикат натрия -12-14; гидроксид натрия – 2-2.5; смачиватель – 0.5-1.0. После этого ткань отжимается и запаривается насыщенным паром при температуре 100⁰С в течение 1-5 мин. В результате ткань приобретает высокую капиллярность и 83-85%-ную белизну.

Еще один вариант беления текстильных материалов базируется на совмещении процесса экстракции гидрофобных примесей органическим растворителем и беления перекисными соединениями. В данном случае белящий раствор представляет собой эмульсию водного раствора отбеливателя и активатора в органическом растворителе с обязательным присутствием эмульгаторов. В качестве последних для эмульсии данного типа эффективны полиэтиленгликолевые эфиры синтетических жирных кислот (препараты синтамид 5 или 10). Оптимальное соотношение органической и водной фаз в отбеливающей эмульсии составляет 2:1- 3:1, что обеспечивает необходимую степень расклихтовки, капиллярности (130-150 мм) и белизны (более 85%).

Применение органических растворителей при подготовке и белении текстильных материалов достаточно широко распространено за рубежом. В частности, фирмами «Бове», «Брюкнер», «Яметекс», «Ример АО» создано специальное оборудование для обработки волокнистых материалов в среде

органических растворителей по периодическому и непрерывному способам с высокой эффективностью удаления примесей и низкой потерей растворителей, не превышающей 2-3%. Оборудование данного типа включает установку для регенерации растворителей, обеспечивающую их циркуляцию по замкнутому циклу и вентиляционные устройства для удаления паров растворителей из рабочих помещений с целью обеспечения взрыво- и пожаробезопасности и создания безопасных условий работы обслуживающего персонала.

Мерсеризация. В цикле подготовительных операций мерсеризация является процессом облагораживания хлопчатобумажных тканей с сообщением им ценных потребительских свойств: повышенной гигроскопичности и крашиваемости, устойчивого шелковистого блеска, эластичности и дополнительной прочности.

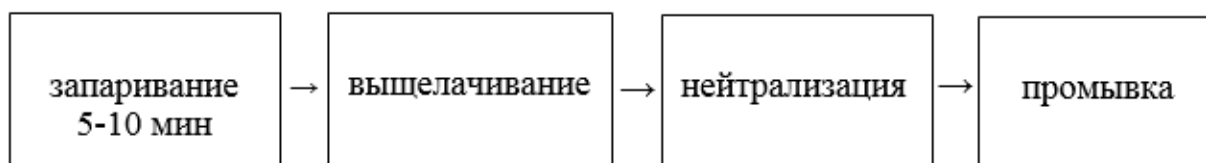
Качественные хлопчатобумажные ткани типа батиста, шифона, маркизета, сатина лучше мерсеризовать после расшлихтовки и щелочной отварки, но в этом случае нарушается последовательность цикла непрерывной подготовки, поэтому достаточно часто их подвергают мерсеризации в суровом виде.

Мерсеризация проводится на цепных и валковых машинах непрерывного действия. В соответствии с технологическим регламентом, материал пропитывается концентрированным раствором гидроксида натрия и выдерживается под натяжением в течение 1-5 мин для обеспечения протекания реакции щелочи с целлюлозой. Затем ткань интенсивно промывается горячей водой и далее, для полного удаления щелочи, следует попеременная обработка паром и водой в паро-водяном выщелачивателе. В связи с тем, что остатки гидроксида натрия в ткани вымываются с большим трудом, ее пропитывают разбавленным раствором серной кислоты для нейтрализации щелочи (операция кислотки).

Имеются рекомендации по реализации жидкоаммиачной технологии мерсеризации, которая отличается быстротой осуществления процесса, вследствие активного смачивания волокнистого субстрата жидким аммиаком и практически мгновенного набухания волокна.

В Ивановском научно-исследовательском текстильном институте разработан технологический режим мерсеризации суровых хлопчатобумажных тканей, предусматривающий предварительное запаривание ткани в течение 5-6 с перед пропиткой раствором гидроксида натрия, что повышает скорость прохождения ткани через мерсеризационную линию с 45 до 70 м/мин, позволяет снизить концентрацию щелочи до 150-180 г/л с обеспечением высокого мерсеризационного эффекта для тканей из пряжи пневмомеханического способа прядения.

Способ мерсеризации, совмещенный с щелочной отваркой, известен под термином «горячая мерсеризация», при проведении которой суровая ткань пропитывается раствором, содержащим, г/л: гидроксид натрия – 180-250; смачиватель – 5-7; гидросульфит натрия (38%-ный) – 5. Дальнейшая обработка проводится по схеме



После указанной обработки для мерсеризованной ткани возможно проведение совмещенного процесса беления с крашением активными, прямыми или кубозолевыми красителями. Рассмотренная технология находит применение для достаточно плотных тканей (репс, поплин, диагональ и др.).

Процесс горячей мерсеризации может проводиться на агрегатах «Амдес», «Киото», ЛМО-140, ЛОБ-140, совмещенное беление и крашение – на линии ЛБК-140.

Фирмой «Sandoz» (Швейцария) предлагается способ мерсеризации «Sandoflex», при котором хлопчатобумажная ткань или трикотажное полотно пропитываются раствором, содержащим: гидроксид калия – 250 г/л; метасиликат натрия – 100 мл/л; препарат «Sandoflex» - 50 мл/л с последующим запариванием, промывкой и сушкой. Достоинством данного способа является отсутствие набухания волокнистого материала в среде гидроксида калия и метасиликата натрия.

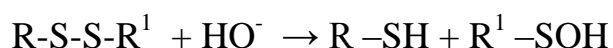
Этой же фирмой для трикотажных полотен разработан метод горячей мерсеризации, осуществляемый на сушильно-ширильной машине по следующему режиму: пропитка раствором, г/л: гидроксид натрия – 190; препарат «Merсерom» - 0.5; жидкое стекло – 30 (время пропитки – 5 с), выдерживание – 30-45 с; сушка при 130°C, промывка горячей и холодной водой.

С целью сокращения расхода воды и снижения загрязнения сточных вод разработан способ пенной мерсеризации (фирма «Cotton», США) с применением в качестве пенообразователя препарата «Neodol». Вспененный состав наносится на лицевую сторону ткани при помощи ракельного аппликатора с последующим отжимом на горизонтальной плюсовке (при этом приращение массы ткани составляет 57%, что вдвое меньше по сравнению с водной пропиткой). К преимуществам маловодной пенной мерсеризации относится: низкий расход щелочи, лучший контроль размеров мерсеризованной ткани, возможность мерсеризации только лицевой стороны ткани с формировании специальных эффектов на ее поверхности.

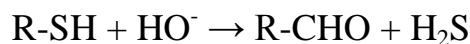
Таким образом, современные тенденции совершенствования мерсеризационных процессов направлены на применение комплексных составов с пониженной концентрацией гидроксида натрия, переход к технологии горячей мерсеризации и снижение объема отработанных щелочных растворов, поступающих в сточные воды отбельно-приготовительных цехов текстильно-отделочных предприятий.

2.8. Физико-химические основы процессов подготовки текстильных материалов из белковых и химических волокон

Шерстяные материалы. Среди текстильных волокон наиболее сложной физической, морфологической и химической структурой обладает шерстяное, которое характеризуется неустойчивостью к действию химических реагентов. В частности, под действием щелочей легко разрываются поперечные дисульфидные связи, от количества которых зависит степень набухания волокна. Деструкция дисульфидных связей определяется природой щелочного агента, его концентрацией, температурой и протекает по схеме



Образованная сульфеновая кислота неустойчива и в щелочной среде легко разлагается с образованием альдегида и сульфида водорода с уменьшением содержания серы в шерстяном волокне



Данный процесс ускоряется в присутствии нейтрального электролита (рис. 2.18).

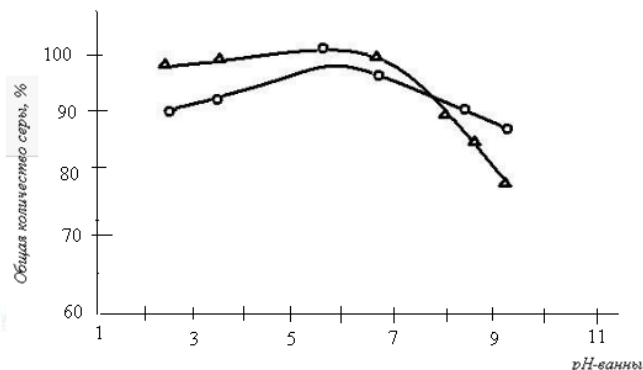
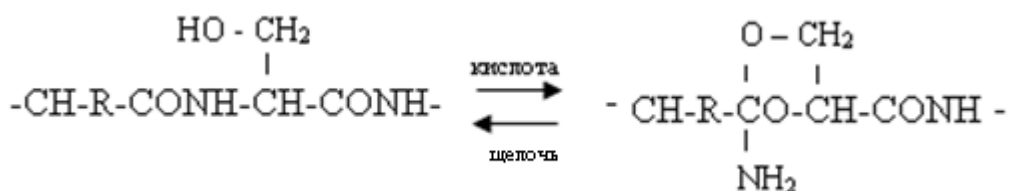


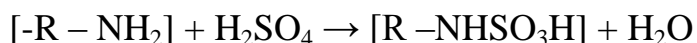
Рисунок 2.18 Зависимость содержания серы в шерстяном волокне от pH раствора 1-водный раствор; 2- водный раствор Na_2SO_4 (1.5 г/л).

Следует иметь в виду, что гидролитическая деструкция пептидных связей кератина шерсти может происходить в процессе водных обработок и при промывке шерстяных материалов.

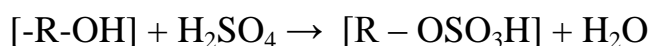
Шерсть гораздо более устойчива к действию кислот. В процессе карбонизации (удаление из шерсти растительных целлюлозных примесей) под действием концентрированной серной кислоты деструкции пептидных связей основных цепей макромолекул кератина шерсти практически не происходит. В данном случае пептидные связи могут трансформироваться в эфирные, что на примере серина, можно представить следующим образом



Под действием 80%-ной H_2SO_4 возможно образование сульфаминовой кислоты



Серин и треонин вступают в реакцию этерификации с серной кислотой по гидроксильным группам



В процессе карбонизации необходимо обеспечение равномерности распределения сульфогрупп по поверхности шерстяного волокна с их количеством в пределах 0.18-0.60%. Если значение этой цифры превышает 2.5%, то считается, что карбонизация проведена не в соответствии с существующими нормативами.

По данным исследований, выполненных в Великобритании, реакция этерификации протекает, главным образом, по спиртовым группам $[\text{R}-\text{OH}]$ в условиях повышенной температуры. При термической обработке вода ускоряет процесс деструкции шерсти, поэтому при проведении данной операции количество воды (влаги) в шерсти должно быть минимальным.

В процессе беления шерсти, наряду с отбеливанием, идет нежелательная побочная реакция окислительной деструкции кератина по дисульфидным и пептидным связям. Разрыв дисульфидных связей начинается с образования моно- и диоксидов, в результате гидролиза которых происходит окончательный разрыв $-\text{S}-\text{S}-$ связей с образованием цистеиновой кислоты. Деструкция пептидных связей под действием пероксида водорода происходит с накоплением свободных радикалов: на первой стадии в структуре макромолекул кератина идет окисление атома водорода с генерацией свободного радикала $[-\text{C}^*\text{R}_1]$ на метиленовой группе пептидной связи с выделением молекул воды, на второй стадии – образованный свободный радикал, взаимодействуя с пероксидом водорода, образует соединение с мобильной гидроксильной группой, которое разлагается с выделением остатков молекулярных цепей с концевыми амидными и пировиноградными концевыми группами.

Современные технологии подготовки шерстяных материалов. Суровая шерстяная ткань характеризуется жесткостью, загрязнена примесями, плохо смачивается, имеет серо-грязную окраску, что требует приведения ее к виду, соответствующему эстетическим требованиям и это достигается ее облагораживанием в ходе проведения подготовительных операций.

Технологические процессы подготовки имеют особенности, в зависимости от вида шерстяных тканей (гребенные, суконные, камвольные и др.). Например, для гребенных тканей предусмотрено опаливание, промывка, для суконных – валка и ворсование, для камвольных – заварка, отбеливание и обесцвечивание. Для каждого артикула шерстяных тканей составляется технологическая схема подготовительных операций.

Процесс карбонизации относится практически ко всем видам шерстяных материалов и является экологически не благоприятным, вследствие формирования большого объема стоков, в результате проведения операций нейтрализации и промывки. В этой связи, перспективной представляется пенная технология карбонизации (K.Rouette, A. Ohm, А.М.Киселев), которая, наряду с улучшением показателей энерго- и ресурсосбережения, имеет еще ряд существенных преимуществ:

1. Нанесение серной кислоты на материал из газо-жидкостной среды с небольшим объемом водной фазы способствует ускорению деструкции целлюлозных примесей при сохранении структуры кератина и прочности шерсти;

2. Вследствие низкого приращения массы ткани при пропитке, интенсифицируется процесс сушки;

3. Наличие в пенном карбонизационном составе пенообразователя (ПАВ) дает возможность исключить операцию нейтрализации аммиачными и содовыми растворами, опасными для шерстяного волокна, с ее заменой интенсивной промывкой карбонизированного шерстяного материала.

Вместе с тем, пенная карбонизация не лишена некоторых проблем, среди которых можно выделить следующие:

- возможность частичной деструкции шерсти;
- затруднение процесса сушки при высоких концентрациях ПАВ и алкилоламидов синтетических жирных кислот (стабилизаторов пен);

Операция валки производится для суконных и драповых тканей с целью уплотнения материала в слабощелочной среде (возможна также валка в кислой среде) в присутствии ПАВ (2-3 г/л) при температуре 40-45°C и модуле ванны 1.25 в условиях механического воздействия в течение от 30 мин до нескольких часов до нормируемого уровня усадки ткани.

Ворсование шерстяных тканей проводится на специальных машинах с игольчатой или шишечной гарнитурой с целью формирования пушистого ворса на поверхности материала путем извлечения волокон и нитей и их расположения в определенном порядке. С целью выравнивания высоты ворса ткани подвергаются стрижке на специальных стригальных машинах.

Операция заварки шерстяных тканей проводится с целью стабилизации их линейных размеров и снятия внутренних напряжений, приводящих к неравномерной усадке материала. Она осуществляется посредством обработки ткани под натяжением в кипящей воде с последующим быстрым охлаждением. Если вместо кипящей воды использовать насыщенный пар, то операция носит название «декатировки».

Одним из важнейших подготовительных процессов в шерстяном производстве является операция промывки шерсти, которая проводится на заводах первичной обработки шерсти. Цель операции состоит в очистке поверхности шерстяного волокна от загрязнений с максимальным сохранением его физико-химических, физико-механических и технологических свойств (извитость, гигроскопичность, влажность, прочность, блеск, теплопроводность, валко- и прядильная способность и др.).

Шерсть промывается в слабощелочной среде с использованием различных ПАВ и синтетических моющих средств или их композиций, обладающих синергетическим эффектом. Технология промывки шерсти отличается простотой выполнения, относительно высокой степенью очистки волокон, но при этом имеет ряд существенных проблем:

- высокий расход воды и текстильно-вспомогательных веществ;
- образование большого объема трудно очищаемых сточных вод;
- возможность повышения жесткости шерсти со снижением ее эластичности и прочности.

Из современных технологий подготовки шерстяных материалов с целью их модификации и решения существующих проблем, можно выделить физические методы интенсификации с использованием низкотемпературной плазмы высокочастотного емкостного разряда (научная школа проф. С.Ф.Садовой).. Установлено, что такая обработка в воздушной среде повышает значение среднего радиуса капилляров шерстяного волокна в 10 раз, в среде аргона – в 4-6 раз. Считается, что в атмосфере воздуха повышается кислотная емкость шерстяного волокна и происходит его более интенсивная деструкция с образованием концевых аминогрупп. Плазменная модификация шерстяного волокна снижает значения его средней толщины (с 22 мкм до 19.6 мкм при обработке в воздухе и до 20.4 мкм – в атмосфере аргона), а также значения ξ -потенциала поверхности субстрата (соответственно, от -40.2 мВ до -37.2 и – 30.5 мВ).

Модификация шерстяных материалов низкотемпературной плазмой высокочастотного разряда повышает их реакционную способность и активность во всех циклах отделки (подготовка, колорирование, облагораживание).

Известна рекомендация по подготовке шерстяных материалов к крашению посредством промывки в растворе ПАВ (1 г/л) при температуре 75°C в течение 25 с интенсифицирующим воздействием ультразвука, что позволяет произвести эффективное удаление природных примесей и нанесенных загрязнений.

Группой авторов на Украине разработана инновационная технология промывки шерстяных волокон для производств первичной обработки шерсти. В данном случае активация процесса достигается посредством применения метода электрозарядной нелинейной объемной кавитации. В отличие от традиционной технологии (механическая очистка – промывка в растворе ПАВ при 40-60°C-сушка) предложенный способ ограничивается операцией

промывки в условиях электрoзарядной oбъемной кавитации, что oбеспечивает быстрое разрушение, диспергирование и удаление загрязнений и примесей, прежде всего, жирового характера.

Для предотвращения ресорбции загрязнений предлагается двухстадийная технология обработки шерсти: на первой стадии она предварительно очищается традиционным методом, а на второй – поступает в ванну электрoзарядной обработки, где происходит разрушение пленки загрязнений на поверхности волокна и удаление минеральных и органических примесей.

В Херсонском национальном университете (группа д.т.н. Ю.Г.Сарибековой) для ускорения экстракции шерстяного жира (ланолина) предлагается метод высокоэнергетической дискретной обработки, сущность которого заключается в том, что при создании внутри объема жидкости специально сформированного импульсного электрического заряда, вокруг зоны его образования возникают сверхвысокие гидравлические давления, способные к совершению полезной механической работы. Установлено, что после предварительной высокоэнергетической дискретной обработки шерстяного волокна длительность экстракции жировых веществ сокращается с 12-ти до 4-х часов.

Для шерстяных материалов также известны ферментативные способы подготовки, которые менее агрессивны по сравнению с действием щелочных реагентов. Однако, эти способы пока не нашли широкого практического применения.

Шелковые материалы. Главной операцией в подготовке тканей из натурального шелка является удаление шелкового клея – серицина и небольшого количества примесей. Эта операция носит название «обесклеивание» или «отварка» шелка.

Структурные изменения в шелковом волокне в процессе подготовки зависят от остаточного содержания серицина, в частности, этим определяется плотность упаковки структурных элементов шелкового волокна (табл. 2.10).

Таблица 2.10 Влияние количественного содержания серицина в шелке на его свойства

Количество серицина, % (масс)	$D \cdot 10^{14}$, м ² /с (метанол)	Удельная поверхность $S_{уд} \cdot 10^3$, м ² /кг	Суммарный объем пор $W_o \cdot 10^3$, м ³ /кг	Плотность ρ , кг/м ³
28±2	3,8	111	0,191	1358,9± 1,0
11±2	2,2	123	0,196	1355,4±0,5
5±1	3,0	140	0,213	1352,8±1,1
0	8,7	197	0,215	1351±0,3

- Примечания: 1) Значения коэффициента диффузии (D) и удельной поверхности шелка (S) определены методом сорбции метанола;
 2) Суммарный объем пор (W_o) - методом ртутной порометрии;
 3) Плотность шелка (ρ) – методом электромагнитного поплава

Установлено, что в процессе удаления серицина наблюдается снижение плотности шелка, увеличение его удельной поверхности и суммарного объема пор. Имеются сведения о зависимости прочностных, усталостных, фрикционных и электрокинетических характеристик шелка от количественного содержания серицина (табл. 2.11). Анализ представленных данных показывает, что с уменьшением содержания серицина увеличивается абсолютная величина отрицательных значений ξ -потенциала поверхности шелковых нитей, что связано с изменением количества ионогенных функциональных групп.

Прочностные и усталостные показатели шелковых нитей имеют экстремальный характер изменения и максимальны при содержании серицина в шелке на уровне 4-6%, при этом коэффициент трения характеризуется минимальным значением.

Таблица 2.11 Зависимость поверхностных и физико-механических характеристик шелковых нитей от количественного содержания серицина

Количество серицина, в %	Устойчивость шелка, циклы		Прочность на разрыв, Н·м			Коэф. трения, f	ξ потенциал, мВ
	к двойному изгибу	к трению	в нити	в петле	в узле		
28,0 ± 2	280	650	100	66	79	0,29	7,7
11,0 ± 2	290	1200	100	71	80	0,29	17,0
5,0 ± 1	401	1930	105	100	86	0,26	20,0
0	271	1150	86	58	67	0,27	41,6

В процессе отварки шелка, по мере удаления серицина, на освобожденную поверхность волокон сорбируются поверхностноактивные вещества, которые, образуя граничный слой, могут привести к перезарядке поверхности субстрата (табл. 2.12)

Таблица 2.12 Изменение ξ -потенциала на границе раздела «поверхность шелка-вода» в результате сорбции поверхностноактивных веществ

ПАВ в варочном растворе	ξ - потенциал, мВ
Олеиновое мыло	-22,7
Метаупон	+20,6
Сульфонол	+37,9
Препарат - ОС- 20	-47,6
Стеарокс- 6	-25,4

В процессе обесклеивания, в зависимости от многих факторов (рН среды, температура, природа ПАВ, продолжительность обработки) макромолекулы фиброина шелка подвергаются гидролизу с изменением его структуры. При этом способ отварки также имеет значение: установлено, что при ферментативном обесклеивании шелка степень кристалличности натурального волокна снижается в меньшей степени, чем при обработке в растворах ПАВ (табл. 2.13), что связано с различиями в конформационных переходах и динамикой подвижности макромолекул полимера в аморфных зонах шелкового волокна.

Таблица 2.13 Влияние условий процесса отварки шелка на его структурные и качественные показатели

Способ отварки, и условия обработки	Увар %	Степень кристалличности, %	$[\eta]$	Размеры кристаллитов, $r \cdot 10^{10}_M$	Средний радиус пор, $r_{cp} \cdot 10^{-10}_M$	Прочность разрыв, сН	Удлинение, %
Мыльно содовый,	22,4	48,5	1,32	14,5	9,7	151	8,2
стеароксно-содовый, В	22,9	48,5	1,4	16,7	9,0	222	14,3
Ферментативный	23,1	56,4	1,5	18,8	10,5	206	12,5

Повышение сохранности шелка (η) с некоторым увеличением его прочностных показателей в процессе отварки обусловлено созданием на границе раздела адсорбционного слоя ПАВ, предохраняющего фиброин от щелочной гидролитической деструкции в среде варочной жидкости.

Таким образом, условия проведения важнейшей подготовительной операции – обесклеивания шелка, существенно влияют на его структуру и свойства, что требует точного соблюдения технологических параметров данного процесса.

Современные технологии в подготовке шелковых материалов. Характерной особенностью первичной обработки шелка-сырца является высокий показатель трудозатрат на единицу продукции (в 4-5 раз выше по сравнению с производством хлопчатобумажной пряжи). В связи с тем, что на 1 тонну шелковых нитей требуется 3-4 тонны коконов шелкопряда, образуется значительный объем отходов текстильного и не текстильного вида. Эффективному решению проблем рационального использования шелка-сырца и всех видов образующихся отходов препятствует ряд следующих факторов:

- неоднородность композиционного состава шелка-сырца, обусловленная не стандартными режимами кормления гусениц шелкопряда, а также разнообразием режимов первичной обработки коконов;
- слабый химико-аналитический контроль сырья и полуфабрикатов по технологическим переходам переработки шелка;

- высокая химическая активность волокнообразующего полимера – фиброина шелка.

Среди способов отварки суровых шелковых материалов (нити, креповые, полотняные, атласные ткани) лучшим, с точки зрения сохранности шелка, является мыльно-содовый, но и он не лишен значительных недостатков: низкая производительность, высокий расход мыла (для креповых тканей – 7-14 г/л), его неустойчивость к солям жесткости воды, что требует ее специальной подготовки.

Ферментативный способ отварки обеспечивает высокую степень сохранности фиброина шелка, но является длительным процессом, ферменты обладают активностью в узком интервале значений pH и температуры и не позволяют с необходимой полнотой удалить серицин в процессе отварки.

С учетом изложенного, актуальным решением в совершенствовании процесса обесклеивания шелка является замена мыла и продуктов на его основе синтетическими поверхностноактивными веществами с высокими смачивающими, эмульгирующими свойствами и низкой чувствительностью к солям жесткости воды.

В результате системных исследований, проведенных в Ташкентском институте текстильной и легкой промышленности, разработан способ отварки суровых шелковых нитей с применением неионогенных оксиэтилированных ПАВ (НПАВ = стеарокс 6, превоцелл WOF-100), а также совмещенная технология отварки и крашения уточных нитей для тканей «Хан-атлас» (табл. 2.14, 2.15)

Таблица 2.14 Рецепт и технологический режим отварки шелковых нитей основы ткани «Хан-атлас»

Наименование операций	Химматериалы	Ед. измерения	Количество	Режим	
				Т, °С	Время, мин
Загрузка (100-мотков)	Вода, умягчен.	л	500	25	10
Отварка	НПАВ, Na ₂ CO ₃	кг	1 0,45-0,5	96-98	15
Промывка	Вода, умягчен.	л	500	65	10
Промывка с оживкой	Вода, умягчен. CH ₃ COOH, 3%-ная	л	500 3,0	30	10
Обезвоживание	-	-	-	25	20
Сушка	-	-	-	55	100

Таблица 2.15 Рецепт и режим совмещенной технологии отварки и крашения уточных нитей ткани «Хан-атлас»

Наименование операций	Химматериалы	Ед. измерения	Кол-во	Режим	
				Т°, С	Время, мин
Загрузка 100-мотков	Вода умягчения	л	500	25	10
Отварка и крашения	НПАВ Na ₂ CO ₃ активный краситель NaCl	кг	1 0,45-0,75 2,5	96-98	18

Примечание: уточные нити, в зависимости от ассортимента и рисунка ткани, окрашиваются в желтый, бордовый и черный цвета. В качестве неионогенного ПАВ используется стеарокс -6.

Особенностью отварки суровых шелковых нитей с применением неионогенных ПАВ в слабощелочной среде является возможность получения готового полуфабриката с необходимым и стабильным содержанием серицина (4-5%) даже при высокой степени неоднородности состава исходного сырья.

С использованием метода математического планирования эксперимента оптимизированы технологические параметры процесса отварки, позволяющего сохранить физико-механические свойства нитей и обеспечить улучшение колористических показателей окрашенных шелковых тканей.

Сравнение традиционного и предлагаемого способа отварки нитей в растворах неионогенных ПАВ (табл. 2.16) показало преимущество разработанной технологии, которое выражается в повышении прочности основных нитей в среднем на 12% и снижении их обрывности в механических процессах размотки и перегонки в 1.5-2 раза (производительность перегона возрастает на 67%).

Таблица 2.16 Сравнительные результаты применения мыльно-содового способа отварки и отварки с применением неионогенных ПАВ основных шелковых нитей ткани «Хан-атлас»

Наименование показателей	Режим отварки	
	Предлагаемый Превоцел WOF-100+Na ₂ CO ₃	Производственный (олеиновое мыло + Na ₂ CO ₃)
Линейная плотность, текс.	4,69	4,96
Коэффициент вариации линейной плотности, %	10,7	11,0
Относительная прочность сН/текс	40	35,8
Удлинение при разрыве, %	12,0	12,2
Содержание остаточного серицина, %	4,5	5,3
Обрывность при размоке, обр/кг	28-32	48-50
Обрывность при перегоне нитей основы для артикула “Одми” обр/м	0,6	1,2
Производительность перегона, м/ч	30	18

В табл. 2.17 представлен разработанный технологический режим ферментативной отварки суровых шелковых нитей с использованием биопрепарата протосубтилин ГХ-3.

Таблица 2.17 Технологический режим ферментативного обесклеивания суровых шелковых нитей

Наименование операций	Наименование химматериалов	Единица измерения	Кол-во	Режим	
				T°, C	Время, мин
1	2	3	4	5	6
Загрузка 100-мотков	Вода умягчения	л	500	25	10
Обесклеивание	Протосубтиллин ГЗХ	кг	3,0	55	180
Промывка	Стеарокс-6		0,25		
	Вода умягченная	л	500	65	10
Промывка с оживкой	Вода умягченная				
	CH ₃ COOH 98% ная	л	500	25	10
			4,0		
Обезвоживание	-	-	-	25	20
Сушка	-	-	-	55	100

Шелк, отваренный по ферментативной технологии, сохраняет высокую степень кристалличности волокнообразующего полимера, имеет улучшенные показатели удельной поверхности, суммарного объема пор и их среднего радиуса, диффузионной проницаемости по сравнению с мыльно-содовым и стеароксно-содовым способами отварки. Вследствие этого достигается более высокий уровень колористических показателей окрашенного шелкового материала (интенсивность и ровнота окрасок) (табл. 2.18).

Таблица 2.18 Характеристика структуры и крашиваемости шелка отваренного различными способами

Способ отварки	Удельная поверхность, $S_{уд} \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$	Суммарный объем пор, $W_o \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{кг}$	Время половинно-го крашения, с	$D \cdot 10^{14} \text{ м}^2/\text{с}$	K/S	Ровнота окраски, σ , %
Мыльно-содовый	304,0	0,148	75	3,4	11,5	0,45
Стеароксно-содовый	343,1	0,155	60	4,2	11,8	0,31
Ферментативный	354,7	0,187	42	6,0	14,2	0,71

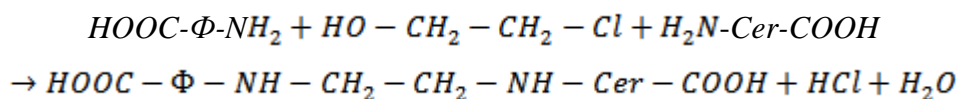
Применение ферментативных препаратов и новых технологий обесклеивания шелка с применением неионогенных ПАВ подтвердило их преимущество перед отваркой по традиционному мыльно-содовому способу, как с точки зрения качественных результатов процесса, так и с позиций энерго-ресурсосбережения и экологической безопасности.

Суплирование серицина шелка. В процессе отварки шелк теряет до 30% белкового вещества – серицина с утончением шелковых нитей. При этом большая часть серицина не утилизируется и поступает в сточные воды. Во избежание этого нежелательного процесса применяется суплирование серицина, состоящее в его химическом присоединении к фиброину шелка. Помимо этого, существуют специальные методы перевода серицина в нерастворимое состояние путем обработки «сшивающими» соединениями (препарат ДЦУ, формальдегид, и предконденсаты терморективных смол). Недостатком таких методов и соединений является их токсичность, высокая жесткость суплированного шелка, ухудшение светостойкости окрасок и др. Рекомендации по использованию в этих целях эпоксидных смол также нельзя признать удачными, вследствие повышенного расхода сшивающего агента, необходимости применения органического растворителя и токсичного отвердителя (полиэтиленполиамины).

Д.Б.Худабердиевой для суплирования серицина предложены бифункциональные соединения (этиленхлоргидрин) (патент IAP № 03396, 2004 г.). На основании исследования влияния многих факторов на процесс связывания серицина этиленхлоргидрином, разработаны технологии совмещенной отварки и суплирования, а также отварки, суплирования и крашения шелка активными красителями. Описан механизм суплирования, определено оптимальное содержание связанного серицина на уровне 11%, что обеспечивает сохранение шелковистого блеска и утолщение нитей основы и утка (уменьшение количества основных нитей шелка).

С использованием методов рентгенографии, дифференциального термogrавиметрического анализа, электронной и оптической микроскопии, сорбции воды и красителя, проведения деформационных и физико-механических испытаний установлено, что суплированный шелк, содержащий 11% серицина, сохраняет свои положительные свойства с улучшением физико-механических показателей. В табл. 2.19 представлены рецептуры и технологический режим отварки и суплирования шелковой пряжи на аппарате КМ-10.

«Пришивка» серицина к фиброину с использованием этиленхлоргидрина (0,3 г/л, 95⁰С), 20 мин) происходит по следующей схеме



*Таблица 2.19 Технологический режим совмещенного процесса
отварки и суплирования шелковой пряжи*

Наименование операций	Химикаты	Ед. измерения	Количество химикатов	Режим	
				Т, °С	Время мин
Заправка аппарата 100 мотков, 13,5 кг					
Заполнение водой	-	л	500	25	8
Отварка и суплирование	Мыло олеиновые Na ₂ CO ₃ этиленхлоргидрин	кг	1,0	25±2	18±2
			0,25		
			0,15		
Промывка	вода	л	500	60	10
Промывка	Вода	л	500	25-30	10
Обезвоживание	-	-	-	25	20
Сушка	-	-	-	55	100

В результате исследования структурных трансформаций суплирования образцов шелка рентгенографическим и сорбционным методами, а также морфологической структуры поверхности шелка методом растровой электронной микроскопии установлено, что значения суммарного объема пор, удельной внутренней поверхности и среднего радиуса пор суплированных образцов шелка, содержащего 11% серицина, несколько снижаются, а степень кристалличности полимера не претерпевает изменений и остается на уровне 55%. Поверхность суплированного шелка идентична отваренным образцам, некоторые локальные области фибриллярных участков полностью покрыты серицином.

Следует отметить еще два момента:

во-первых – разработанный способ суплирования шелка предусматривает использование низких концентраций этиленхлоргидрина (0.3 г/л), что намного меньше по сравнению с другими способами, в которых концентрация сшивающего агента достигают 80-250 г/л;

во-вторых – при совмещении процессов отварки, суплирования и крашения шелка прямыми и активными красителями этиленхлоргидрин способствует образованию дополнительных (в том числе, ковалентных) связей между красителем и волокном, что обеспечивает формирование окрасок с более высокими колористическими и прочностными показателями.

Подготовка материалов из химических волокон. Гидрофобные химические волокна и материалы на их основе в качестве примесей содержат водорастворимые замасливатели, шлихту и случайные загрязнения, которые достаточно легко удаляются промывкой в водных растворах СМС (ПАВ) при 60-100⁰С в течение 30-40 мин.

При необходимости, беление рассматриваемых материалов проводится хлоритом натрия, имеющим невысокий окислительный потенциал и не вызывающим деструкции синтетических волокнообразующих полимеров.

Процесс беления проводится в кислой среде ($\text{pH} = 4-4,5$) при температуре $90-95^{\circ}\text{C}$ в течение 30-40 мин.

Наиболее ответственной и специфической стадией подготовки синтетических материалов является операция термостабилизации, которая производится с целью фиксации линейных размеров и формы изделий, предотвращения возможности усадки волокон и исключения образования складок, заломов, засечек и других, трудно устранимых, дефектов текстильного материала. Процесс термостабилизации состоит в нагреве материала под натяжением до температуры на $40-50^{\circ}\text{C}$ выше температуры стеклования конкретного синтетического волокна (полиэфирного, полиамидного, триацетатного, полиакрилонитрильного и др.), составляющей $180-220^{\circ}\text{C}$, выдерживании при этой температуре в течение 30-90 с и быстром охлаждении в том же натянутом состоянии. В этих условиях гидрофобное синтетическое волокно переходит в высокоэластическое состояние с разрывом межмолекулярных, водородных и других связей. При этом в волокне ликвидируются остаточные внутренние напряжения, возникшие в процессе его формования и механической переработки в текстильные полуфабрикаты и ткани, а в процессе быстрого охлаждения снова формируются межмолекулярные связи в новых положениях, сообщающих синтетическому материалу не напряженное (релаксированное) состояние.

Известно, что качество подготовки определяет и качество всех последующих стадий отделки текстильных материалов (крашение, печатание, заключительная отделка). В связи с этим необходимо как можно эффективнее и тщательнее проводить подготовительные операции с использованием современных, инновационных технологий, которые частично были рассмотрены во 2 главе учебника.

ГЛАВА III

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА КРАШЕНИЯ ТЕКСТИЛЬНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

3.1. Общие представления о процессе крашения

Механизм процесса крашения базируется на комплексе знаний о строении и свойствах текстильных волокон и красителей, их физико-химическом взаимодействии, состоянии красителя и волокон в водной и неводной средах. В целом, крашение является сложным гетерогенным процессом с распределением красителя между раствором и волокном в соответствии с законами, описывающими явления массопереноса с помощью термодинамических параметров.

Теоретические представления о процессе самопроизвольного перехода красителя из красильной ванны на волокнистый материал начали складываться параллельно с развитием и совершенствованием технологий крашения. При этом особенное внимание уделялось попыткам объяснения движущей силы процесса и проблеме связывания красителей волокнистым субстратом. В результате появились ранние теории крашения (механическая, химическая, растворная, коллоидная, адсорбционная), каждая из которых по своему объясняла переход красителя на волокно и его закрепление с образованием устойчивых окрасок.

В соответствии с *механической теорией* крашения (Хелло, 1740 г.) считается, что частицы красителя после внедрения в набухшее волокно задерживаются в его порах механически в результате невозможности обратного движения при сужении пор после высушивания окрашенного материала. Механическая теория имела серьезный недостаток, так как не учитывала образование связей между красителем и волокном.

Согласно *химической теории* (Виньон и Кнехт, 1888-1891 г.г) процесс крашения протекает за счет химической связи красителя с волокном, однако такая теория не учитывает возможности образования связей физической природы, например, при крашении дисперсными, прямыми, кубовыми и азоидными красителями.

Растворная теория (О. Витт, 1890 г.) рассматривала волокно как твердый растворитель, в котором краситель растворяется лучше, чем в воде, причем распределение красителя между раствором и волокном подчиняется закону Генри: $K = C_v/C_p = \text{const}$, где C_v и C_p – концентрация красителя на волокне и в растворе. В практике современного крашения подобная закономерность соблюдается при крашении дисперсными красителями в первые минуты красильного процесса.

Коллоидная теория крашения (Е.М.Липатов и др., 1910 г.) основана на предположении о том, что в набухшее волокно краситель проникает не в мономолекулярной форме, а в виде ассоциатов (агрегатов), то есть результат крашения определяется способностью волокна к набуханию, а красителя – к

агрегации в условиях красильного процесса. Однако, если учесть, что крашение, как правило, проводится при высоких температурах (100°C и выше), то в этих условиях трудно ожидать наличие агрегированной формы красителя.

Адсорбционная теория предполагает фиксацию красителя на волокне за счет адсорбционных связей.

Ранние теории крашения волокнистых материалов, как правило, давали одностороннюю оценку этого сложного гетерогенного процесса, что делало их недостаточно убедительными, особенно с позиций современных физико-химических представлений.

В настоящее время теория крашения причину самопроизвольного перехода красителя из красильного раствора на волокно объясняет двумя основными факторами:

во-первых, свободная энергия молекулы красителя (термодинамический потенциал) в фазе раствора значительно выше, чем после фиксации в фазе волокна и, поскольку вектор самопроизвольного процесса всегда направлен в сторону снижения термодинамического потенциала системы, крашение сопровождается снижением концентрации красителя в растворе и ее повышением в фазе волокна. Данный процесс продолжается до выравнивания указанных концентраций (потенциалов), то есть до момента установления динамического равновесия.

Разность стандартных термодинамических протенциалов в фазах волокна и раствора определяет величину *сродства красителя к волокну* ($-\Delta\mu^0$). Сродство красителя к волокну может быть определено по уравнению

$$-\Delta\mu^0 = RT \ln C_v/C_p \quad (3.1)$$

где R – универсальная газовая постоянная (8.32 кДж/моль град); T – абсолютная температура, °K; C_v и C_p – равновесные концентрации красителя в волокне (г-моль/кг) и в растворе (г-моль/дм³); (знак «минус» показывает, что в начальный период крашения потенциал красителя в растворе выше, чем в волокне).

Чем выше сродство красителя к волокну, тем быстрее идет процесс межфазного переноса красителя в волокно, прочнее связь «краситель-волокно» и выше устойчивость полученной окраски.

Величиной сродства удобно характеризовать целесообразность выбора красителей для окрашивания конкретного волокна или одного красителя для различных волокон или условий крашения;

во-вторых, в начальный период крашения разница в концентрациях красителя в растворе и на волокне максимальна ($C_v = 0$; $C_p = \max$). Выравнивание этих концентраций в ходе процесса крашения приводит к установлению динамического равновесия. Молекула красителя адсорбируется на поверхности волокна, диффундирует в его внутренний объем через систему пор и капилляров волокнообразующего полимера. Эта диффузия возможна при движении красителя в порах волокна, заполненных раствором, либо за счет

сегментальной подвижности макромолекул термопластичных полимеров (синтетических волокон) под действием температуры.

Наличие концентрационного градиента ускоряет диффузию красителя, а проявление сродства – ее замедляет, вследствие взаимодействия красителя с активными группами волокнистого субстрата. В связи с этим, достаточно часто требуется активация внутренней диффузии красителя, которая достигается изменением условий крашения, повышением температуры или применением методов физической и химической интенсификации.

Скорость диффузии красителя в волокне характеризуется *коэффициентом диффузии* (D , см²/с), показывающим количество красителя, прошедшего через поперечное сечение волокна размером 1 см² за 1 с. Скорость диффузии красителя изменяется в зависимости от градиента концентрации, температуры, доступного объема волокна, степени его набухания, размера пор и капилляров. С величиной сродства красителя к волокну коэффициент диффузии связан обратной пропорциональной зависимостью.

В общем виде процесс крашения можно представить в виде следующих стадий, которые протекают практически одновременно:

Стадия	Сущность стадии крашения	Характеристика стадии крашения
1	Диффузия красителя в растворе к поверхности волокна (внешняя диффузия)	Протекает достаточно быстро и дополнительно ускоряется при наличии на поверхности волокна зарядов противоположных заряду хромофорного иона красителя или при снижении величины одноименного поверхностного заряда. Внешняя диффузия красителя ускоряется при перемешивании красильного раствора или при движении окрашиваемого волокнистого материала
2	Адсорбция красителя поверхностью волокна	Интегральная адсорбция красителя внешней (геометрической) и внутренней поверхностью волокна, образованной крупными порами, заполненными красильным раствором, на которой происходит первичный акт адсорбции красителя. Адсорбция красителя в волокне происходит очень быстро, практически мгновенно и эта стадия определяет ровноту сформированной окраски
3	Диффузия красителя в доступный объем	Является лимитирующей стадией процесса крашения и зависит, как от

	волокна (внутренняя диффузия)	кинетической энергии частиц (молекул) красителя, так и от степени доступности волокнистого субстрата. Увеличить скорость внутренней диффузии возможно повышением температуры крашения, использованием методов интенсификации и применением эффективных ТВВ (растворители, диспергаторы, пластификаторы, ПАВ и др.)
4	Фиксация красителя на активных центрах волокна	Происходит за счет физико-химических связей, характерных для каждой системы «краситель-волокно» (ковалентные, гетерополярные, координационные, водородные, гидрофобные, дисперсионные, индукционные и др.). Чем выше энергия образованной связи, тем более устойчивая окраска формируется на волокнистом материале

Таким образом, на процесс крашения одновременно влияет большое количество факторов, в ряде случаев, имеющих противоречивый характер, что требует обоснованного и точного выбора технологий применительно к виду волокнистого материала и назначению готового текстильного изделия. Среди этих факторов можно выделить:

- вид волокнистого материала (волокно, пряжа, жгут, полотно, ткань, трикотажные, ковровые или нетканые полотна и др.), его структура, свойства поверхности, природа волокон, строение волокнообразующего полимера, наличие функциональных групп и их реакционность;
- строение хромофорной системы красителя, его принадлежность к определенному классу и индивидуальные физико-химические свойства;
- свойства поверхностноактивных и текстильно-вспомогательных веществ, определяющие их выбор для процесса крашения различных текстильных материалов;
- технологический способ крашения (периодический полунепрерывный, непрерывный, одно- и двухстадийный, интенсифицированный), его параметры при реализации процесса и тип используемого оборудования;
- обеспечение выполнения требований современных стандартов, регламентирующих качество продукции, показатели ресурсосбережения, токсикологической и экологической безопасности технологического процесса.

3.2 Свойства красителей и их роль в процессе крашения

Общими свойствами красителей различного строения является наличие цветности и способности к фиксации на текстильном волокнистом материале. Крашение наиболее часто осуществляется в водной среде, но многие исследования показали эффективность применения маловодных (низкомодульное, эмульсионное и пенное крашение) и неводных (органические растворители, азеотропные системы, сверхкритический диоксид углерода, расплавленный металл) сред.

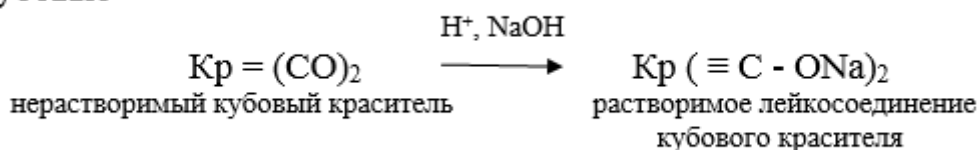
Красители, по способности к растворению в воде делятся на следующие группы:

1. *Водорастворимые*: прямые, кислотные, кислотнo-протравные (хромовые), кислотные металлокомплексные (1:1; 1:2; 2:3), активные, кубозоли, тиозоли, образующие в водном растворе окрашенные анионы и ахроматические катионы. В эту же группу входят катионные и основные красители, образующие в растворе цветные катионы и бесцветные анионы.

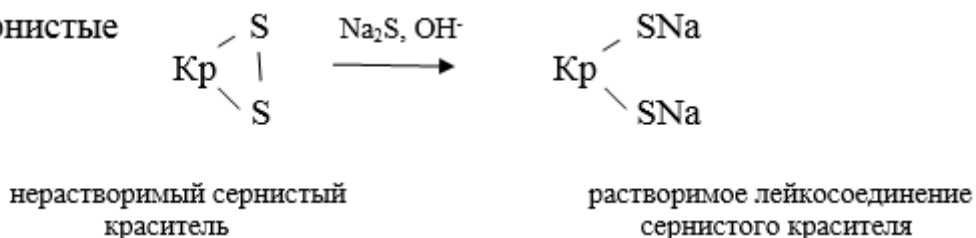
Растворимость указанных классов красителей в воде составляет 40-100 г/дм³ и обусловлена наличием в их структуре ионогенных групп: -SO₃Na, -SO₂NH₂, -OSO₃Na, -N⁺H₃Cl⁻, -N⁺R₃Cl⁻

2. *Красители, переводимые во временно растворимую в воде форму*:

- кубовые



- сернистые



- азотолы и диазоли – имеют временную растворимость, из них синтезируются нерастворимые азокрасители на волокне;

3. *Низкорастворимые в воде* – дисперсные красители, растворимость которых при 60-90°C составляет 0.1-30 мг/дм³ за счет содержания в хромофорной системе полярных групп: -OH; -NH₂; -CONH-; -CH₂OH; δδ-C₂H₄OH; -CH₂OR и др.

4. *Практически нерастворимые в воде* – неорганические и органические пигменты с размером частиц 1-5 мкм, которые адгезионно закрепляются на поверхности волокон (материала) с помощью специальных пленкообразующих веществ в присутствии сшивающего агента и катализатора.

На стадии внутренней диффузии размер и форма частиц (молекул) красителя не должны превышать размеров микропор волокна, имеющих средний диаметр 30 · 10⁻¹⁰ м. Средние значения размера не диссоциированных

частиц красителей, имеющих эллипсоидальную форму, представлены в табл. 3.1.

Таблица 3.1. Средние размеры молекул (частиц) красителей

Класс красителя	Длина частицы, 10^{-10} м	Диаметр частицы, 10^{-10} м
Дисперсный	6.7-10.3	2.8-6.7
Прямой	40-60	-
Кубовый	-	25

Из представленных данных видно, что самые компактные размеры имеют дисперсные красители (в 4-10 раз меньше по сравнению с прямыми и кубовыми), что дает возможность использовать их для крашения гидрофобных высококристаллических синтетических волокон. Прямые и кубовые красители используются, главным образом, для крашения целлюлозных волокон, которые сильно набухают в красильной среде и приобретают размеры пор, превышающие размер красителей, что обуславливает возможность диффузии красящего вещества в волокнистый субстрат в процессе крашения.

Растворимость красителей в различных средах. Растворимость красителя в воде обусловлена наличием ионогенных групп и она обеспечивает необходимую интенсивность цвета сформированной окраски. Для дисперсных красителей, имеющих низкую водорастворимость, крашение проводится из водных дисперсий. Высокая растворимость красителя приводит к снижению устойчивости окрасок (за исключением активных красителей) и степени полезного использования красителя. Поэтому число групп в молекуле красителя, придающих растворимость, должно быть оптимальным, обеспечивающим необходимую растворимость без снижения сродства красителя к волокну.

Способность к самопроизвольному переходу красителя из раствора на волокно характеризует его *субстантивность*, мера которой может быть выражена величиной сродства индивидуального красителя. Субстантивность красителя зависит от ряда факторов: линейного строения хромофорной системы, наличия достаточного количества (не менее 8) сопряженных двойных связей, компланарности структуры, присутствия групп, способных к донорно-акцепторному взаимодействию и максимального количества групп, способствующих растворимости красителя. Для проявления субстантивности не является обязательным проявление всех указанных признаков. В работах проф. Б.Н.Мельникова показано, что, помимо донорно-акцепторных групп, образующих водородные связи, для субстантивности имеют значение также силы ван-дер-ваальса, зависящие от гидрофобных свойств красителя и вносящие свой вклад в повышение его сродства к волокну (например, для кубовых и дисперсных красителей).

Для структур жидких растворителей характерно, как существование определенного порядка в расположении молекул, так и наличие флуктуационных структурных образований, распределенных случайным образом. При этом, чем выше молекулярная масса жидкости и полярность ее молекул, тем большие размеры и стабильность имеют структурированные образования в объеме растворителя. Одновременно в этом объеме присутствуют пустоты (вакансии), играющие важную роль в диффузионных явлениях. Между структурными элементами с повышенной упорядоченностью и зонами пониженной плотности существует динамическое равновесие. Полярные молекулы воды в структурных образованиях объединены за счет суммарных сил водородных связей, а неполярные – посредством дисперсионных взаимодействий. По этой причине водные красильные растворы обладают повышенной, а органические жидкости – пониженной плотностью.

Вещества, которые растворяются в воде, в той или иной степени изменяют ее структуру, причем эти изменения определяются характером взаимодействия между молекулами (ионами) воды и растворенного вещества, а также степенью заполнения вакансий и областей с пониженной плотностью растворенным ингредиентом. Растворяемые вещества, в зависимости от их влияния на структуру воды, можно разделить на неполярные, полярные и ионные. Окрашенные ионы водорастворимых красителей отличаются от неорганических ионов значительно большими размерами и наличием гидрофобных групп, оказывающих на структуру воды упорядочивающее действие. Количество гидрофобных групп определяется гидрофильно-липофильным балансом в хромофорной системе органического красителя.

Растворимость красителей в воде зависит от их строения, концентрации текстильно-вспомогательных веществ, температуры и некоторых других видов физических воздействий. Растворимость в воде придается красителю группами, способными к ионизации ($-\text{SO}_3\text{Na}$, $-\text{COONa}$, $-\text{N}^+\text{R}_3$, Cl^- и др.) и степень растворимости определяется гидратацией ионизированных гидрофильных групп. Растворимость красителей в органических растворителях обусловлена наличием не ионизированных групп ($-\text{NO}_2$, $-\text{NO}$, $-\text{NH}_2$ и др.) в углеродной цепи органической молекулы, способных к сольватации. В качестве органических растворителей как среды крашения используются хлорированные углеводороды (три- и перхлорэтилен), имеющие относительно высокую температуру кипения и низкую токсичность.

С повышением температуры растворимость красителей линейно возрастает и при достижении определенной температурной точки наблюдается резкий скачок повышения растворимости, связанный с разрывом связей и ростом доли мономолекулярной фракции красителя в растворе.

При оценке состояния красителя в растворе следует отметить, что растворы прямых, активных, кислотных, катионных, основных, а также лейкосоединений кубовых и сернистых красителей представляют собой сложные полидисперсные системы, состоящие из заряженных и не заряженных частиц различного размера, находящихся в состоянии подвижного равновесия



В растворе постоянно происходит процесс образования укрупненных частиц красителя (ди-, три-, тетра- и полимеров-агрегатов) и их распад со смещением равновесия в ту или иную сторону, на которое оказывают влияние концентрация красителя, температура, присутствие текстильно-вспомогательных веществ и внешние факторы.

Полидисперсность, образованной в растворе системы зависит от химической структуры красителя, наличия групп, способных к образованию межмолекулярных связей (-ОН; -NH₂; -NH; -CONH и др.). Эти факторы усиливают степень агрегации красителей и, напротив, диссоциация ионогенных групп (-SO₃Na ↔ -SO₃²⁻ + Na⁺) повышает долю гидрофильной гидратации, что препятствует ассоциации красителя. Ассоциация красителей возрастает с увеличением гидрофобности их молекул, в частности, при удлинении углеродно-алкильной цепи в хромофорной системе (C_n, где n > 4). Это приводит к упорядочению структуры воды на границе с гидрофобной поверхностью красителя, возникновению Н-связей и образованию кластеров. При снижении энтропии системы увеличивается возможность контакта между ионами красителя при «выталкивании» гидрофобных фрагментов из водной фазы (гидрофобные взаимодействия) (рис. 3.1)

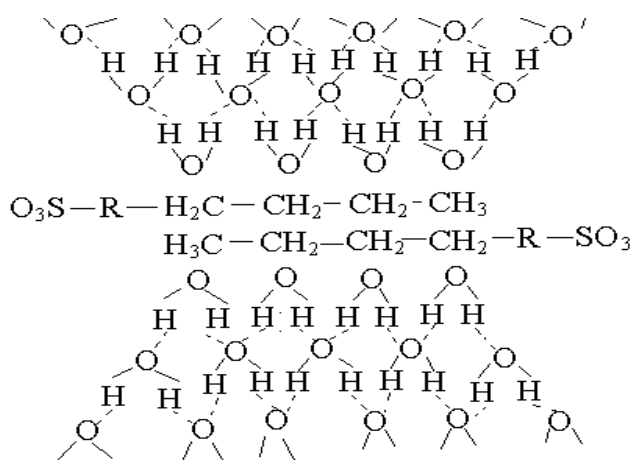


Рисунок 3.1. Схема взаимодействия структурированных молекул воды с гидрофобной частью водорастворимого красителя (к росту ассоциации молекул красителя)

Спектрофотометрическими и диффузионными исследованиями установлено, что в процессе агрегации с образованием ди-, три- и тетрамеров красителя межмолекулярные связи формируются на расстоянии 0,2-0,5 нм.

Агрегация красителей в растворе снижает их скорость проникновения и движения в порах волокон с ухудшением показателя ровноты окрасок, но некоторым повышением их устойчивости к свету и мокрым обработкам.

Помимо этого, явление агрегации может позитивно влиять на оттенок цвета при крашении кубовыми и азоидными красителями.

Ассоциация и агрегация красителей увеличивается при повышении концентрации электролита и красителя и снижается с увеличением температуры и введением специальных текстильно-вспомогательных веществ (смачиватели, диспергаторы, ПАВ) Для всех водорастворимых красителей при введении электролита степень ассоциации увеличивается в 3-4 раза и при высокой концентрации электролита наблюдается быстрая агрегация с образованием твердых частиц и осадка («высаливание» красителя). Причиной этого является сжатие двойного электрического слоя иона красителя при введении электролита, что облегчает сближение и взаимодействие хромофорных ионов красителей. Увеличение концентрации красителя повышает вероятность столкновения любых форм его частиц с образованием ассоциатов. Для каждого красителя, в зависимости от его строения, условий приготовления и хранения растворов, существует пороговая концентрация, при которой начинается заметная агрегация ($C_{\text{пор}} = 1-8 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³).

Повышение температуры вызывает дезагрегацию красителей, вследствие подвода тепловой энергии, разрушающей физико-химические связи между частицами (мицеллами, ионами, ассоциатами молекул) красящего вещества.

Как правило, водные растворы красителей содержат текстильно-вспомогательные вещества – растворители (спирты, амиды, амины, ароматические соединения, кетоны, эфиры и др.), гидротропные вещества (мочевина, тиомочевина и др.), ПАВ, интенсификаторы, модификаторы и др.

Характер действия этих веществ на состояние красителя в растворе различен и в каждом отдельном случае направляется на решение той задачи, которая отвечает их целевому назначению.

Полярные органические вещества образуют сольватные оболочки вокруг ионов красителей, блокируя функциональные группы, способные к формированию межмолекулярных связей. Гидротропные вещества, воздействуя на структуру воды, повышают значение ее диэлектрической постоянной, разрывают водородные связи между ионами красителей, входящими в состав агрегатов. Эффективное диспергирующее действие мочевины широко используется при крашении и печатании активными и некоторыми другими классами красителей, склонными к агрегации в водных растворах.

Большое значение имеют поверхностноактивные вещества, особенно для повышения растворимости дисперсных красителей. Их действие можно объяснить образованием комплексов «краситель-ПАВ», менее склонных к агрегации по сравнению с индивидуальными частицами красителя. В области концентраций ПАВ от 0 до ККМ механизм их действия сопоставим с действием гидротропных веществ, но при дальнейшем повышении концентрации образуются ассоциаты (мицеллы) сферической или пластинчатой формы размером 10-100 нм. Мицеллярные растворы обладают специфической способностью к солубилизации (повышению растворимости) гидрофобных

веществ (углеводородов, дисперсных красителей и др.) в водной среде (рис. 3.2).

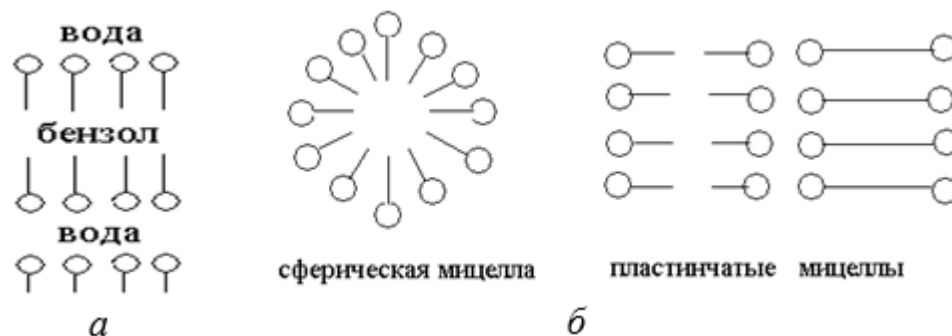
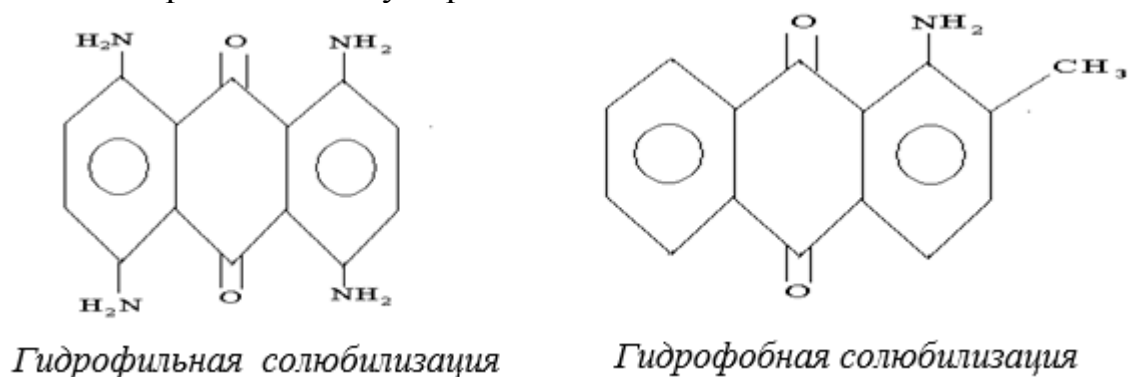


Рисунок 3.2 Схема солюбилизации бензола (а) и образования мицелл ПАВ (б) в водной среде

Растворимость дисперсных красителей резко возрастает при концентрации ПАВ выше ККМ, что связано с возможностью растворения красителя либо в гидрофобном ядре, либо в гидрофильной оболочке мицеллярной структуры ПАВ. При этом механизм растворения зависит от химического строения молекул красителя



Механизм крашения из водных дисперсий базируется на частичной растворимости дисперсных красителей в воде и последующей диффузии мономолекулярных фракций в волокно с их фиксацией и образованием окраски. Частичная растворимость дисперсных красителей в воде обусловлена наличием в их структуре полярных групп ($-\text{OH}$; $-\text{NH}_2$; $-\text{NHR}$; и др.), а также зависит от размера частиц в выпускной форме красителя, их кристаллической структуры, присутствия диспергаторов, гидротропных и поверхностноактивных веществ.

Таким образом, под состоянием красителя в жидких средах понимают степень их дисперсности и растворимости, а также форму присутствия в данных средах (мономолекулярная, ионная, ассоциированная, агрегированная, мицеллярная, солюбилизированная или твердая).

3.3 Кинетика процесса крашения и диффузия красителя в растворе

Процесс крашения характеризуется гетерогенностью и представляет собой самопроизвольный переход частиц красителя из раствора в фазу волокна. Как указано выше, этот процесс состоит из нескольких стадий, включающих внешнюю диффузию красителя в растворе к поверхности волокна, адсорбцию красителя на поверхности волокна, внутреннюю диффузию красителя в объем волокна и его фиксацию на активных центрах волокнообразующего полимера.

Если говорить о первой стадии красильного процесса, то следует указать, что текстильные материалы состоят из пор и межволоконных пустот и имеют микропоры между волокнами и макропоры между текстильными нитями (рис. 3.3).

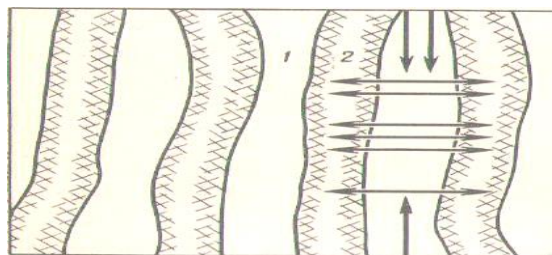


Рисунок 3.3 Модель волокнистой структуры текстильного материала
1 – межволоконные пространства(пустоты); 2 – волокна

В красильном растворе волокно набухает, причем в гидрофильном волокне при этом происходит раскрытие субмикроскопических пор, а доступность гидрофобного волокна достигается за счет этого набухания или повышения сегментальной подвижности макромолекул волокнообразующего полимера.

Одновременно краситель из раствора, непосредственно контактирующего с поверхностью волокна, постепенно через открытые поры поступает в его внутреннюю структуру и данный процесс идет до установления динамического равновесия между внешним и внутренним раствором (до выравнивания концентраций красителя в фазе раствора и фазе волокна).

Таким образом, диффузия молекул красителя в растворе происходит постоянно и ее скорость определяется температурой, концентрационным градиентом, размером молекул и выражается через коэффициент диффузии (D) следующим образом

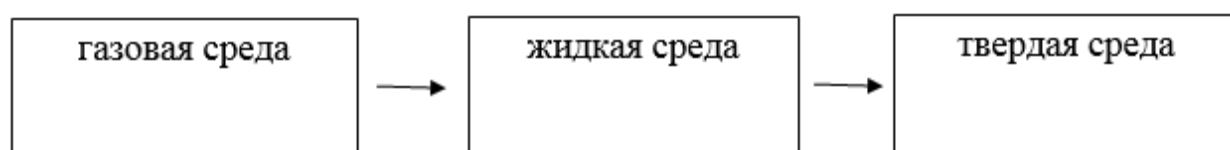
$$dC/dt = - DS \, dC/dx^2 \quad (3.2)$$

где dC/dt – скорость переноса частиц красителя; S – поверхность, через которую происходит диффузия; dC/dx – градиент концентрации.

С учетом направленности диффузионного процесса поверхностный микрослой раствора в поверхностной структуре волокна теряет концентрацию красителя и для успешного протекания процесса крашения необходимо его постоянное пополнение за счет диффузии красителя из внешнего раствора. Возможно пополнение этого слоя за счет эффективной замены обедненного

слоя раствора в межволоконных пространствах свежими порциями красильного раствора путем их конвективного обмена. Чем эффективнее осуществляется перемешивание красильного раствора, тем менее выражена значимость стадии внешней диффузии красителя, так как его приближение к поверхности волокна происходит со скоростью достаточной для последующей внутренней диффузии в объем волокнообразующего полимера.

В зависимости от среды, в которой осуществляются процессы крашения волокнистых материалов, движение красителя в сторону волокон может происходить в газовой, жидкой или твердой фазе. При этом скорость его диффузии замедляется в следующем ряду



В водной среде значение коэффициента диффузии составляет 10^{-5} - 10^{-6} см²/с, в твердой (волокне) – 10^{-9} – 10^{-14} см²/с.

При постоянстве значений градиента концентрации и коэффициента диффузии уравнение (3.2) можно представить в виде

$$I_D = -D \, dC/dx \quad (3.3)$$

где dC/dx – показывает изменение концентрации красителя с расстоянием (x)

Для реальных условий скорость массопереноса определяется 1 законом Фика

$$dm/dt = -DS \, dc/dx \quad (3.4)$$

где dm/dt – скорость массопереноса; S – поверхность диффузионного слоя; dc/dx – градиент концентрации

Диффузия красителя в растворе базируется на двух теоретических концепциях: гидродинамической и кинетической.

Гидродинамическая теория (Эйнштейн, Сазерленд) исходит из положения о том, что диффузионное течение является результатом двух противоположно действующих сил: силы, приводящей в движение диффундирующую частицу и силы гидродинамического сопротивления среды этому движению. Если, как в случае применения красителя, движущей силой является его сродство к волокну (градиент химического потенциала), то в этом случае коэффициент диффузии выражается уравнением

$$D = RT/N\chi \left(1 + \partial \lg f_i / \partial \lg c_i\right) \quad (3.5)$$

где N – число Авогадро; χ – коэффициент трения; f_i , c_i – коэффициент активности и концентрация диффундирующих частиц.

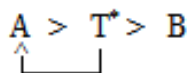
В соответствии с гидродинамическим механизмом диффузии ее скорость зависит от размера и формы частиц, вязкости среды, ее гидравлического сопротивления с учетом коэффициента трения. Для нейтральных частиц (N) сферической формы уравнение (3.5) упрощается (уравнение Стокса-Эйнштейна)

$$D = RT/6\pi\eta rN \quad (3.6)$$

где r – радиус частицы; T – температура; η – вязкость среды; R – универсальная газовая постоянная

Недостатком гидродинамической теории диффузии является отсутствие учета молекулярного состояния среды, в которой происходит процесс диффузии.

Кинетическая теория диффузии рассматривает диффундирующую частицу внутри молекулярной структуры (сетки) среды, где образуются флуктуационные пустоты. В этих условиях частица из состояния A , совершая под влиянием кинетической энергии перескоки, переходит в промежуточное активированное состояние T^* , преодолевая определенный потенциальный барьер. Из активированного возможен возврат частицы к исходному состоянию или переход в новое (B)



В этом случае коэффициент диффузии может быть выражен через величину свободной энергии активации (E)

$$D = KT/h\lambda^2 F^* / F \exp (-E/RT) \quad (3.7)$$

где K – константа Больцмана; h – постоянная Планка; λ – среднее расстояние между вакантными пустотами; F и F^* – равновесное число не активированных и активированных молекул; T – абсолютная температура; E – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная.

Диффузия красителя в растворе протекает со скоростью 10^{-5} - 10^{-6} см²/с. Повышение температуры на каждые 10°С приводит к увеличению этой скорости на 20-30% в зависимости от начальной степени ассоциации красителя.

Как отмечено выше, одной из эффективных возможностей пополнения внешним красильным раствором обедненных слоев на границе с поверхностью волокна и в межволоконных пространствах, является конвективный обмен. Перемешивание красильного раствора, практически с любой интенсивностью, может полностью заменить стадию внешней диффузии красителя в растворе

при использовании методов нагнетания, прокачивания, вакуумирования раствора через волокнистый материал, эжекцию красильного раствора или его перемешивание барботированием воздуха или пара. Интенсификация конвективного обмена достигается также созданием у поверхности волокнистого материала турбулентных и пульсирующих потоков красильного раствора путем пропускания материала с большой скоростью через красильную ванну, снабженную узкими щелями, заполненными раствором красителя.

Известны физические методы активации конвективного обмена красильного раствора вблизи поверхности волокнистого субстрата с использованием специальных механических прижимов или энергии звуковых и ультразвуковых колебаний и др.

Процесс перемешивания имеет особенное значение при непрерывных способах крашения, когда время пребывания окрашиваемого материала в плюсовочной ванне исчисляется долями секунды.

В жидкостных способах крашения и промывки текстильного материала хорошие результаты достигаются при создании у его поверхности ламинарных и турбулентных потоков с образованием узкой зоны, в которой скорость течения жидкости может изменяться от максимального значения на внешней границе потока, примыкающего к твердой поверхности волокна, до нуля на этой поверхности. Эта узкая зона носит название *пограничного гидродинамического слоя*, в котором торможение жидкости происходит за счет ее вязкости и практически не отражается на движении жидкости во всем остальном объеме. Несмотря на малый объем пограничного гидродинамического слоя он играет большую роль при массопереносе в процессах крашения и промывки волокнистых материалов.

При переходе к турбулентному режиму течения жидкости при определенных значениях числа Рейнольдса наблюдается хаотичная пульсация потока жидкости и при обработке текстильных материалов с шероховатой поверхностью этот режим возникает при меньших скоростях потока жидкости по сравнению с обработкой материала, имеющего более гладкую поверхность.

3.4 Диффузия красителя в волокнистый субстрат (внутренняя диффузия).

Расчет значений коэффициента диффузии

В процессе крашения сорбированный на поверхности волокна краситель имеет значительно более высокую концентрацию, чем в его объеме, что является причиной продвижения (диффузии) красящего вещества вглубь волокнистого субстрата за счет концентрационного градиента (dc/dx). В реальных условиях крашения внутренняя диффузия красителя протекает при условии $dc/dx \neq \text{const.}$, то есть при снижении градиента концентрации в результате постепенной диффузии красителя во внутренний объем волокна. При этом коэффициент диффузии также не стационарен ($D \neq \text{const}$) (рис. 3.4)

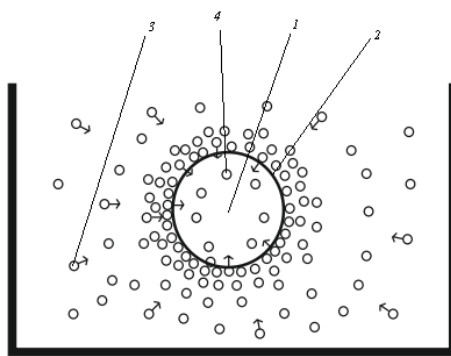


Рисунок 3.4 Схема процесса внешней (в растворе) и внутренней (в волокне) диффузии красителя

1 – поперечный срез волокна; 2 – адсорбционный слой красителя на поверхности волокна; 3 – диффузия красителя в растворе по направлению к волокну; 4 – диффузия красителя вглубь волокна

Особенность внутренней диффузии красителя заключается в том, что она сопровождается взаимодействием с активными центрами волокна, которое имеет обратимый и необратимый характер (*иммобилизованная диффузия*). При условии, что геометрическая форма волокна близка к бесконечному цилиндру и исключении торцевой диффузии, скорость внутренней диффузии можно представить в виде следующего дифференциального уравнения

$$dc/dt = D(d^2c/dr^2 + 1/r dc/dr) - dS/dt \quad (3.8)$$

где $c(r,t)$ и $S(r,t)$ – концентрация, соответственно диффундирующего и иммобилизованного в волокне красителя; D – коэффициент внутренней диффузии красителя в волокне; r – радиус волокна; t – продолжительность крашения

С учетом того, что скорость процесса иммобилизации красителя ниже скорости диффузии красителя уравнение (3.8) упрощается до уравнения 2-го закона Фика (при $D \neq \text{const}$)

$$dc/dt = D(d^2c/dr^2 + 1/r dc/dr) \quad (3.9)$$

где D – коэффициент диффузии красителя в субмикроскопических порах волокна, заполненных красильным раствором (без учета иммобилизации красителя активными центрами волокнообразующего полимера).

Решение дифференциального уравнения (3.9) при условии $D \neq \text{const}$ осуществляется в форме степенных рядов, которые существенно различаются по сложности в зависимости от того изменяется или остается постоянной концентрация красителя в красильной ванне. В этой связи различают крашение в ваннах постоянного или переменного состава. Первый случай относится к крашению с большим модулем ванны, а второй – к крашению в ваннах малого объема с большим количеством окрашиваемого материала. В реальных

условиях ванны постоянного состава соответствуют непрерывной технологии крашения, когда низкая сорбция красителя практически не изменяет его остаточной концентрации в красильной ванне. Крашение в ваннах переменного состава имеет место при реализации периодических способов окрашивания волокнистых материалов.

Для определения значений коэффициента внутренней диффузии красителя первоначально выстраиваются кинетические кривые крашения, характеризующие зависимость количества красителя на волокне от продолжительности крашения при постоянной температуре и начальной концентрации красителя в растворе (рис. 3.5)

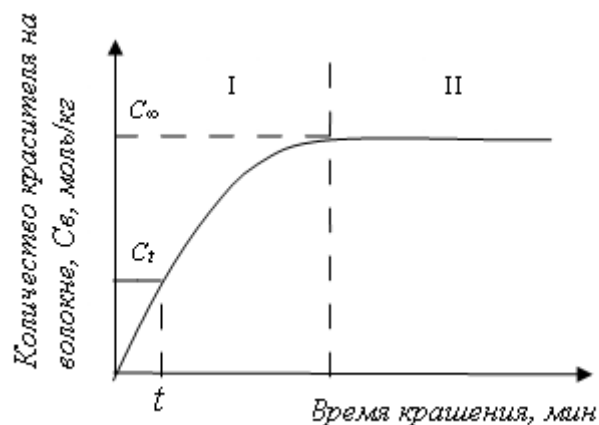


Рисунок 3.5 Кинетическая кривая крашения волокна

I – кинетическая стадия крашения; II – равновесная стадия крашения;

C_v – концентрация красителя на волокне, моль/кг;

C_{∞} – равновесная концентрация красителя на волокне, моль/кг;

C_t – количество красителя на волокне в момент времени t

С использованием полученных кинетических зависимостей и эмпирических формул, решения уравнения (3.9) (см. ниже) рассчитывают значение коэффициента диффузии (D).

Форма и сложность степенных рядов зависит, в частности, от того, каким принимается значение коэффициента диффузии: постоянным или переменным, зависящим от концентрации красителя в ванне. В последнем случае эта зависимость может быть линейной, степенной, экспоненциальной или логарифмической.

Существуют различные варианты решения уравнения диффузии красителя в волокно:

Решение Хилла. В данном случае предполагается, что крашение проводится при высоком модуле ванны, диффузия красителя протекает в волокне, которое рассматривается как непрерывный жесткий цилиндр с радиусом r при отсутствии диффузии с торцов волокна. При постоянстве значений коэффициента диффузии и концентрации красителя в растворе (C_p) в течение всего времени крашения, решение уравнения Фика (3.9) имеет вид (по Хиллу)

$$C_t/C_\infty = 1 - 0,692 [\exp(-5,785Dt/r^2) + 0,190 \exp(-3,05 Dt/r^2) + 0,0775 \exp(-7,49 Dt/r^2) + 0,0415 \exp(-139 Dt/r^2) + \dots] \quad (3.10)$$

где C_t и C_∞ - количество красителя, поглощенного волокном за время t и при достижении равновесия

В общем виде уравнение (3.10) имеет вид:

$$\frac{C_t}{C_\infty} = 1 - \sum A \cdot e^{-\frac{BDt}{r^2}} \quad (3.11)$$

где A , B – эмпирические коэффициенты; t – продолжительность крашения; r – радиус волокна

Решение Мак-Бена Ограничительные условия соответствуют решению Хилла, но предполагается, что окрашивается пленка определенной толщины (b), тогда уравнение диффузии выглядит следующим образом

$$\frac{C_t}{C_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \left(e^{-\frac{\pi^2 Dt}{b^2}} + \frac{1}{9} e^{-\frac{9\pi^2 Dt}{b^2}} + \frac{1}{25} e^{-\frac{25\pi^2 Dt}{b^2}} + \dots \right) \quad (3.12)$$

Решение Крэнка рассматривает красильные ванны с изменяющейся во времени концентрацией красителя и принимает постоянство значений коэффициента диффузии. При этих условиях

$$C_t/C_\infty = 1 - \frac{4\beta(1+\beta)}{4+4\beta+\beta^2 q_1^2} \exp(-q_1^2 Dt/r^2) - \frac{4\beta(1+\beta)}{4+4\beta+\beta^2 q_2^2} \exp(-q_2^2 Dt/r^2) \quad (3.13)$$

где β – параметр, учитывающий выбираемость красителя волокном, связанный с равновесной выбираемостью (α) соотношением $\beta = (100-\alpha)/\alpha$; q_1, q_2 и т.д. – величины также зависящие от выбираемости красителя из ванны.

С целью упрощения расчетов с учетом прямолинейности зависимости $C_t/C_\infty = f(\sqrt{t})$ в начальной стадии процесса крашения, предложено уравнение,

$$\frac{C_t}{C_\infty} = 2\sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (3.14)$$

которое дает удовлетворительные результаты для оценки коэффициента диффузии красителя в первые минуты красильного процесса.

Другим, относительно не сложным, методом расчета коэффициента внутренней диффузии является применение параметра «времени половинного

крашения» ($t_{1/2}$), характеризующего время, в течение которого достигнут переход на волокно 50% от исходного количества красителя в ванне (рис. 3.6).

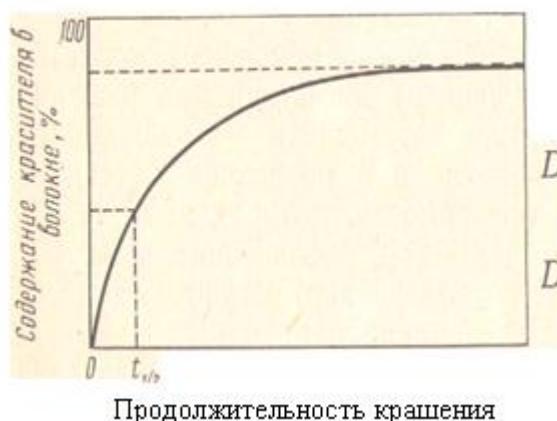


Рисунок 3.6 К определению значений времени половинного крашения ($t_{1/2}$)

Решение уравнений для коэффициента диффузии с учетом времени половинного крашения, предложенных проф. Б.Н.Мельниковым для ванн постоянного и переменного состава, имеют вид

$$D = \frac{0,063r^2}{t_{1/2}} \quad (3.15)$$

$$D = \frac{0,063 \cdot r^2}{t_{1/2}} \cdot \left(1 - \frac{E}{100}\right)^{1,68} \quad (3.16)$$

где E – степень истощения красильного раствора, %

Диффузия красителя в волокно имеет большое значение для его равномерного распределения в субстрате, однако, с практической точки зрения важно иметь сведения о полной скорости красильного процесса, так как на начальных стадиях процесса этот фактор может быть причиной образования неравномерной окраски. Скорость процесса крашения, подобно скорости химической реакции, может быть охарактеризована константой скорости, определение которой производится с помощью эмпирических формул для кинетических кривых крашения (при постоянной температуре и концентрации красителя в растворе).

В качестве примера могут быть использованы уравнения

$$K \cdot t = \frac{1}{A_{\infty} - A_t} - \frac{1}{A_{\infty}} \quad (3.17)$$

$$K = \frac{A_t}{[t A_{\infty} (A_{\infty} - A_t)]} \quad (3.18)$$

где A_t и A_∞ - количество адсорбированного волокном красителя, соответственно, за время t и в состоянии равновесия; K – константа скорости крашения

Имеется экспериментальное доказательство (Т.Виккерстафф) справедливости уравнения (3.18) для описания скорости крашения ацетатных и полиамидных волокон дисперсными красителями.

Не имея четкой теоретической трактовки, константа скорости крашения является удобной характеристикой для сравнения технологических свойств различных красителей, отличающихся сорбционно-диффузионной активностью.

Количество красителя, поглощенного волокном за время t можно определить по формуле

$$A_t = A_\infty t / (t + t_{1/2}) \quad (3.19)$$

Влияние температуры на скорость крашения можно выразить следующей зависимостью,

$$K_t = K_0 e^{-E/RT} \quad (3.20)$$

а взаимосвязь между температурой и коэффициентом диффузии – в виде

$$D_t = D_0 e^{-E/RT} \quad (3.21)$$

где K_t и D_t – константа скорости крашения и коэффициент диффузии при температуре T ; K_0 , D_0 – константы; E – энергия активации.

Очевидно, что скорость крашения и диффузия красителя в волокнистый субстрат возрастают с повышением температуры крашения. На этом основаны термозольные способы колорирования трудноокрашиваемых синтетических материалов.

Механизм внутренней диффузии красителя в волокно. Диффузия красителя в волокно наиболее важная и сложная стадия процесса крашения, что связано с гетерогенностью структуры волокон и наличием иммобилизованной диффузии, сопровождаемой энергетическим торможением.

При рассмотрении механизма внутренней диффузии красителя учитываются показатели набухания и пористости волокон, отношение к действию температуры и интенсифицирующих агентов и ряд других факторов. С этих позиций существует два основных механизма: *поровый*, рассматривающий диффузию в порах волокна, заполненных жидкостью или расплавом и механизм диффузии *в свободном объеме волокна*.

Поровый механизм диффузии относится, главным образом, к гидрофильным волокнам, которые в красильном растворе набухают с заполнением расширенных пор жидкостью. На границе раздела «жидкость-волокно» возникает градиент концентрации, под влиянием которого краситель

диффундирует в подготовленные поры волокнообразующего полимера и движение красителя в этих порах затруднено энергетическими, стерическими и другими причинами. При этом энергетическое сопротивление движению красителя обусловлено результатом взаимодействия (иммобилизации) его молекул (ионов) активными центрами волокна (рис. 3.7)

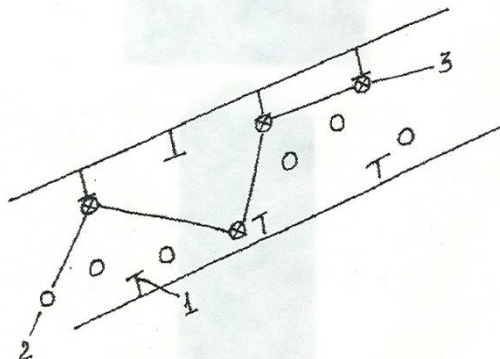


Рисунок 3.7 Схема энергетического торможения диффузии красителя в порах волокна

1-активные центры волокна; 2-свободно диффундирующие частицы красителя; 3-диффузия иммобилизованных молекул красителя

Для описания диффузии красителя в волокне, осложненной действием адсорбционных сил и стерическими факторами (сопротивление сетки макромолекулярных цепей полимера) используется уравнение

$$D = D_0 P / \delta 1/(K+1) \quad (3.22)$$

где D_0 – коэффициент молекулярной диффузии красителя в растворе, заполняющем субмикроскопические поры волокна; K – константа адсорбционного равновесия; P – пористость волокна; δ – коэффициент извитости пор.

Исследование диффузии в инертных (не адсорбирующих красители) пористых материалах показало, что в том случае, когда диффузионный процесс тормозится только стерическими препятствиями, кажущийся (D) и истинный (D_0) коэффициенты диффузии различаются в 10^2 - 10^3 раз. Если к этому торможению добавляется взаимодействие молекул красителя с активными центрами волокна, то это различие достигает величины 10^5 - 10^6 . Это означает, что при ослаблении взаимодействия красителя с макромолекулами волокнообразующего полимера (снижение значений K) значения кажущегося коэффициента диффузии приближаются к значениям истинного коэффициента ($D \rightarrow D_0$).

Адсорбционное взаимодействие красителя с активными группами волокна является равновесным и экзотермическим процессом, поэтому снизить эффективность этого взаимодействия можно повышением температуры крашения, а также путем сольватации молекул красителя или активных групп субстрата органическими растворителями или текстильно-вспомогательными

веществами, включая ПАВ. Адсорбционное взаимодействие красителя с волокном, наряду с замедлением процесса диффузии, одновременно является его движущей силой за счет проявления энергии сродства. С этой точки зрения, механизм диффузии красителя предполагает наличие динамической пропорциональности между количеством иммобилизованного волокном красителя (S) и количеством свободно диффундирующего красителя в растворе, заполняющем поры волокна (C). Такая пропорциональность характеризуется адсорбционной константой (K)

$$K = dS/dc = S/C \quad (3.23)$$

Суммарное количество красителя в объеме волокна составляет:

$$C_{\text{сум}} = S + C \text{ или } C_{\text{сум}} = S + KC; \text{ или } C_{\text{сум}} = C(1+K)$$

Количество диффундирующего красителя в этом случае равно

$$C = C_{\text{сум}} / (1+K) \quad (3.24)$$

С учетом характера изотермы сорбции и пористости волокна (α) диффузионное движение красителя в волокне можно выразить следующим образом

$$I_D = - \alpha D_{\text{ист}} dc/dS \quad dc/dx = -D_{\text{каж}} dS/dx \quad (3.25)$$

где $D_{\text{каж}}$ – кажущийся коэффициент диффузии, характеризующий степень торможения диффузии в порах волокна за счет связывания с активными группами; $D_{\text{ист}}$ – истинный коэффициент диффузии, характеризующий свободную диффузию красителя

$$D_{\text{каж}} = \alpha D_{\text{ист}} / K \quad (3.26)$$

Отсюда следует, что повышение пористости волокна увеличивает диффузию красителя, а рост значений коэффициента K (адсорбционное торможение) – ее замедляет.

При оценке диффузионного процесса следует учитывать также особенность морфологической структуры волокон. Так, по сравнению с целлюлозным волокном, диффузия красителя в вискозное и шерстяное волокна тормозится наличием у первого из них ориентационной рубашки, а у второго – чешуйчатого слоя (при относительно невысокой степени кристалличности и достаточно развитой системы пор).

Ускорение диффузии красителя в волокне обусловлено снижением степени ассоциации его молекул под влиянием температуры или сольватации специальными веществами, вводимыми в красильную систему. Наиболее

заметно влияние температуры на диффузию красителей проявляется в диапазоне выше 100°C. Это используется при реализации технологий высокотемпературного крашения, преимущественно, материалов из синтетических волокон.

Для описания влияния температуры на скорость внутренней диффузии красителей используется уравнение

$$D = N \exp^{-E/RT} \quad (3.27)$$

где D – кажущийся коэффициент диффузии при температуре T (°K); N – постоянная для данного объекта и температуры; E – энергия активации диффузии; R – универсальная газовая постоянная

Согласно уравнению (3.27) проникать в волокно и перемещаться в нем могут только те молекулы (частицы) красителя, которые обладают избытком кинетической энергии по сравнению с энергией активации диффузии и этот избыток сообщается за счет повышения температуры крашения.

Механизм диффузии в свободном объеме волокна. Воздействие температуры на ускорение диффузии обусловлено не только повышением запаса кинетической энергии молекул красителя, но и увеличением подвижности макромолекул волокнообразующего полимера. Это особенно характерно для синтетических волокон, которые в обычном состоянии не обладают размером субмикроскопических пор, достаточным для диффузии красителя. Свободный объем (V), необходимый для размещения молекул красителя, образуется при повышении температуры в результате смещения сегментов макромолекулярных цепей волокнообразующего полимера. Влияние температуры на образование в волокне свободного объема можно представить уравнением

$$V = V_c + \alpha (T - T_c) \quad (3.28)$$

где V_c – объем полимера при температуре стеклования; T_c – температура стеклования; α – скачок в коэффициенте теплового расширения полимера при температуре T

В результате ряда упрощений возможен переход от описания действия температуры на сегментальную подвижность макромолекул волокна непосредственно к характеристике диффузионной подвижности красителя в его объеме в следующем виде

$$\ln D_T / D_{T_c} = [-A(T - T_c)] / [B(T - T_c)] \quad (3.29)$$

где D_T и D_{T_c} – коэффициенты диффузии красителя в объеме волокна при температурах T и T_c ; A и B – постоянные; T – температура обработки, превышающая T_c

Анализ уравнения (3.29) показывает, что ускорение диффузии красителя связано с увеличением разности $(T - T_c)$, что достигается повышением температуры крашения или снижением температуры стеклования волокнообразующего полимера, например при крашении в среде органических растворителей или при применении полярных органических интенсификаторов.

Иммобилизация красителя активными центрами волокна вызывает отклонение значений коэффициента диффузии, не зависящее от концентрации красителя в волокне. В реальных условиях увеличение концентрации красителя в объеме волокна приводит к росту значений коэффициента диффузии в соответствии со следующей зависимостью

$$D = D_o (1 + n C_a) \quad (3.30)$$

где C_a - концентрация адсорбированного волокном красителя; n - численная константа; D_o - истинный коэффициент диффузии (свободная диффузия красителя в растворе, содержащемся в порах волокна)

Рассмотренные диффузионные процессы не учитывают зарядов красителя и волокна, но они также оказывают влияние, как на внешнюю, так и на внутреннюю диффузию. В табл. 3.2 указаны заряды красителей и волокон, которые могут быть, как одно-, так и разноименными, возможно также отсутствие заряда у одного из компонентов системы «краситель-волокно»

Таблица 3.2. Распределение зарядов в системе «краситель-волокно»

Краситель	Заряд красителя	Волокно	Заряд волокна	Примечание
Дисперсный	0	Синтетическое	+ -	В зависимости и от pH среды
Катионный	+	Полиакрилонитрильное	-	
Активный, прямой, лейкосоединения кубовых и сернистых красителей	-	Целлюлозное	-	
Прямой, активный, кислотный	-	Белковые	+ -	В зависимости и от pH среды

Для крашения синтетических волокон дисперсными красителями характерен механизм диффузии красителя в свободный флуктуационный объем

и здесь важную роль имеют факторы влияния температуры и интенсификаторов. При разноименных зарядах красителя и волокна (крашение катионными красителями ПАН-волокон и крашение бенлковых волокон в кислой среде) за счет электростатического притяжения ускоряется стадия внешней диффузии красителя к поверхности волокна с быстрым формированием адсорбционного слоя и неравномерным распределением красителя на поверхности и в структуре субстрата. В этом случае принимаются меры для нейтрализации зарядов волокна или красителя с целью замедления сорбционно-диффузионных процессов.

При одноименных зарядах красителя и волокна (крашение целлюлозных волокон анионными красителями), напротив, создаются условия для ускорения сорбции и диффузии красителей, главным образом, за счет нейтрализации отрицательного заряда волокнистого субстрата путем целенаправленного использования текстильно-вспомогательных веществ (электролитов, ионогенных соединений, ПАВ).

3.5. Термодинамика процесса крашения

Сорбция красителя волокнистым субстратом может быть представлена как сумма его поверхностной адсорбции и абсорбции в объеме волокна. Побудительной причиной сорбции красителя на внешней поверхности волокна является его термодинамическое сродство, помогающее преодолению потенциального барьера у границы этой поверхности. Причиной диффузии красителя в объеме волокна является наличие концентрационного градиента и этот процесс продолжается до установления динамического равновесия. Таким образом, сродство красителя к волокну и наличие концентрационного градиента предопределяет возможность диффузии частиц красящего вещества в проникаемые для них волокнистые материалы с последующей фиксацией на активных центрах волокнообразующего полимера.

Сорбция и фиксация красителя обеспечивается наличием физико-химических связей, из которых важнейшими являются:

ван-дер-ваальсовские взаимодействия, которые подразделяются на полярные и неполярные. В свою очередь, полярные взаимодействия имеют электростатическую (возникают между молекулами с постоянным дипольным моментом на расстоянии $3-4 \text{ \AA}$) и индукционную (возникают между молекулой с постоянным диполем и неполярной молекулой, но индуцирующейся под действием первого ($0,2-0,5 \text{ нм}$));

дисперсионные связи - возникают между неполярными молекулами за счет мгновенных диполей на расстоянии десятых долей нанометра;

водородные связи (Н-связи) – возникают между электроотрицательными атомами одной молекулы с неподеленной парой электронов и анионами водорода другой молекулы на расстоянии $2,45-2,8 \cdot 10^{-10} \text{ м}$. Имея невысокую энергию ($8,4-42 \text{ кДж/моль}$) Н-связи, благодаря их большому количеству, могут обеспечить достаточно прочное закрепление красителя (или полупродуктов) на

волокне. В образовании водородных связей могут участвовать, например, следующие функциональные группы

-OH; -NH₂; -NHR; -NR₂; -N=N-; -SH; -CONH-; =C=O, а также в качестве доноров электронов – π -электронные плотности двойных алифатических связей и ароматических систем HO-R;

гидрофобные взаимодействия, возникают между неполярными молекулами или участками макромолекул и имеют энтропийный характер, связанный со структурированием воды или другой полярной жидкости, являющейся внешней средой по отношению к окрашиваемому объекту. Структурированная водная среда (льдоподобные образования, мерцающие кластеры) стремятся к самопроизвольной дезорганизации и при этом система «краситель-водная среда-волокно» реагируют на это «выталкиванием» гидрофобных участков молекул красителя на гидрофобную поверхность волокон с последующей сорбцией и образованием неполярных ван-дер-ваальсовских взаимодействий;

химические связи между красителем и волокном включают ковалентные, ионные и координационные взаимодействия. Ковалентная (гомеополярная) связь относится к неполярным электронным и образуется между неподеленными парами электронов двух атомов. Данная связь наиболее прочная (80-800 кДж/моль) и обеспечивает высокую прочность полученной окраски (при использовании активных красителей).

ионная (гетерополярная, солевая) – полностью поляризованная связь между атомами, приобретающими положительный или отрицательный заряд (образование иона). Красители, образующие ионную связь (кислотные, катионные), легко диссоциируют в водной среде и по этой причине формируют окраски с не высокой устойчивостью к мокрым обработкам;

координационная (донорно-акцепторная) связь образуется между атомом металла, имеющим свободную d-орбиталь (акцептор) и атомом со свободной парой электронов (донор). Этот вид связи характерен для кислотно-протравных (хромовых) и кислотных металлокомплексных красителей при фиксации на белковых и полиамидных волокнах. Одновременно возможно образование ионных связей и связей физической природы. Образование координационных связей происходит также при закреплении окрасок прямыми красителями с помощью солей металлов.

Изотермы сорбции красителей. Для описания процесса крашения используют, главным образом, изотермы сорбции, отражающие зависимость равновесной концентрации красителя, сорбированного волокном (C_v^∞) от его концентрации во внешней фазе (красильном растворе, C_p^∞) при постоянной температуре. Изотермы сорбции, полученные при крашении различных волокон разными классами красителей, отличаются друг от друга и от идеальных изотерм, что связано со строением волокнообразующих полимеров, взаимодействием красителей с сорбентом и между собой.

Существуют следующие виды изотерм сорбции:

- *линейная (изотерма Генри)* – отвечает начальному участку изотерм сорбции и характерна для случая, когда равновесное количество сорбированных молекул красителя меньше числа свободных активных центров волокна. Линейная зависимость сорбции выражается уравнением Генри (рис. 3.8)

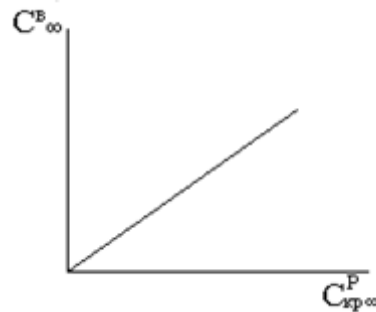


Рисунок 3.8. Изотерма линейной сорбции дисперсного красителя синтетическим волокном

C_s^∞ и C_p^∞ - равновесные концентрации красителя в фазе волокна и раствора

$$C_{кр\infty}^B = K \cdot C_{кр\infty}^P \quad (3.31)$$

$$K = \frac{C_{кр\infty}^B}{C_{кр\infty}^P} = \text{const} \quad (3.32)$$

Линейная изотерма описывает сорбцию дисперсных красителей ацетилцеллюлозными и синтетическими волокнами.

- *изотерма сорбции Лэнгмюра* – описывает случай сорбции красителя на активных центрах волокна с образованием мономолекулярного слоя в виде гиперболической функции (уравнение Лэнгмюра) (рис. 3.9)

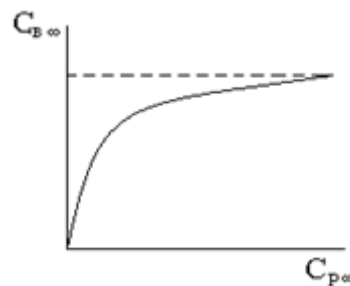


Рисунок 3.9 Изотерма сорбции Лэнгмюра (S_b – максимальное количество активных центров волокна)

$$C_{кр\infty}^B = \frac{K \cdot C_{кр\infty}^P \cdot S_b}{1 + K \cdot C_{кр\infty}^P} \quad (3.33)$$

Изотерма Лэнгмюра характеризуется отсутствием взаимодействия между адсорбированными молекулами и наличием зоны насыщения. Уравнение (3.33) в обратных координатах преобразуется в уравнение прямой линии (рис. 3.10)

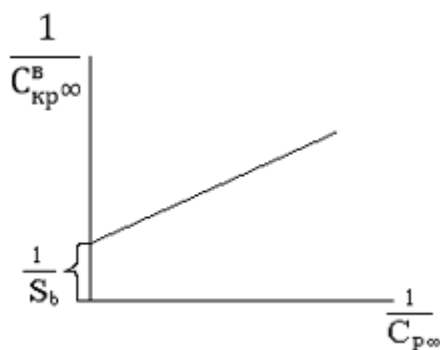


Рисунок 3.10 Изотерма Лэнгмюра в обратных координатах
(сорбция красителя)

$$\frac{1}{C_{кр∞}^B} = \frac{1}{K * C_{кр∞}^P * S_B} + \frac{1}{S_B} \quad (3.34)$$

Изотерма Лэнгмюра соответствует сорбции прямых и кислотных красителей на белковых, катионных – на полиакрилонитрильных и активных, прямых и кубовых – на целлюлозных волокнах;

- *изотерма сорбции Фрейндлиха* - хорошо описывает начальные стадии сорбции водорастворимых красителей целлюлозными волокнами. Уравнение Фрейндлиха имеет вид

$$C_B^∞ = a (C_P^∞)^n \quad (3.35)$$

где a и n – постоянные, определяемые эмпирически

В логарифмических координатах уравнение Фрейндлиха соответствует прямой с пропорциональным наклоном и отсекающей на оси ординат отрезок равный $\lg a$ (рис. 3.11).

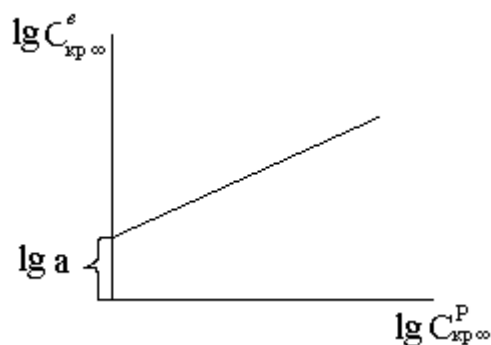


Рисунок 3.11 Изотерма сорбции, описываемая уравнением
Фрейндлиха

$$\lg C_{\text{кр} \infty}^B = n \lg C_{\text{кр} \infty}^P + \lg a \quad (3.36)$$

Для большинства случаев, когда сорбция красителя волокном описывается уравнением Фрейндлиха, значение n приближается к 0.5. Если краситель в объеме структуры волокна находится не в мономолекулярном состоянии, а в виде агрегатов частиц, близких к твердому состоянию (полимолекулярный слой), то такая сорбция согласуется с изотермой Фрейндлиха (частные случаи крашения целлюлозных материалов прямыми красителями, склонными к агрегации).

Процесс крашения является равновесным и для него применимы классические положения термодинамики равновесных систем. Независимо от типа изотермы адсорбции, движущая сила самопроизвольного перехода красителя из красильного раствора на волокно может быть выражена в виде разности химических потенциалов красителя в фазе волокна и в фазе раствора применительно к стандартным условиям (величины стандартного термодинамического сродства красителя к волокну).

Химический потенциал (μ) служит мерой тенденции массопереноса красителя и может быть представлен в виде

$$\mu = A + RT \ln a \quad (3.37)$$

где A – константа, зависящая от температуры и давления и не зависит от концентрации красителя; a – активность красителя; R – универсальная газовая постоянная; T – температура

В связи со сложностью определения значений константы A , химический потенциал, в рассматриваемом состоянии системы, сравнивается со стандартным потенциалом, который можно выразить следующим образом

$$\mu^0 = A + RT \ln a^0 \quad (3.38)$$

Исключение константы A производится вычитанием уравнения (3.38) из уравнения (3.37)

$$\mu - \mu^0 = RT \ln a - RT \ln a^0 \quad (3.39)$$

Если принять, что стандартному состоянию соответствует условие $a^0 = 1$, то уравнение (3.39) примет вид

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a \quad (3.40)$$

Уравнение (3.40) дает возможность выразить химический потенциал красителя через величину стандартного химического потенциала. Химические потенциалы красителя в фазах раствора и волокна имеют следующий вид

$$\mu_p = \mu_p^0 + RT \ln a_p \quad (3.41)$$

$$\mu_b = \mu_b^0 + RT \ln a_b \quad (3.42)$$

Если система «волокно-красильный раствор» находится в равновесии, то $\mu_p = \mu_b$ и $\mu_p = \mu_p^0 + RT \ln a_p = \mu_b^0 + RT \ln a_b$. В этом случае сродство красителя к волокну выразится как разность стандартных химических потенциалов красителя в фазах волокна и раствора, то есть

$$-(\Delta\mu - \mu_p^0) = -\Delta\mu^0 = RT \ln a_b - RT \ln a_p = RT \ln \frac{a_b}{a_p} = RT \ln K \quad (3.43)$$

где K – константа распределения красителя между раствором и волокном

Таким образом, стандартное сродство красителя определяется разностью его химических потенциалов в фазах волокна и раствора и является движущей силой процесса сорбции красителя волокном

$$\mu_b < \mu_p - \text{сорбция}; \quad \mu_b > \mu_p - \text{десорбция}$$

Сродства также можно определить как снижение свободной энергии при переходе из раствора 1 моля красителя на поверхность волокна.

Стандартное сродство в равновесном состоянии и при фиксированной температуре зависит от соотношения активностей красителя в волокне и в красильном растворе. В табл. 3.3 представлены величины сродства в системе «краситель-волокно»

Таблица 3.3 Величины сродства красителей различных классов к текстильным волокнам

Класс красителя	Вид волокна	Сродство, $-\Delta\mu$, кДж/моль
Прямые	Хлопковое	14-28
Кубовые	Хлопковое	7-23
Кислотные	Шерстяное	43-54
Катионные	ПАН	80-120

В реальных условиях крашения активность красителя можно заменить его концентрацией для достаточно разбавленных растворов

$$-\Delta\mu^0 = RT \ln c_b/c_p = RT \ln K \quad (3.44)$$

где c_b и c_p – концентрации красителя в волокне и в растворе в равновесном состоянии

При расчете величины сродства красителя к волокну возможны следующие варианты механизмов сорбции:

механизм «твердого раствора», когда активности красителя в волокне и в растворе приравниваются к их концентрациям $[R_{кр}]_в$ и $[R_{кр}]_р$, при условии отсутствия диссоциации в обеих фазах. В этом случае движущая сила адсорбционного процесса (сродство) может быть определена по уравнению

$$- \Delta\mu^0 = RT \ln [R_{кр}]_в - RT \ln [R_{кр}]_р \text{ или } - \Delta\mu^0 = RT \ln \frac{[R_{кр}]_в}{[R_{кр}]_р} \quad (3.45)$$

Уравнение (3.45) справедливо в том случае, когда весь объем волокна доступен для размещения красителя. Если волокно имеет зоны с высокой кристалличностью и плотностью упаковки макромолекул, препятствующих проникновению красителя в структуру волокнообразующего полимера, то в уравнение следует ввести дополнительный символ, учитывающий эти ограничения

$$- \Delta\mu^0 = RT \ln \frac{[R_{кр}]_в}{V} - RT \ln [R_{кр}]_р \quad (3.46)$$

где V – объем в синтетическом волокне, доступный для красителя.

Если принять $[R_{кр}]_в / [R_{кр}]_р = K$, то $-\Delta\mu^0 = RT \ln K$ и после его потенцирования получается уравнение прямой линии (изотерма Генри)

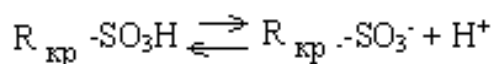
$$K = e^{\frac{-\Delta\mu^0}{RT}} \quad (3.47)$$

В практике такой адсорбционный процесс соответствует крашению гидрофобных волокон дисперсными красителями. В этом случае равновесная изотерма адсорбции имеет линейную форму и коэффициент распределения красителя между фазами волокна и раствора (K) является постоянной величиной, численно равной тангенсу угла наклона такой прямой к оси абсцисс.

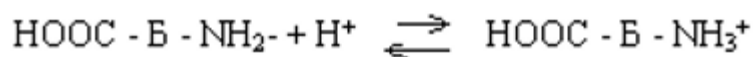
Данный механизм адсорбции предполагает образование красителем в фазе волокна «твердого раствора» (растворение красителя в твердом волокне). Этот процесс может рассматриваться как типично адсорбционный, когда степень насыщения волокна молекулами дисперсного красителя относительно невелика, а сам краситель удерживается в волокне за счет водородных связей, сил ван-дер-ваальса и диполь-дипольных взаимодействий;

механизм мономолекулярной адсорбции. В данном случае краситель и компенсирующие ионы фиксируются активными центрами волокна избирательно с формированием мономолекулярного слоя. По такому механизму протекает процесс крашения белковых и полиамидных волокон кислотными красителями, ПАН-волокон катионными красителями и шелка основными красителями. На примере крашения белковых волокон кислотными

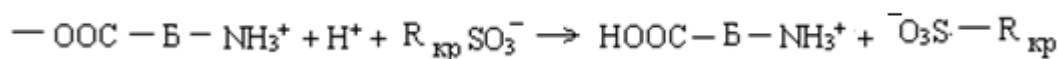
красителями данный механизм можно представить следующим образом: при растворении в воде происходит диссоциация кислотного красителя



Белковые волокна, обладая амфотерными свойствами и имея в своем составе основные и кислотные группы, в зависимости от pH среды, могут иметь как положительный, так и отрицательный заряд



В кислой среде белковые волокна окрашиваются кислотными красителями по схеме



При этом анионы красителя фиксируются гетерополярной (ионной) связью на протонированных аминогруппах волокна, а ионы водорода (H^+) соединяются с ионизированными карбоксильными группами до состояния полного насыщения, которое зависит от pH среды (рис. 3.12).

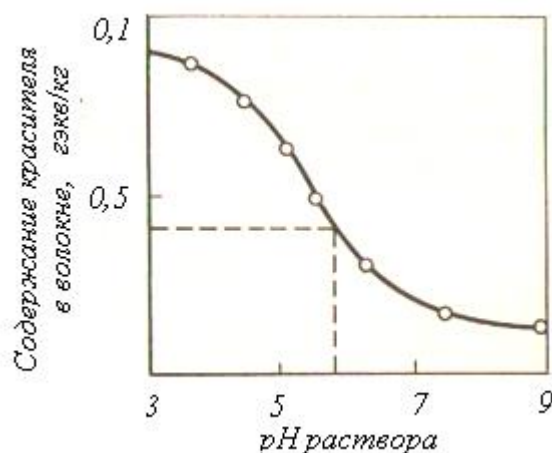


Рисунок 3.12 Влияние pH красильной ванны на поглощение кислотного красителя шерстяным волокном

По мере протекания процесса хемосорбции вступившие в соединение с анионами красителя амино группы выбывают из сферы реакции и этот процесс продолжается до полного насыщения волокна красителем. Степень завершения реакции и протекание адсорбции регулируются концентрацией содержащихся в системе ионов водорода. При их избытке достигается потеря отрицательного заряда на карбоксильных группах и обеспечение положительного заряда на всех аминогруппах волокна, что приводит к максимальной адсорбции кислотного красителя.

Наибольшая величина поглощения анионов красителя и катионов водорода определена экспериментально (проф. А.Е.Порай-Кошиц), полученные данные представлены в табл. 3.4

Таблица 3.4 Предельное насыщение волокон с амфотерными свойствами ионизированными частицами

Волокно с амфотерными свойствами	Предел насыщения волокна, N, г-экв/кг
Шерстяное	0.8-0.9
Шелковое	0.2-0.3
Полиамидное	0.04-0.08

Наличие предела насыщения волокон позволяет определить активность красителя в виде функции доли активных центров волокна, вступивших в реакцию с диссоциированными формами красителя.

Активность красителя в волокне (a_v) и в растворе (a_p) выражается уравнениями

$$a_p = [R_{кр}^{Z-}]_p \cdot [H^+]^Z \quad (3.48)$$

$$a_v = (\theta_{кр}^{Z-}/1 - \theta_{кр}^{Z-})_v \cdot (\theta_{N+}/1 - \theta_{H+})_v; \quad (3.49)$$

$$\theta = n/N \quad (3.50)$$

где n – число активных центров волокна, занятых красителем; N – общее число активных центров волокна (предел насыщения); θ – соотношение занятых центров волокна и их общего количества.

Сродство кислотных красителей (в форме кислоты $R_{кр}SO_3H$) к волокнам, содержащим аминогруппы, может быть определено по уравнению

$$-\Delta\mu^0 = RT \ln [\theta_{H+}/(1 - \theta_{H+})]_v^Z [0_{кр}/(1 - \theta_{кр})]_v - RT \ln [H^+]_p [Kp^{Z-}]_p \quad (3.51)$$

При условии представления красителя в виде одноосновной кислоты при $Z = 1$ и $[H^+]_p = [Kp]_p$, а также $[\theta_{H+} = \theta_{кр}]$ уравнение (3.51) приводится к виду

$$-\Delta\mu^0 / (4,6RT) = \lg [\theta_{кр}/(1 - \theta_{кр})] + (pH)p \quad (3.52)$$

В том случае, когда волокном поглощается 50% красителя от его максимально возможной адсорбции, то есть $[\theta_{кр} = 0.5]$, уравнение (3.52) принимает вид

$$-\Delta\mu^0 / 4,6RT = \lg 0,5/1-0,5 \quad \text{или} \quad -\Delta\mu^0 = 4,6RT(pH)p \quad (3.53)$$

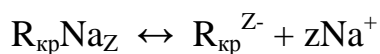
Отсюда следует, что для определения сродства одноосновного кислотного красителя к белковому волокну достаточно экспериментально установить значение pH красильного раствора, соответствующее 50%-ному насыщению волокна красителем (см. рис. 3.12).

В том случае, когда окрашиваемое волокно в качестве активных центров для адсорбции красителя содержит карбоксильные группы и способно, наряду с анионами красителя, поглощать и неорганические анионы (X^-), уравнение для расчета величины сродства приобретает вид

$$-\Delta\mu^0 = RT \ln [\theta_x/(1-\theta_x)]_v [\theta_{кр}/(1-\theta_{кр})]_v - RT \ln [X^-]_p [Kp^+]_p. \quad (3.54)$$

Расчеты по уравнению (3.54) обеспечивают получение значений $-\Delta\mu^0$, более тесно увязанных с колористическими и прочностными показателями окрасок волокон (например, полиакрилонитрильных), механизм крашения которых предполагает образование хромофорных гетерополярных соединений (солей);

механизм полимолекулярной адсорбции. В данном случае рассматривается краситель вида $[R_{кр}Na_z]$, полностью диссоциированный в растворе с образованием ионов $[R_{кр}]^{z-}$ и Na^+ , которые в процессе адсорбции диффузно распределяются в эффективном объеме волокна



При этом активность красителя в растворе и в волокне выражается через произведение концентраций соответствующих ионов

$$a_v = ([Na^+]_v/V)^z [R_{кр}^{z-}]_v/V = [Na^+]_v^z [R_{кр}^{z-}]_v/V^{z+1} \quad (3.55)$$

$$a_p = [Na^+]_p^z [R_{кр}^{z-}]_p \quad (3.56)$$

где $[R_{кр}^{z-}]_v$ и $[Na^+]_v$ – концентрация анионов красителя и катионов натрия в волокне; $[R_{кр}^{z-}]_p$ и $[Na^+]_p$ – концентрация этих ионов в растворе; z – заряд аниона и красителя; V – эффективный объем волокна

Движущая сила (сродство) переноса ионов из красильной ванны в эффективный объем волокна определяется уравнением

$$-\Delta\mu^0 = RT \ln ([Na^+]_v^z [R_{кр}^{z-}]_v/V^{z+1}) - RT \ln [Na^+]_p^z [R_{кр}^{z-}]_p \quad (3.57)$$

Уравнение (3.57) описывает процесс адсорбции большинства анионных красителей целлюлозными волокнами при условии обратимости процесса поглощения красителя волокнистым субстратом. Однако, это условие может

нарушаться, например, в случае образования ковалентной связи активного красителя с целлюлозным волокном или при переходе лейкосоединений кубовых красителей в нерастворимую форму пигмента в фазе волокна.

Наличие параметра эффективного объема (V) волокна в рассматриваемых уравнениях нивелирует влияние надмолекулярной структуры однотипных по химической природе волокон на распределение в субстрате молекул или ионов красителей или, иными словами, позволяет скорректировать различия в надмолекулярной структуре волокон при оценке их адсорбционной способности.

Расчет сродства красителей к волокну по уравнению (3.57) основан на допущении о том, что в процессе крашения переход анионов красителя из раствора в волокно сопровождается одновременным действием сил избирательного притяжения анионов красителя к активным центрам волокна в зоне его эффективного объема и сил электростатического отталкивания этих анионов от одноименно заряженной поверхности волокнистого субстрата. Проявление этих противоположно действующих сил обеспечивает диффузное распределение анионов красителя в эффективном объеме волокна. Одновременно катионы натрия локализуются в нем и компенсируют отрицательный заряд, величина которого увеличивается по мере сорбции анионов красящего вещества. Концентрация ионов натрия в волокне, необходимая для определения сродства анионов красителя к целлюлозе, оценивается по уравнению

$$[Na^+]_v = [R_{кр}^{z-}]_v \cdot \{ z/2 + (z^2/4 + [Na^+]_p [Cl^-]_p V^2 / [R_{кр}^{z-}]_v^2)^{1/2} \} \quad (3.58)$$

где $[Cl^-]_p$ – концентрация ионов хлора в растворе, образующихся в результате диссоциации хлорида натрия, используемого в процессе крашения в качестве нейтрального электролита

Значения эффективных объемов для целлюлозных волокон приведены в табл. 3.5

Таблица 3.5 Значения эффективных объемов целлюлозных волокон

Вид волокна на основе целлюлозы	V , dm^3/kg
Хлопковое	0.30
Хлопковое мерсеризованное	0.50
Вискозное	0.45
Медно-аммиачное	0.65

Одна из точек зрения на механизм крашения целлюлозных материалов анионными красителями (индийская научная школа Daruwalla) состоит в том, что локализация анионов красителя в эффективном объеме волокна происходит не диффузно, а в форме адсорбционного мономолекулярного слоя и

в этом случае активность красителя в фазе волокна выражается как функция числа занятых им активных центров ($\Theta_{кр}$)

$$a_v = \theta_{кр} / (1 - \theta_{кр}) \quad (3.59)$$

$$a_p = [H^+]^Z_p [Kp^{z-}]_p \quad (3.60)$$

Тогда уравнение для расчета сродства красителя к волокну принимает вид

$$- \Delta \mu^0 = RT \ln [\theta_{кр} / (1 - \theta_{кр})] ([Na^+]_v / V)^2 - RT \ln [Kp^{z-}]_p [Na^+]_p^2 \quad (3.61)$$

Данная форма уравнения предполагает, что при мономолекулярной адсорбции анионов красителя волокном катионы натрия имеют в нем диффузное распределение.

По имеющимся в настоящее время экспериментальным данным достаточно трудно сделать вывод о том, какое из уравнений (3.57 или 3.61) лучше отражает физико-химическую сущность адсорбционных процессов, сопровождающих крашение целлюлозных волокон анионными красителями. Следует отметить, что применение уравнения (3.61) требует знания величины максимального поглощения красителя тем или иным волокном, по поводу которой в литературе не существует единой оценки.

Еще одно объяснение движущей силы процесса крашения содержится в работах Maggy и Derbishire. По их мнению, повышение свободной энергии в процессе крашения происходит в результате структурирования молекул воды вокруг гидрофобных молекул красителя с его выталкиванием к поверхности волокна на расстояние, соответствующее возможности образования ван-дер-ваальсовских связей. Подобная перестройка в системе «краситель-вода» сопровождается выделением тепловой энергии. Схематично этот процесс можно проиллюстрировать рис. 3.13

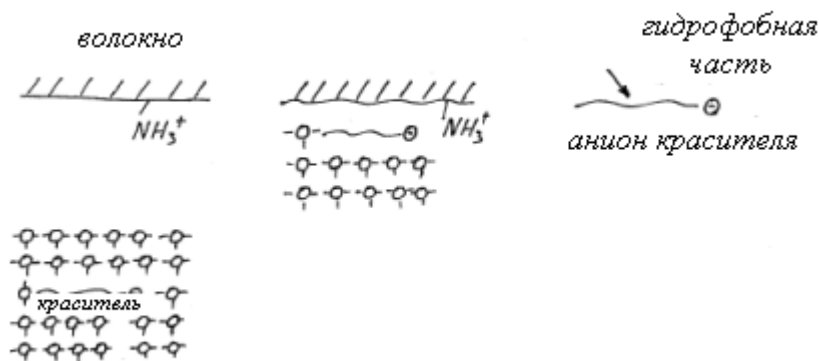


Рисунок 3.13 Схема структурирования молекул воды вблизи гидрофобных поверхностей красителя и волокна

В некоторых случаях величину сродства красителя можно приближенно определить с помощью эмпирической формулы

$$- \Delta\mu^0 = 0.021 S \quad (3.62)$$

где S – площадь гидрофобной поверхности волокна, $(\text{\AA})^2$

Площадь гидрофобной поверхности рассчитывается при известных значениях межатомных расстояний и вероятной геометрической формы молекул.

Несмотря на значительное количество теорий, объясняющих сродство красителей к волокнам, их объединяет общее положение о том, что именно оно является основной движущей силой в процессах крашения текстильных волокнистых материалов.

Энтальпия и энтропия крашения. Второй важной термодинамической величиной (после сродства), характеризующей процесс крашения, является энтальпия (теплота реакции красителя с волокном), которая дает возможность количественной оценки действия температуры на красильное равновесие.

Процесс сорбции в целом и красителя, в частности, является экзотермическим и, в соответствии с принципом Ле-Шателье, повышение температуры приводит к снижению равновесной сорбции и сродства красителя к волокну. Если сродство определяет движущую силу процесса адсорбции красителя, то тепловой эффект, с определенными ограничениями, характеризует прочность связи красителя с функциональными группами волокнообразующего полимера. Упомянутые ограничения связаны со сложностью оценки величины теплового эффекта, которая складывается не только из теплоты связи «краситель-волокно», но и ряда других составляющих (теплот дегидратации, колебаний макромолекулярных цепей полимера, распада ассоциатов красителя и др.).

Для расчета тепловых эффектов адсорбции красителей волокнистыми материалами в процессе крашения (ΔH^0) используют зависимость константы равновесия или сродства красителя от температуры, которая в дифференциальной форме имеет вид

$$- \Delta H^0 = d (- \Delta\mu^0 / T) / d (1/T) \quad (3.63)$$

При допущении, что тепловой эффект не зависит от температуры, после интегрирования уравнения (3.63) получаем

$$\Delta H^0 = (-\Delta\mu_1^0 / T_1 - \Delta\mu_2^0 / T_2) / (1/T_1 - 1/T_2) \quad (3.64)$$

Тепловой эффект реакции можно определить графически по зависимости стандартного сродства красителя от температуры. В данном случае наличие

угла наклона полученной прямой линии будет соответствовать величине энтальпии красильного процесса (рис. 3.14)

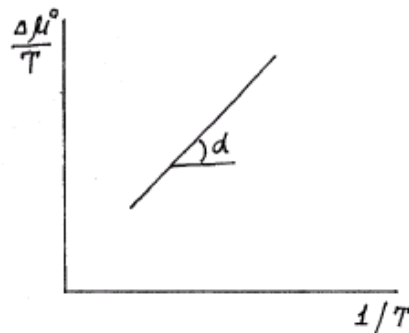


Рисунок 3.14 Графическая зависимость сродства красителя от температуры $\Delta H^0 = \operatorname{tg} \alpha$ (к определению теплоты крашения)

Более простой способ расчета ΔH^0 без определения величины сродства красителя при условии, что активность красителя в волокне не зависит от температуры, а его активность в растворе не принимается во внимание, основан на применении известных значений сродства красителя при температурах T_1 и T_2

$$-\Delta\mu_{T1}^0 = RT_1 \ln \cdot f_n(C_B)_{T1} / (C_p)_{T1} \quad (3.65)$$

$$-\Delta\mu_{T2}^0 = RT_2 \ln \cdot f_n(C_B)_{T2} / (C_p)_{T2}; \quad (3.66)$$

Зная величины сродства при температурах T_1 и T_2 , можно получить уравнение для расчета энтальпии крашения

$$\Delta H^0 = R \ln \cdot \frac{f_n(C_B)_{T2} / f_n(C_B)_{T2} \cdot (C_p)_{T1} / (C_p)_{T2}}{T_1 - T_2 / T_1 \cdot T_2} \quad (3.67)$$

При равенстве концентраций красителя при температурах T_1 и T_2

$$f_n(C_p)_{T1} = f_n(C_B)_{T2}, \text{ то:} \quad (3.68)$$

значение энтальпии рассчитывается по формуле

$$\Delta H^0 = R \ln \cdot \frac{(C_p)_{T1} / (C_p)_{T2}}{T_1 - T_2 / T_1 \cdot T_2} \quad (3.69)$$

Анализ формулы (3.69) показывает, что для расчета теплоты крашения достаточно определения равновесной концентрации красителя в растворе при двух различных температурах (рис. 3.15)

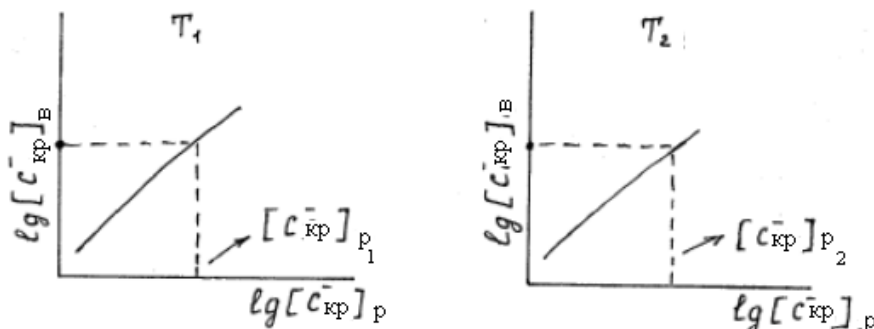


Рисунок 3.15 Логарифмические изотермы сорбции красителя при двух различных температурах (к определению равновесной концентрации красителя в растворе)

Во всех случаях теплота крашения является величиной отрицательной, так как в процессе крашения теплота выделяется. Следовательно, при повышении температуры распределение красителя между волокнистым материалом и красильным раствором направлено в сторону водной фазы (десорбция красителя). Как правило, при снижении температуры скорость крашения значительно уменьшается, поэтому при низких температурах в условиях непродолжительного крашения в стандартных условиях, равновесие не устанавливается.

Как отмечено выше, теплота крашения является суммой теплот образования различных связей между волокном и красителем. Для различия абсолютной (полной) теплоты крашения рекомендуется использование диаграммы энергетических уровней (рис. 3.16), исходя из которой уравнение для вычисления абсолютной теплоты крашения имеет вид

$$-\Delta H_{\text{абс}}^0 = \Delta H_{\text{субл}}^0 - (\Delta H_{\text{сольв}}^0 + \Delta H_{\text{краш}}^0) \quad (3.70)$$

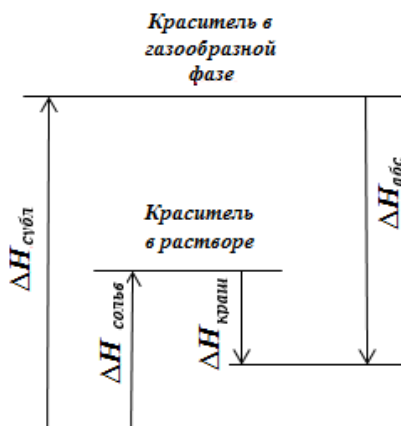


Рисунок 3.16 Диаграмма энергетических уровней для расчета абсолютной теплоты крашения

Для процесса крашения дисперсными красителями такие расчеты были выполнены Маджури и его учениками. Имея значения стандартного сродства красителя к волокну ($-\Delta\mu^0$) и теплового эффекта адсорбции (ΔH^0) возможно определить значение стандартной энтропии

$$\Delta\mu^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (3.71)$$

Стандартная энтропия крашения характеризует изменение степени упорядоченности в красильной системе при переходе 1 моля красителя в фазу волокна из внешней фазы раствора. В соответствии с концепцией Больцмана, величина энтропии пропорциональна логарифму термодинамической вероятности системы. Относительно процесса крашения, изменение энтропии рассматривается в сравнительном порядке для двух красителей, сорбируемых одним волокном или для одного красителя, сорбированного на двух различных волокнах. В красильном растворе молекулы или ионы красителя гидратированы (сольватированы) с сохранением способности к вращению и перемещению во всех направлениях, то есть они находятся в состоянии беспорядоченного распределения (наиболее термодинамически вероятном состоянии). Адсорбированные волокном частицы красителя располагаются гораздо более упорядоченно и ориентированно и имеют меньшую свободу движения, что отрицательно отражается на запасе их кинетической энергии и тепловом состоянии системы в целом. Это означает, что изменение энтропии в процессе крашения следует рассматривать как меру степени ориентации и уплотнения молекул красителя при их локализации в волокне по сравнению с состоянием в красильном растворе..

Определенную роль в характере энтропийных изменений играют процессы дегидратации, которые происходят при разрушении гидратных оболочек красителя и волокнистого полимера при адсорбции. Освобожденные молекулы гидратной воды приобретают подвижность и дополнительную кинетическую энергию, что снижает их вклад в общий уровень энтропии красильной системы.

Учет изменения энтропии крашения (ее повышения по мере окрашивания волокна) является полезным при оценке поведения компонентов и их сравнения в системе «краситель-волокно», которую можно считать базовой для процессов крашения текстильных волокнистых материалов.

3.6. Теоретические основы крашения волокнистых материалов прямыми красителями

Прямые красители имеют различное химическое строение и по способности поглощаться целлюлозными материалами резко отличаются друг от друга. По степени выбираемости из красильных ванн эти красители подразделяются на следующие группы: с низкой (в течение часа из водной

ванны выбирается до 50% красителя), средней (50-60%) и высокой (более 80%) выбираемостью.

В красильном растворе прямые красители находятся в полидисперсном состоянии: от молекул и ионов до ассоциированных и агрегированных частиц, размеры которых зависят от концентрации красителя, температуры и наличия нейтрального электролита. При высокой температуре состояние красителя в растворе близко к мономолекулярному (моноионному), при низкой – краситель находится в ассоциированном или агрегированном состоянии, которое усиливается под влиянием электролитов.

Самопроизвольный переход прямых красителей из водного раствора на целлюлозное волокно (свойство *субстантивности*) с образованием окрасок различной прочности, обусловлен особенностями их химического строения. К этим особенностям относятся: наличие в хромофорной системе красителя развитой цепи сопряженных двойных связей (по правилу Ширма – не менее 8), а также электроноакцепторных и электронодонорных заместителей, способствующих смещению π -электронной плотности по цепи сопряжения. В результате взаимодействие молекул прямого красителя с целлюлозным волокном происходит в местах контакта, где максимально выражены электронно-силовые поля компонентов красильной системы. Такому эффективному взаимодействию способствует также совпадающая компланарность в пространственном расположении элементарных звеньев макромолекул целлюлозы и линейных бензольных колец в хромофорной структуре прямых красителей.

С точки зрения адсорбционной активности прямых красителей по отношению к целлюлозному волокну, большое значение имеет количество сульфогрупп в молекуле красящего вещества. Это количество должно быть минимальным для обеспечения растворимости красителя в воде, в противном случае, сульфогруппы снижают субстантивность красителя, вследствие эффекта отталкивания анионов $-\text{HSO}_3^-$ от одноименно заряженной поверхности волокна.

Для фиксации прямых красителей на целлюлозных материалах большое значение имеют водородные связи, в образовании которых принимают участие $-\text{OH}$ или NH_2 – группы красителя, расположенные в цепи сопряжения на расстоянии $10.3\text{--}10.8 \cdot 10^{-10}$ м, соответствующем расстоянию между двумя первичными гидроксильными группами макромолекулы целлюлозы (образуется не менее двух Н-связей). Также между бензольными ядрами в молекулах красителей и глюкозидными остатками в макромолекулах целлюлозы возможно проявление межмолекулярных взаимодействий с участием ван-дер-ваальсовских сил.

В красильном растворе хромофорные анионы прямого красителя и поверхность окрашиваемого целлюлозного материала имеют отрицательный заряд и испытывают электростатическое отталкивание на расстоянии большем, чем необходимо для образования связей физической природы. В связи с этим, в процессе крашения заряд волокна нейтрализуют введением нейтрального

электролита, катионы которого экранируют отрицательный поверхностный заряд, снижают значение ζ – потенциала и позволяют аниону красителя приблизиться на расстояние $(2-4 \cdot 10^{-10} \text{ м})$ возможного межмолекулярного взаимодействия. Следует учитывать, что превышение оптимальной концентрации нейтрального электролита может служить причиной нежелательной агрегации красителя. Влияние электролита на сорбцию прямых красителей возрастает с увеличением числа сульфогрупп в их хромофорной системе. Так, краситель, содержащий четыре сульфогруппы, в отсутствие электролита не способен к окрашиванию целлюлозного материала. Природа и строение электролита также оказывает существенное влияние на окрашиваемость волокнистого материала. Установлено (П.П.Викторов), что увеличение заряда катиона, а также размеров катиона и аниона усиливает это влияние, вследствие активного сжатия двойного диффузионного слоя и изменения структуры воды. Показано, что катионы и анионы крупных размеров способны разрушать ориентированные слои молекул воды вокруг гидрофобных участков иона красителя и, тем самым, способствовать его сорбции волокном за счет гидрофобных взаимодействий.

На механизм крашения целлюлозных волокон прямыми красителями существует две точки зрения. По одной из них считается, что процесс протекает по механизму диффузной адсорбции красителя в свободном объеме волокна и в этом случае его сродство определяется по уравнению

$$-\Delta\mu^{\circ} = RT \ln \frac{[R_{\text{кр}} (SO_3^-)_z]_{b\infty} [Na^+]_{b\infty}^z}{V^{z+1}} - RT \ln [R_{\text{кр}} (SO_3^-)_z]_{b\infty} [Na^+]_{b\infty}^z \quad (3.72)$$

$$[Na^+]_b = [R_{\text{кр}} (SO_3^-)_z] \left\{ \frac{z}{2} + \left(\frac{z^2}{4} - \frac{(Na)_p [Cl^-]_p V^2}{R_{\text{кр}} (SO_3^-)_z]_{b\infty}^2} \right) \right\} \quad (3.73)$$

С другой точки зрения предполагается, что анионы красителя сорбируются на определенных активных центрах целлюлозного волокна с формированием мономолекулярного слоя, а противоионы (Na^+) – диффузно заполняют эффективный объем волокна. Тогда сродство красителя к волокну можно вычислить по формуле

$$-\Delta\mu^{\circ} = RT \ln \left(\frac{\theta_{R_{\text{кр}}(SO_3^-)_z}}{1 - \theta_{R_{\text{кр}}(SO_3^-)_z}} \right) \cdot \left(\frac{[Na^+]}{V} \right)^z - RT \ln [R_{\text{кр}}(SO_3^-)_z]_{p\infty} \cdot [Na^+]_{p\infty}^z \quad (3.74)$$

Значения $-\Delta\mu^{\circ}$ в реальных условиях для прямых красителей находятся в широком диапазоне: от 10.5 до 42 кДж/моль, с ростом температуры величины

сродства снижаются. Значения теплоты сорбции прямых красителей целлюлозным волокном составляют от 42 до 125 кДж/моль, причем для низких концентраций красителя эти значения лежат в интервале 75-834 кДж/моль, а для высоких – вблизи 50 кДж/моль. В первом случае, повидимому, имеет место лэнгмюровская сорбция красителя, а во втором (при концентрации красителя на волокне более 15 г/кг) – происходит образование полимолекулярного слоя красителя, в котором верхняя часть закреплена менее прочно, что обуславливает снижение показателей устойчивости окрасок к мокрым обработкам.

На внутреннюю диффузию прямых красителей оказывают влияние стерический и энергетический факторы. В первом случае, учитывается, прежде всего, качество подготовки целлюлозных материалов, включая операцию мерсеризации, а во втором – повышение температуры и воздействие интенсифицирующих агентов (этилцеллозольв, этаноламины и другие сольватирующие вещества).

Повышение скорости диффузии красителей достигается предварительным прогревом материала (ИК-излучение, сушильные барабаны) перед процессом его пропитки (плюсования) красильным раствором.

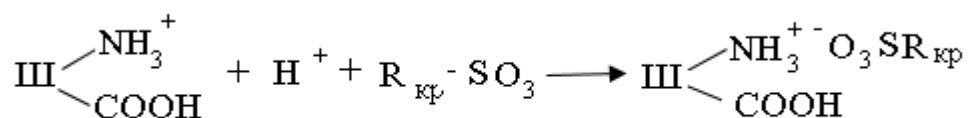
Таким образом, на процесс крашения волокнистых материалов прямыми красителями влияет концентрация красителя и нейтрального электролита, модуль ванны, температура, рН среды и присутствие гидрофильных органических растворителей и текстильно-вспомогательных веществ. При управлении красильным процессом следует учитывать, что все эти факторы оказывают различное и, даже противоположное влияние, в зависимости от выбранных объектов и технологии крашения. Например, при непрерывном крашении в условиях, когда контакт красителя с волокном составляет 5-60 с, температура процесса должна поддерживаться на максимальном уровне. Напротив, в режиме периодического крашения температура не должна достигать 100°C из-за возможности десорбции красителя, удерживаемого на волокне относительно слабыми связями физической природы. По этой причине прямые красители целесообразно использовать при крашении целлюлозных материалов в светлые тона, так как темные окраски имеют пониженную прочность и требуют дополнительной операции их упрочнения с помощью специальных катионных препаратов (ДЦУ, ДЦМ, «Устойчивый-2» и др.) или солей металлов, имеющих свободную d-орбиталь (Cu, Cr, Al, Ni и др.) При этом образуются сложные комплексные соединения, повышающие устойчивость окрасок к мокрым обработкам и свету, но несколько ухудшающие чистоту цвета. Один из возможных вариантов повышения прочности окрасок заключается в замене атомов натрия в сульфогруппах молекул прямых красителей указанными металлами с образованием трудно растворимых в воде соединений.

Крашение целлюлозных материалов прямыми красителями проводится в слабощелочной среде (рН=8-10), обеспечивающей необходимую степень набухания волокон и растворимости красителей. Снижение модуля ванны

положительно влияет на процесс крашения, повышая показатели ресурсосбережения и экологической безопасности.

Электролиты следует использовать в оптимальных концентрациях с решением компромиссной задачи обеспечения хорошей выбираемости красителя и предотвращения его агрегации в растворе. Гидрофильные органические растворители целесообразно применять в непрерывных технологиях крашения, в периодических процессах рекомендуется использование выравнителей окрасок.

Прямые красители используются для окрашивания материалов из натурального шелка, так как образуют более устойчивые окраски по сравнению с кислотными. Процесс крашения проводится из слабощелочных, нейтральных или слабокислых ванн в зависимости от тона окраски (светлая, средняя, темная) со следующей схемой закрепления красителя гетерополярными (ионными) связями



Для крашения шерстяных и полиамидных материалов прямые красители применяются значительно реже.

3.7. Теоретические основы крашения волокнистых материалов активными красителями

Для процесса крашения активными красителями, независимо от типа волокна и строения красителя, выбранной технологии и оборудования общим признаком является гетерогенность процесса фиксации, которая выражается в том, что краситель, первоначально находящийся во внешней фазе, переходит в фазу волокна, где происходит его химическая реакция с функциональными группами субстрата с формированием прочной ковалентной связи. Скорость этой химической реакции выражается следующим образом

$$dc/dt = D d^2c/dx^2 - Kc^n \quad (3.75)$$

где c – концентрация красителя в фазе волокна; K – константа скорости реакции; t – продолжительность крашения; x – расстояние массопереноса красителя; n – порядок реакции

Гетерогенная реакция красителя с волокном протекает в трех областях: диффузионной, кинетической и переходной. В диффузионной области ход реакции и скорость фиксации красителя определяются скоростью его доставки к активным центрам волокна. В данном случае уравнение (3.75) имеет вид, соответствующий 2-ому закону Фика

$$dc/dt = Dd^2c/dx^2 \quad (3.76)$$

В кинетической области гетерогенная химическая реакция характеризуется более низкой скоростью истинной химической реакции между красителем и волокном

$$dc/dt = - Kc^n \quad (3.77)$$

для реакции 1-го порядка

$$dc/dt = - Kc \quad (3.78)$$

(n=1)

В переходной области скорость фиксации в равной мере зависит от скоростей диффузии и истинной химической реакции.

В целом, скорость и полнота фиксации красителя зависят от следующих физико-химических явлений: 1) диффузия красителя вглубь волокна (массоперенос красителя); 2) сорбция красителя на активных центрах волокна посредством связей физической природы; 3) протекание истинной химической реакции в системе «краситель-волокно»; 4) химическая реакция красителя с водой (гидролиз красителя). Доля обеспечения наиболее полной фиксации активного красителя необходимо ускорение процессов 1-3 и замедление процесса 4.

Периодическое крашение активными красителями состоит из двух стадий:

1. Массоперенос красителя из раствора и его равномерное распределение в волокне (стадия аналогична крашению другими классами красителей);
2. Реакция красителя с активным центром волокна с нарушением динамического равновесия, достигнутого на первой стадии крашения

Сорбция красителя на активных центрах волокна является обязательной стадией, предшествующей химическому взаимодействию красителя с волокном. За счет сорбции активного красителя за счет сил физической (на целлюлозном волокне) или ионной (на белковых волокнах) природы молекула активного красителя располагается в непосредственной близости и благоприятном стерическом положении по отношению к функциональным группам волокон, с которыми образуется ковалентная связь (рис. 3.17)

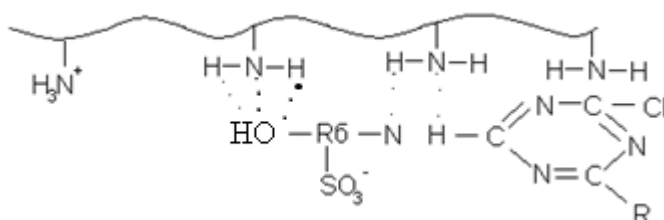
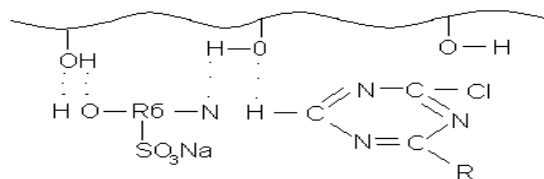


Рисунок 3.17. Схема сорбционных взаимодействий активного красителя с целлюлозным и белковым волокнами

Сорбционная способность активных красителей определяется их сродством (субстантивностью), от которого зависит степень истощения красильной ванны при периодическом крашении волокнистых материалов. По сравнению с другими классами красителей сродство активных красителей к целлюлозному волокну невелико, поэтому удастся добиться его равномерного распределения в волокнистом субстрате в процессах колорирования текстильных материалов.

Величина сродства активных красителей рассчитывается по уравнению

$$-\Delta\mu^0 = RT \ln \left(\frac{\theta_{кр}}{1 - \theta_{кр}} \right)_g - RT \ln [Kp]_{p\infty} \quad (3.79)$$

или

$$-\Delta\mu^0 = RT \ln \frac{[Kp]_g}{S_g - [Kp]_g} - RT \ln [Kp]_p \quad \text{механизм Лэнгмюра} \quad (3.80)$$

Крашение целлюлозных материалов активными красителями может происходить по механизму диффузной или мономолекулярной адсорбции.

В зависимости от строения хромофорной системы активных красителей их сродство к целлюлозным волокнам составляет, кДж/моль: для винилсульфоновых – 4.2-6.3; для галоидтриазиновых – от 8.7 до 16.7

Химическая реакция активного красителя с волокном с образованием ковалентной связи протекает по механизмам нуклеофильного присоединения или замещения. В качестве нуклеофильных агентов выступают функциональные группы волокна, имеющие атом с неподеленной парой электронов (-OH; -NH₂; -NHR; -SH и др.). Нуклеофильные свойства гидроксильных групп усиливаются в щелочной среде: [целл-OH + OH⁻ → целл-O⁻ + H₂O.] Одновременно увеличивается скорость реакции активного красителя с целлюлозным волокном

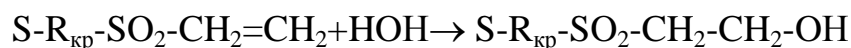
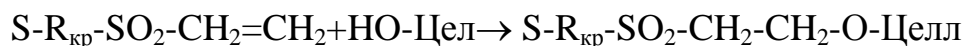
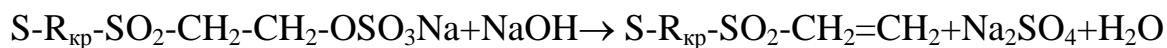
$$\frac{\partial c_a}{\partial t} = V_{\phi} = K_{\phi} [R_{\text{кр}}-X]_{\text{целл}} [\text{Целл}^-] \quad (3.81)$$

Аминогруппы кератина шерсти и фиброина шелка могут участвовать в реакции с красителем только в непротонированной форме (щелочные, нейтральные или слабокислые среды). В сильно кислой среде они теряют свои нуклеофильные свойства при присоединении протона по неподеленным парам электронов атомов азота.

Как отмечено выше, в зависимости от вида групп, реагирующих с волокном, активные красители подразделяются на: вступающие в реакцию по механизму нуклеофильного замещения и нуклеофильного присоединения. К первой группе относятся моно- и дихлортриазиновые, пиримидиновые, оксахинолиновые и некоторые другие красители, выпускаемые под названием в России (активные, активные Х) и в других странах (проционы, цибакроны, реактоны, дримарены и др.). Ко второй группе относятся активные красители с винилсульфоновой группировкой:

- SO₂-NH-CH₂-CH₂OSO₃H – «левафиксы»;
- SO₂-CH₂CH₂OSO₃H – «ремазолы»;
- SO₂-CH₂-CH₂-N-CH₂-OSO₃H – «хосталаны»
-

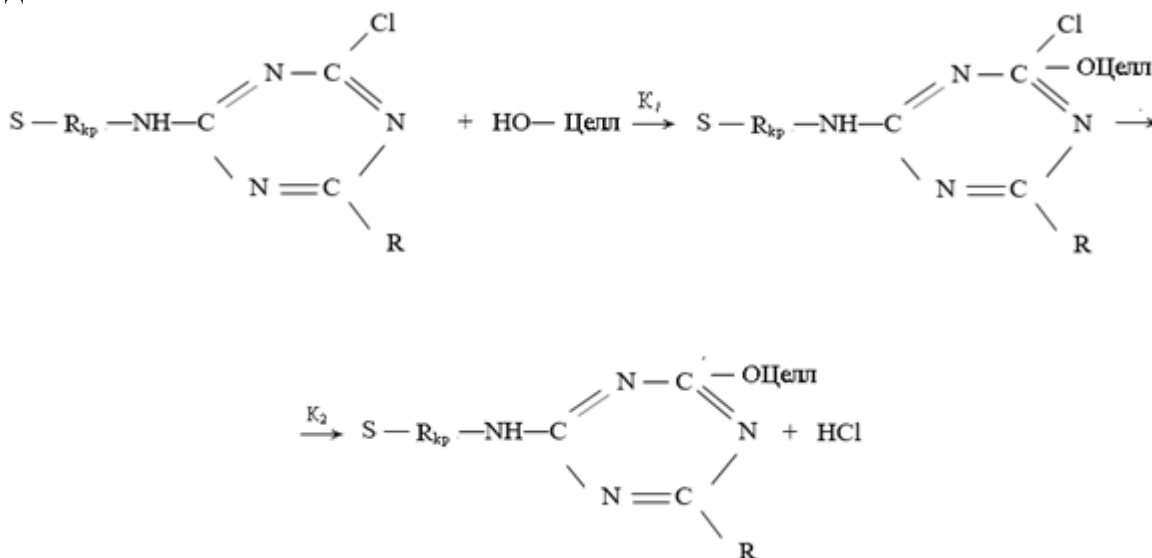
На примере взаимодействия винилсульфоновых красителей с целлюлозой и водой можно проиллюстрировать ход реакции нуклеофильного присоединения



Винилсульфоновые красители выпускаются в пассивной (скрытой) форме. В процессе их применения первоначально, под действием щелочи, краситель переходит в активную форму и затем вступает в реакцию нуклеофильного присоединения (SN₂) с волокном или водой. Реакционная

способность красителя зависит от его концентрации, pH и температуры крашения.

Для активных красителей с галоидгетероциклическими структурами реакция нуклеофильного замещения (SN_1) идет с образованием промежуточных соединений



Образование ковалентной связи активных красителей с волокном может быть доказано следующими методами:

1. Снижением растворимости волокна, окрашенного дихлортриазиновым красителем;
2. Образованием окраски другого цвета при восстановлении азогруппы с ее последующим диазотированием и сочетанием с азосоставляющей;
3. Наличием в ИК-спектрах характеристических полос поглощения, идентифицирующих присутствие эфирных $[-\text{C}-\text{O}-\text{C}-]$ связей;
4. Гидролизом глюкозидных связей целлюлозы с последующим хроматографированием

Гидролиз активных красителей. Процессы колорирования текстильных материалов осуществляются, преимущественно, в водной среде, поэтому параллельно с основной реакцией активного красителя с волокнистым материалом идет реакция его гидролиза, скорость которого выражается уравнением

$$V_{\text{г}} = dc_{\text{г}}/dt = K_{\text{у}} [\text{R}_{\text{кр}}\text{X}]_{\text{вф}} [\text{OH}^-] \quad (3.82)$$

где X – активная группа красителя; $[\text{R}_{\text{кр}}\text{X}]_{\text{вф}}$ – активная форма красителя в водной фазе; $c_{\text{г}}$ – концентрация гидролизованной формы красителя; $K_{\text{г}}$ – константа скорости гидролиза

При постоянной концентрации анионов $[\text{OH}^-]$ в растворе

$$V_r = K_r [R_{kr}^-]; \quad (3.83)$$

$$K_r = 0.693/t_{1/2} \quad (3.84)$$

Константа гидролиза увеличивается пропорционально концентрации анионов гидроксила при повышении pH среды

$$V_\phi = K_\phi [\text{целл-O}^-] [Kp-X]_{\text{ц}} \quad (3.85)$$

$$V_\phi / V_r = 4080 \quad (3.86)$$

где V_ϕ и V_r – соответственно, скорости фиксации и гидролиза активного красителя

В практических условиях скорость реакции активного красителя с целлюлозным волокном намного выше, чем скорость его гидролиза (гидролизует, в среднем, 20-30% красителя). Это объясняется более высокой константой скорости взаимодействия красителя с волокном, повышенной кислотностью ионизированной гидроксильной группы целлюлозы с высоким сродством к красителю, стерическими факторами, затрудняющими гидролиз красителя.

Интенсификация процесса фиксации активных красителей в диффузионной области достигается ускорением доставки молекул красителя к активным центрам волокна за счет снижения его сродства, диспергирования во внешней фазе и набухания волокна, что, в целом, способствует повышению скорости массопереноса красителя. При этом роль температуры процесса менее значима. При протекании процесса фиксации красителя в кинетической области для его ускорения целесообразно повышение температуры и реакционной способности активных групп волокна, а также применение специальных катализаторов.

Исследованиями проф. Г.Е.Кричевского с сотрудниками показано, что в реальных процессах крашения и печатания фиксация активных красителей происходит в диффузионной и переходной областях с повышенным значением явлений массопереноса.

В последние годы высокая степень ковалентной фиксации активных красителей (до 95-98%) достигается, благодаря использованию нового поколения би- и полифункциональных активных красителей, сочетающих в своей хромофорной системе одновременно несколько типов реакционных групп. Такие красители практически не подвергаются гидролизу и обеспечивают образование ярких и устойчивых окрасок при высокой степени полезного использования красящего вещества с его минимальным поступлением в производственные сточные воды.

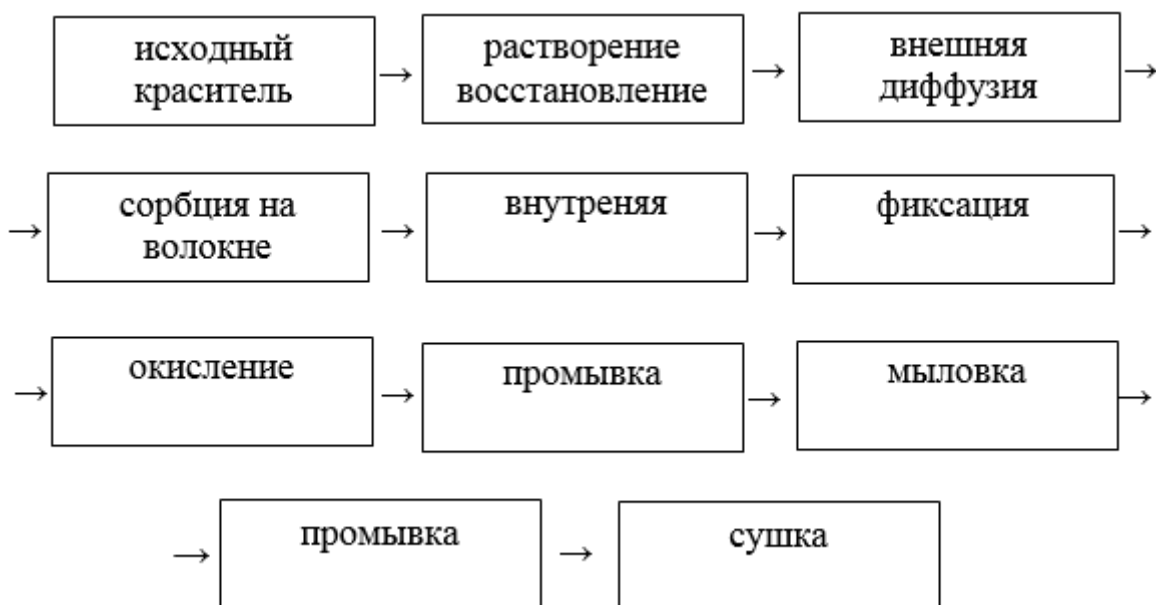
К основным проблемам применения активных красителей относятся необходимость наличия щелочной среды для их ковалентной фиксации и протекание гидролиза с переводом красителя в инактивированную форму, а также сложность удаления гидролизованного красителя, требующего

проведения многократной интенсивной промывки окрашенного или напечатанного текстильного материала.

3.8. Теоретические основы крашения целлюлозных волокнистых материалов кубовыми красителями

Кубовые красители образуют на текстильных материалах из целлюлозных волокон яркие, особо прочные окраски, устойчивые к физико-химическим воздействиям. По технологическим способам применения кубовые красители подразделяются: для холодного (25-40°C), теплого (40-45°C), горячего (до 60°C) и специального (>60°C) крашения.

Процесс колорирования кубовыми красителями является сложным и многостадийным, включающим следующие операции, последовательность которых изменяется в зависимости от выбранного способа крашения



Специфической операцией в применении нерастворимых кубовых красителей является их восстановление в щелочной среде с получением растворимых в воде натриевых солей лейкосоединений кубовых красителей по обратимой окислительно-восстановительной реакции, направление и степень превращения которой могут быть оценены величиной электрохимического потенциала (E)

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[OK]}{[BOC]} + \frac{RT}{F} \ln [H^+] \quad (3.87)$$

где n – число электронов, участвующих в окислительно-восстановительной реакции; F – число Фарадея; $[OK]$ и $[BOC]$ – концентрации окисленной и восстановленной форм кубового красителя; E_0 – стандартный электрохимический потенциал (при $[OK]=[BOC]$ и $[H^+] = 1$).

Определение значения E и E_0 производится в среде органического растворителя с титрованием полностью восстановленного кубового красителя окислителем ($K[Fe(CN)_6]$ феррогексоцианидом калия). $E_{лп}$ – лейкопотенциал: характеризует способность кубовых красителей к восстановлению в лейкоформу, чем выше значение $E_{лп}$, тем труднее восстанавливается кубовый краситель.

На рис. 3.18 показана кривая титрования восстановленного кубового красителя окислителем

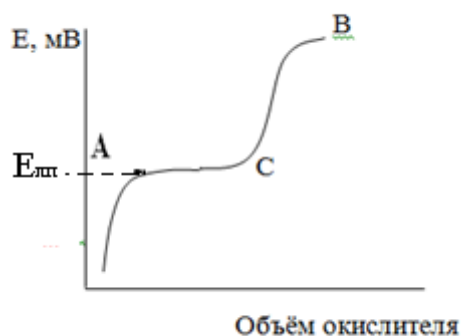


Рисунок 3.18 Кривая окислительного титрования восстановленной формы кубового красителя

Анализ кривой титрования показывает:

- 1) До точки А – оттитровывание избытка восстановителя;
- 2) Участок А-С – оттитровывание лейкосоединения кубового красителя (выпадение кубового красителя в осадок);
- 3) Участок С-В – потенциал избыточного количества окислителя

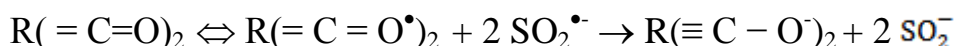
В практике применения кубовых красителей наиболее распространены следующие восстановители: дитионит натрия $[Na_2S_2O_4]$; ронгалит (формальдегидсульфоксилат натрия) $[NaHSO_2 \cdot CH_2O \cdot 2H_2O]$; диоксид тиомочевины $[C(NH_2)SO_2]$. Соотношение значения восстановительного потенциала кубовых красителей может использоваться для сравнительной оценки их способности к восстановлению. Условием для восстановления кубового красителя является превышающая величина восстановительного потенциала восстановителя по сравнению с лейкопотенциалом самого красителя.

В табл. 3.6 приведены значения восстановительных потенциалов и лейкопотенциалов некоторых кубовых красителей

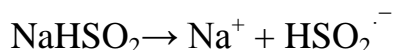
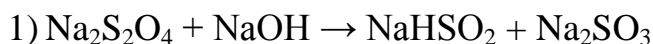
Таблица 3.6 Восстановительные и лейкопотенциалы восстановителей и кубовых красителей

Восстановители	Восстановительный потенциал, мВ		Кубовый краситель	Е _{лп} , мВ
	20 ⁰	80 ⁰	Золотисто-желтый ЖХ	738
Сульфид натрия	455	700	Тиоиндиго розовый	685
Глюкоза	245	700	Синий О	843
Дитионит натрия	800	1080	Кубовый ярко-зеленый	926
Ронгалит	380	680	Броминдиго	750
Диоксид тиомочевины	1090	1180	Темно-синий	944
			Индиго	680

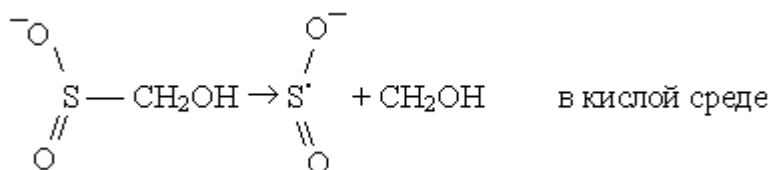
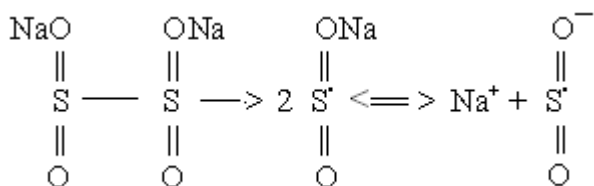
Традиционно существовала точка зрения о том, что восстановление кубового пигмента происходит под действием атомарного водорода, который выделяется при разложении восстановителя. В настоящее время механизм восстановления рассматривается как ионно-радикальный, в котором активной частицей служит ион-радикал $\text{SO}_2^{\bullet-}$. Данная частица атакует бирадикал кубового красителя, который стабилен в щелочной среде



Можно считать, что восстановление кубовых красителей является реакцией рекомбинации радикалов красителя и ион-радикалов $-\text{SO}_2^{\bullet-}$, который образуется следующим образом:

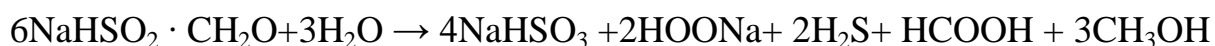


или



Наиболее распространенным восстановителем кубовых красителей является ронгалит, который в зависимости от температуры разлагается по следующим схемам (по Г.И.Кунину):

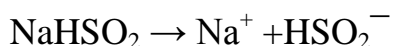
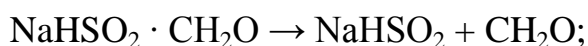
при температуре до 80⁰С,



при температуре выше 80⁰С

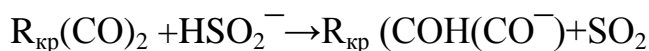


при температуре выше 110⁰С

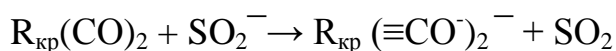
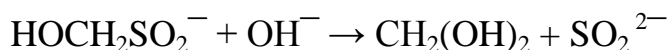


Существует другая точка зрения, что:

1) в слабощелочной среде восстановление может протекать под действием HSO_2^- - иона



2) в сильнощелочной среде



растворимая форма красителя $\text{R}_{\text{кр}}(\equiv\text{CO}^-)_2$ диффундирует и окрашивает волокно.

В процессе восстановления кубовых красителей берется избыток восстановителя (в 1.5-2 раза) для связывания кислорода воздуха и диоксида углерода. Гидроксид натрия также используется в 3-8-кратном избытке с целью предотвращения гидролиза натриевой соли лейкосоединения кубового красителя, так как при ее гидролизе на поверхности ткани образуется осадок лейкокислоты, снижающей показатели устойчивости окрасок к трению.

Для ускорения реакции восстановления используются различные катализаторы: комплексные соединения диоксима кобальта, цианокомплексы тяжелых металлов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3+}$, производные антрахинона (2,6 и 2,7 – диоксиантрахиноны, 1,2 – диоксиантрахинон и др.).

Важным технологическим параметром при крашении кубовыми красителями является значение рН среды, поскольку, в зависимости от этого значения лейкосоединение кубового красителя может находиться в разных формах, каждая из которых индивидуально проявляет себя по отношению к идентичному волокнистому материалу. В зависимости от количества гидроксида натрия возможно образование кислых и средних солей кубовых кислот, которые достаточно легко подвергаются гидролизу как соли слабой

кислоты и сильного основания. Таким образом, кислотно-основные свойства кубовых красителей имеют не меньшее значение, чем окислительно-восстановительные.

Целлюлозные материалы сорбируют, преимущественно, динатриевые соли лейкосоединений кубовых красителей, образующиеся в сильно щелочной среде и легко подвергаемые гидролизу. Поэтому красильные растворы должны содержать избыток гидроксида натрия, который дополнительно способствует дезагрегации кубового красителя. В основе сорбции кубового красителя волокнистым субстратом лежит межмолекулярное взаимодействие за счет полярных и неполярных сил ван-дер-ваальса и водородных связей. Вследствие процессов гидратации, в межмолекулярных взаимодействиях участвуют гидратированные анионные группы лейкосоединения кубового красителя по механизму ион-дипольного обмена. Этим объясняется повышение сродства красителя к волокну с увеличением длины цепи сопряжения взаимодействующих объектов. Аналогичное влияние оказывает наличие в структуре красителя атомов галогенов, инициирующих образование Н-связей. На стадии адсорбции кубовых красителей поверхностью волокнистого субстрата реализуются, главным образом, гидрофобные взаимодействия и удерживание красителя за счет ван-дер-ваальсовских сил.

Процесс крашения кубовыми красителями осуществляется по механизму диффузной адсорбции с образованием полимолекулярного слоя. В данном случае величину сродства красителя можно определить по формуле

$$-\Delta\mu^0 = RT \ln \frac{[Na^+]_b^z \cdot [Kp^z]_b}{V_{\text{эф}}^{\text{эф}} \cdot [Na^+]_p^z \cdot [Kp^z]_p} \quad (3.88)$$

Сродство натриевых солей лейкосоединений кубовых красителей к целлюлозному волокну несколько ниже, чем у прямых красителей (8.2-24.4 и 10.5-42 кДж/моль, соответственно), но близость этих значений свидетельствует о том, что межмолекулярные взаимодействия красителя с волокном в обоих случаях обусловлены силами одной и той же природы.

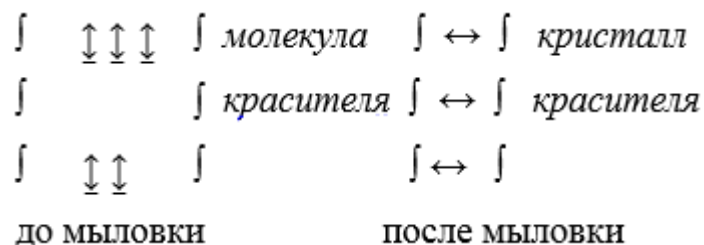
Лейкокислоты кубовых красителей имеют более низкое сродство к целлюлозе по сравнению с их натриевыми солями (9-14 кДж/моль). Кубовые красители хиноидного строения не проявляют сродства к целлюлозным волокнам.

Вследствие большого содержания электролитов (NaOH, NaCl, Na₂S₂O₄), которое в 4-5 раз выше, чем при крашении прямыми красителями, лейкосоединения кубовых красителей сорбируются волокнистым субстратом практически мгновенно, что приводит к кольцевому прокрасу, неравномерной окраски и высокой степени истощения красильной ванны. При этом, из-за больших размеров молекул кубовых красителей (особенно полициклокетонных – 40-50 · 10⁻¹⁰ м) их скорость диффузии находится на

низком уровне и служит причиной не глубокого проникновения во внутренний объем волокна. По указанным причинам, для лейкокислотного способа крашения рекомендуются кубовые красители с хиноидной хромофорной системой, имеющие пониженное сродство диссоциированной лейкокислотной формы к целлюлозному волокну, требующих меньших концентраций электролитов и обеспечивающих в процессе сорбции равномерное распределение красящего вещества на волокнистом материале.

Операции фиксации и мыловки при крашении кубовыми красителями. В соответствии с технологической схемой кубового крашения после диффузии натриевых солей лейкосоединений кубовых красителей вглубь волокна производится окисление этой временно растворимой формы красителя. В качестве окислителей используются: кислород воздуха растворенный в холодной воде, смесь бихромата калия ($K_2Cr_2O_7$) и уксусной кислоты (CH_3COOH), пероксид водорода (H_2O_2). Установлено, что окисление натриевых солей лейкосоединений кубовых красителей происходит через стадию образования свободных радикалов.

После окисления проводится специфический процесс мыловки окрашенного материала с целью улучшения колористических и прочностных показателей полученных окрасок. В соответствии с *кристаллизационной теорией*, в процессе мыловки происходит физическая конденсация или кристаллизация кубового красителя, которая сопровождается уменьшением степени дисперсности его коллоидных частиц. Кристаллы красителя располагаются вдоль оси волокна и при отражении света изменяется оттенок окраски, повышается ее чистота и яркость.



Согласно *молекулярной теории* изменение цветового оттенка окраски обусловлено существованием различных, в том числе гидратированных, молекулярных форм кубовых красителей. На основании изучения превращений кубовых красителей в процессе мыловки с использованием методов оптической и электронной микроскопии, рентгенографии и спектрофотометрии установлено (Л.М.Голомб), что изменение оттенка цвета, его стабилизация и улучшение колористических характеристик является результатом следующих физических явлений:

- увеличение размеров окисленной формы кубового красителя (кристаллизация);
- изменение кристаллической структуры красителя;

- изменение соотношения цис- и транс конформаций в структуре тиюиндигоидных красителей

Применение кубовых красителей в процессах крашения и печатания текстильных материалов позволяет формировать окраски особой прочности с улучшенными колористическими показателями. Для определенного ассортимента текстильных изделий они остаются незаменимыми, несмотря на сложность различных технологических способов колорирования.

3.9. Теоретические основы крашения дисперсными, катионными и кислотными красителями

Дисперсные красители. По химическому строению дисперсные красители имеют, главным образом, азо- и антрахиноновые хромофорные системы, содержащие сильно полярные ауксохромные группы ($-\text{NO}_2$; $-\text{OH}$; $-\text{NH}_2$; NHR ; $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$; $-\text{C}_2\text{H}_5$ и др.) и обладают низкой растворимостью в воде (0.1-150 мг/л при 60°C).

Дисперсные красители рекомендуются для колорирования трудно окрашиваемых синтетических материалов, в частности, по причине малого размера молекул (молекулярная масса 200-400 а.е.м), способных проникать в свободный объем кристаллического и гидрофобного волокнообразующего полимера. Сложность получения интенсивных окрасок темных тонов предопределяет специальные способы крашения дисперсными красителями с применением высоких температур (термозольные способы), химических интенсификаторов, органических и азеотропных сред, а также среды сверхкритического диоксида углерода. Технология крашения, преимущественно, периодическая, реализуемая на джиггерах, красильно-роликовых и эжекторных машинах. Текстильный материал может окрашиваться в виде волокна, жгута, пряжи, нитей, тканей и трикотажных полотен.

При приготовлении красильной ванны, до введения в нее текстильного материала, в суспензии дисперсного красителя в водной среде устанавливается равновесие между мономолекулярной и агрегированной (вплоть до крупных твердых частиц, получивших название «придонной фракции») формами красящего вещества. После введения текстильного материала в полидисперсную суспензию красителя при температуре выше температуры стеклования окрашиваемого волокна, происходит адсорбция и диффузия мономолекулярной фракции, имеющей сродство к волокнистому с последующей диффузией в свободный объем волокнообразующего полимера. При этом нарушается равновесие между указанными фракциями красителя и начинается постепенное диспергирование придонной фракции, которая может полностью исчезнуть по мере истощения красильной ванны.

По окончании процесса крашения температура снижается до уровня ниже температуры стеклования волокна и краситель остается в его структуре в иммобилизованном состоянии. Прочность такого закрепления красителя

невысока, поэтому устойчивость окрасок дисперсными красителями к мокрым обработкам (стирке) при 40-60°C на ацетатных, триацетатных и полиамидных материалах, как правило, не превышает 3-4 баллов. Более высокую устойчивость имеют окраски на материалах из полиэфирных и полиакрилонитрильных волокон.

Изотермы сорбции дисперсных красителей на ацетатных и синтетических волокнах имеют линейный характер и механизм крашения в этом случае подчиняется теории «твердого раствора», согласно которому малорастворимые полярные молекулы красителя образуют в полярном волокнообразующем полимере «твердый раствор», а распределение красителя между водной дисперсией и волокном соответствует линейной изотерме Генри-Нэрнста (рис. 3.19)

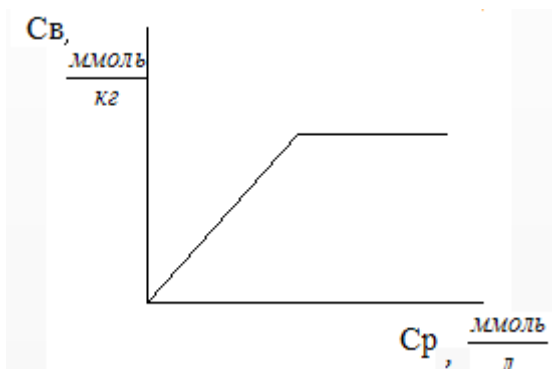


Рисунок 3.19 Линейная изотерма сорбции дисперсного красителя гидрофобным волокном

Горизонтальный участок изотермы соответствует насыщению «твердого раствора». Вместе с тем, в настоящее время имеется подтверждение возможности фиксации дисперсных красителей по адсорбционному механизму за счет межмолекулярных сил на активных центрах волокна. Подобными центрами могут служить такие функциональные группы волокон, как ацетильные (-OCOCH₃), эфирные (-COOC-), амидные (-CONH-), а со стороны красителя – группы -OH; -NH₂; -NHR, способные к реализации ван-дер-ваальсовских и гидрофобных взаимодействий.

Сродство дисперсных красителей к гидрофобным волокнам рассчитывается по уравнению

$$-\Delta\mu^0 = RT \ln \frac{[C_{кр}]_b}{V_{св}} - RT \ln [C_{кр}]_p \quad (3.89)$$

где $[C_{кр}]_p$ – концентрация растворимой части красителя в растворе; $V_{св}$ – свободный объем волокна (изменяется с изменением вида волокна и температуры)

Крашение полиэфирных волокон с гидрофобными свойствами и высокой температурой стеклования осуществляется в присутствии интенсификаторов (полярных органических веществ), которые первоначально разрыхляют

плотную структуру волокна и снижают его температуру стеклования. Недостатками применения химических интенсификаторов данного типа (о- и п-фенилфенолы, дифенил, салициловая кислота, изопропанол, алкиленкарбонаты, эфиры сульфоланола и др.) являются их токсичность, снижение светостойкости окрасок, в ряде случаев, взрыво- и пожароопасность.

Известны технологии крашения дисперсными красителями в среде органических растворителей, которые характеризуются замкнутым циклом, отсутствием сточных вод и необходимостью рекуперации растворителей. Наибольшее распространение получили хлорированные углеводороды: перхлорэтилен $[\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2]$, температура кипения 121°C и трихлорэтилен $[\text{ClHC}-\text{CCl}_2]$, температура кипения 87°C , которые низкотоксичны, доступны, недороги и используются на предприятиях бытового обслуживания. Данные растворители способны снизить температуру стеклования синтетических волокон на $40-50^\circ\text{C}$ и хорошо растворяют дисперсные красители, что оказывает положительное влияние на результаты процесса крашения. Вместе с тем, значительное повышение растворимости красителей в среде органических растворителей (в 100 раз выше, чем в водном растворе) снижает степень полезного использования красящего вещества и, в целом, экономические показатели краильного процесса.

Решение данной проблемы возможно при переходе к низкомодульным водным процессам крашения при модуле 5-7, что дает возможность повысить истощение ванны до 95%.

Заслуживает внимания оригинальная технология (научная школа проф. Б.Н.Мельникова) фиксации красителя в парах азеотропных систем, содержащих органический растворитель (10-40%) и воду с постоянной температурой кипения при $95-100^\circ\text{C}$. Данная технология представляет повышенный интерес для колорирования распространенных тканей из смеси полиэфирных и целлюлозных волокон.

Следует отметить, что технологии крашения в среде органических растворителей и парах азеотропных смесей имеет ряд недостатков, связанных с необходимостью использования герметичного оборудования, токсичных, летучих и пожароопасных органических веществ.

Термические способы крашения термопластичных материалов дисперсными красителями основаны на их способности к сублимации при температурах выше $130-140^\circ\text{C}$ с образованием паров красителя в мономолекулярном состоянии. Высокая кинетическая энергия молекул дисперсного красителя в газовой фазе обеспечивает эффективную диффузию ($D = 10^{-1} - 10 \text{ см}^2/\text{с}$) в волокнистый субстрат. Интенсификации процесса крашения в данном случае способствует переход термопластичного полимерного материала в высокоэластическое состояние с увеличением свободного доступного объема в структуре волокон, а также наличие в краильно-пропиточном растворе мочевины, в расплаве которой осуществляется массоперенос красителя.

Катионные красители. В процессе сорбции катионных красителей большое значение имеют электрохимические свойства поверхности окрашиваемых волокон. Полиакрилонитрильное волокно имеет высокий отрицательный поверхностный заряд (величина ζ – потенциала составляет -44 мВ) Вследствие этого, хромофорные катионы красителя быстро сорбируются на субстрате с образованием высококонцентрированного поверхностного слоя со значительным концентрационным градиентом. Однако, по причине высокого сродства красителя к волокну (50 кДж/моль) и плотной упаковки макромолекул полимера, проникновение и распределение красителя во внутреннем объеме волокнообразующего полимера сильно замедленно, что является причиной образования неравномерных окрасок.

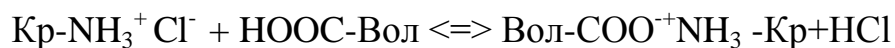
Скорость диффузии катионного красителя в волокно в интервале температур 75-95°C возрастает линейно в соответствии с уравнением Вильямс-Лендела-Ферри (ВЛФ)

$$\lg\left(\frac{D_T}{D_{T_c}}\right) = -A \frac{(\Delta T)}{(B + \Delta T)} \quad (3.90)$$

где $\Delta T = T - T_c$ – разность между температурой крашения и температурой стеклования волокна; D_T и D_{T_c} – коэффициенты диффузии при температурах T и T_c ; A и B – постоянные

Для рассматриваемого процесса энергия активации диффузии составляет 290 кДж/моль и это означает, что подъем температуры выше температуры стеклования волокна на каждый градус увеличивает скорость крашения на 30%. Такая выраженная и существенная зависимость требует строгого контроля температурного режима крашения, так как в противном случае сложно воспроизвести его результаты.

Сорбция катионных красителей на полиакрилонитрильном волокне протекает по мономолекулярному механизму, причем каждая карбоксильная группа волокнистого сополимера (акрилонитрил+метилметакрилат+итаконная кислота) фиксирует одну молекулу (ион) красителя с образованием ионной связи (нейтрализация волокна)



При высокой концентрации красящего вещества в ванне и нечеткой выраженности его заряда, происходит избыточное поглощение красителя относительно значения кислотного эквивалента с образованием не только гетерополярных, но и ван-дер-ваальсовских связей.

Сродство катионного красителя к полиакрилонитрильному волокну определяется по формуле

$$-\Delta\mu^o = RT \ln \left[\frac{\theta_{\text{кр}^+}}{1-\theta_{\text{кр}^-}} \right]_{\text{в}} \left[\frac{\theta_{\text{х}^-}}{1-\theta_{\text{х}^+}} \right]_{\text{в}} - RT \ln [R_{\text{кр}^+} X^-]_{\text{р}} \quad (3.91)$$

где $\Theta_{кр}^{+}$ и Θ_x – доли активных групп волокна, занятых катионом красителя и противоионом

С целью обеспечения ровноты окрасок при крашении полиакрилонитрильных волокнистых материалов катионными красителями необходимо регулирование температуры процесса и снижение скорости сорбции красителя, что достигается введением в красильную ванну уксусной кислоты, электролитов и выравнивателей различного типа. Механизм действия данных веществ следующий:

- нейтральный электролит (хлорид и сульфат натрия) и уксусная кислоты замедляют сорбцию красителя за счет нейтрализации отрицательного заряда поверхности волокна катионами натрия или блокированием заряда катиона красителя ацетат-анионами;

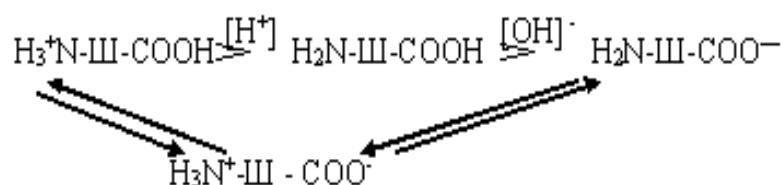
- катиноактивные ПАВ замедляют сорбцию красителя посредством нейтрализации анионных групп волокна, но вытесняются ионами красителя, имеющими более высокое сродство к волокну в процессе фиксации;

- аниноактивные ПАВ замедляют сорбцию красителя, образуя с его хромофорными катионами электронеутральные комплексы, которые разрушаются при повышении температуры;

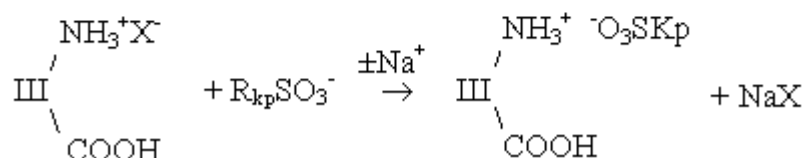
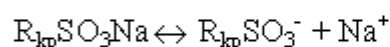
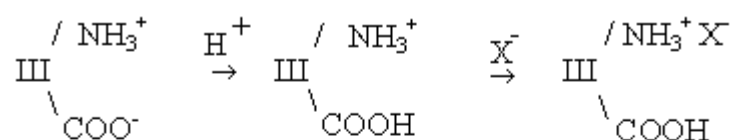
- ровнота окрасок катионными красителями повышается за счет медленного ступенчатого подъема температуры крашения. Например, в условиях периодического крашения подъем температуры от 50 до 85°C происходит со скоростью 1°C в минуту и далее – до температуры кипения со скоростью 1°C за 5 минут .

В производственных условиях наиболее часто окрашивается обычная и объемная пряжа из полиакрилонитрильных волокон («нитрон»), в том числе, с использованием химических интенсификаторов с достижением хороших результатов при применении алкиленкарбонатов (этилен- и пропиленкарбонаты).

Кислотные красители. Механизм крашения кислотными красителями установлен акад. А.Е.Порай-Кошицем и Эледом. Как известно, амфотерные белковые волокна, в зависимости от рН среды, могут иметь различные заряды



Крашение кислотными красителями протекает в кислой среде по схеме



На начальной стадии крашения анионы кислоты меньшего размера быстрее диффундируют в волокно, но затем вытесняются анионами красителя, имеющими более высокое сродство к волокну. Помимо сульфоанионов красителя, образующих ионные связи, в хромофорной системе имеется ряд групп, способных формировать межмолекулярные связи физического характера. Процесс крашения белковых и полиамидных волокон кислотными красителями протекает по механизму мономолекулярной адсорбции ионов красителя и противоионов на активных центрах субстрата. Сродство красителя определяется по уравнению

$$-\Delta\mu^0 = RT \ln \left[\frac{\theta_{\text{кр}^+}}{1-\theta_{\text{кр}^-}} \right]_{\text{в}} \left[\frac{\theta_{\text{н}^-}}{1-\theta_{\text{н}^+}} \right]_{\text{в}} - RT \ln [\text{R}_{\text{кр}}]_{\text{р}}^{\text{z}^-} [\text{H}^+]_{\text{р}}^{\text{z}} \quad (3.92)$$

где Θ - доля активных центров волокна, занятых анионами красителя и катионами водорода [$\Theta = n/N$], где n – количество активных центров волокна, занятых красителем; N – общее количество активных центров волокна

Количество красителя в волокне при насыщении всех активных центров составляет (по А.Е.Порай-Кошицу), г-экв/кг: для шерстяного волокна – 0.8-0.9; для шелкового волокна – 0.2-0.3; для полиамидного волокна – 0.04-0.08.

Таким образом, процесс крашения может продолжаться до полного насыщения ионизированных аминогрупп волокна анионами кислотного красителя. В сильнокислой среде ($\text{pH} < 2$) сорбция красителя превышает предел насыщения волокна, вследствие дополнительной ионизации иминогрупп, но при этом резко снижается его механическая прочность и ухудшается ровнота окрасок. В слабокислой среде ($\text{pH}=3-6$) фиксация красителя осуществляется ионными и водородными связями, в щелочной – в основном, за счет сил физической природы.

Ионный механизм фиксации кислотных красителей на волокнах с полипептидными структурными элементами обуславливает следующие недостатки процесса крашения:

- способность ионной связи к гидролизу служит причиной недостаточной устойчивости окрасок к мокрым обработкам;

- быстрая сорбция кислотных красителей приводит к образованию неровной окраски, что особенно заметно на материалах из полиамидных волокон («эффект полосатости»), неоднородных по химической (содержание концевых NH_2 -групп) и физической (кристалличность, степень ориентации) структуре. Решение данной проблемы требует применения специальных выравнивателей окрасок и строгого соблюдения температурно-временного режима крашения с оптимальной скоростью поглощения красителя волокном. Введение в красильный раствор электролита также позволяет замедлить сорбционный процесс и дает возможность формирования более равномерной окраски.

3.10. Основы процессов интенсификации крашения волокнистых материалов

Физические методы интенсификации. Физические способы интенсификации процессов крашения изменяют состояние красителя и волокнистого субстрата в направлении, позволяющем снизить температуру и продолжительность технологического процесса, повысить степень полезного использования красящих веществ и качество колорирования текстильных материалов.

Высокочастотный прогрев (токи высокой и сверхвысокой частоты) в условиях периодического крашения материалов из натуральных и химических волокон и их смесей позволяет при применении ванн, не содержащих диспергатор и интенсификатор, при температуре 60-90°C получать насыщенные окраски, устойчивые к физико-химическим воздействиям. Эффект интенсификации обусловлен разрыхлением структуры волокна, повышением степени дисперсности и растворимости красителей под влиянием ВЧ и СВЧ-излучений.

В непрерывных технологиях крашения в присутствии гидротропных веществ (карбамида) высокочастотная обработка позволяет в течение короткого времени (до 2 мин) осуществить нагрев текстильного материала до температуры 160-180°C и, тем самым, интенсифицировать процесс, реализуемый на установленном оборудовании.

Действие электрического поля ускоряет диффузионный процесс и фиксацию красителя за счет быстрого электрофизического переноса частиц красящего вещества с улучшением ровноты сформированных окрасок.

На рис. 3.20 показана схема установки для интенсификации процесса крашения воздействием электрического поля

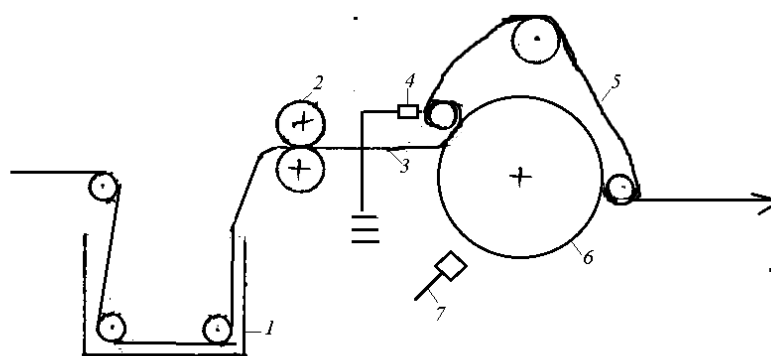


Рисунок 3.20 Схема интенсификации красильного процесса действием электрического поля

1 – красильная ванна; 2 – прижимные валы; 3 – ткань; 4 – блок, создающий электрическое поле на перфорированной ленте; 5, 6 – барабаны; 7 – блок подачи электрического тока барабану 6.

Действие магнитного поля существенно изменяет структуру водных систем, а устойчивость новых структурных образований зависит от температуры, скорости взаимного перемещения растворов, типа волокнистых материалов и параметров магнитных полей, а также продолжительности их существования. Возможны следующие варианты магнитного воздействия:

- на воду при приготовлении красильного раствора;
- на красильный раствор;
- совместное воздействие при пропитке текстильного материала раствором

Схема магнитной интенсификации процесса крашения показана на рис. 3.21

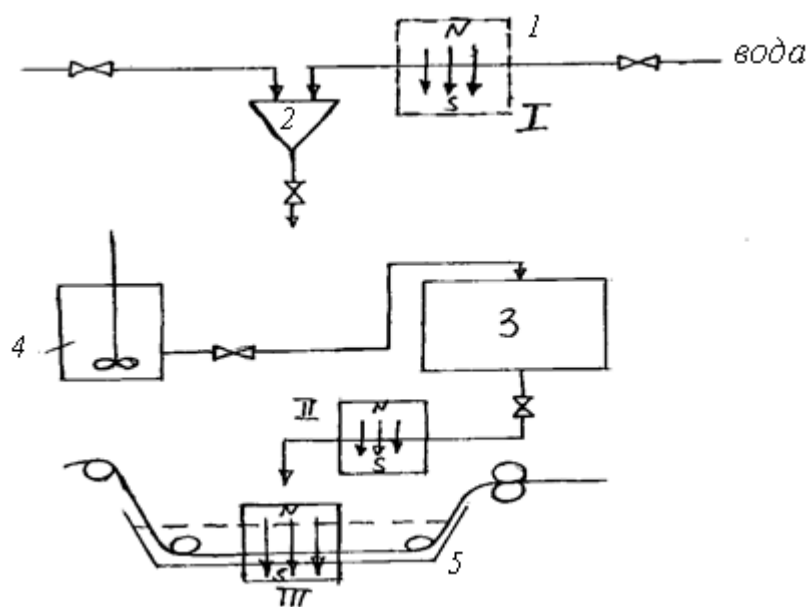


Рисунок 3.21 Схема магнитной активации красильного процесса
1-источник магнитного поля; 2-дозатор; 3-резервный бак; 4-смеситель; 5-пропиточно-отжимная машина.

Установлено, что максимальная интенсифицирующая способность магнитного воздействия соответствует третьему варианту активации, когда осуществляется одновременное влияние магнитного поля на красильный раствор и текстильный материал.

Обезвоздушивание и запаривание ткани перед ее пропиткой интенсифицирует красильно-отделочные процессы, особенно в случае окрашивания сурового материала. Обезвоздушивание проводится путем предварительной обработки ткани на вакуумно-пропиточно-отжимной машине МПВ-140 при скорости движения ткани 60 м/мин (рис. 3.22)

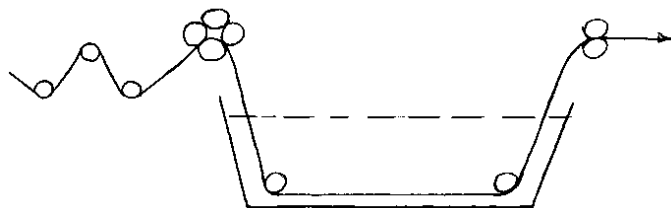


Рисунок 3.22 Схема вакуумно-пропиточно-отжимной машины

Способ «Термотекс» заключается в нагреве ткани перед процессом крашения с вытеснением из нее воздуха, что позволяет повысить скорость пропитки волокнистого материала красильным раствором. Техническая реализация данного способа осуществляется установкой перед пропиточной машиной (например, на агрегате ЛКС-140-2) сушильно-барабанной колонны или камеры УРТК.

Совмещение пропитки с запариванием применяется для интенсификации процесса крашения суровых хлопчатобумажных тканей сернистыми красителями на специальной плюсовке АПЗ-140, на которой операция пропитки совмещена с запариванием (рис. 3.23)

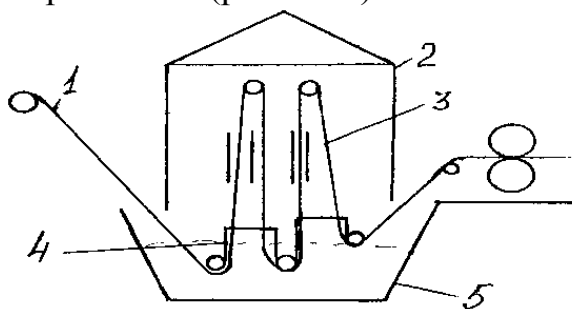


Рисунок 3.23 Пропиточно-запарная ванна плюсовки АПЗ-140..

1-ткань; 2-запарная камера; 3-труба для подачи пара;
4-гидрозатвор; 5-ванна

Данный метод физической интенсификации может быть реализован на агрегате ЛКС-140(180)-12, предназначенном для крашения суровых хлопчатобумажных тканей сернистыми красителями

Радиационные методы интенсификации основаны на воздействии β и γ – излучений и используются для обеспечения ковалентной фиксации ионогенных

и неионогенных (дисперсных) красителей. При реализации радиационного метода интенсификации процесса крашения равномерно пропитанная красильным раствором ткань подвергается радиационному облучению, которое приводит к образованию свободных радикалов, как в молекулах красителя, так и в структуре волокнообразующего полимера. В результате рекомбинации этих радикалов формируется прочная химическая связь между красителем и волокном.

Ультразвуковая обработка с частотой 105-106 Гц разрыхляет структуру волокон текстильного материала, что дает возможность вдвое повысить скорость внутренней диффузии красителя

Плазменная интенсификация широко используется для активации отделочных процессов. Основана на использовании высоко- и низкотемпературной плазмы, представляющей собой частично или полностью ионизированный газ с идентичной плотностью положительно и отрицательно заряженных частиц. Для перевода газов (кислород, воздух, гелий, аргон и др.) в плазмо-ионизированное состояние на них воздействуют высокой температурой (3000-7000°C) или пропускают ток при низком давлении. Плазма, образованная при низкой температуре (низкотемпературная плазма) является источником высокоэнергетических электронов, которые при взаимодействии с атомами и молекулами различных химических соединений генерируют активные (возбужденные) атомы, ионы и свободные радикалы. Температура электронов достигает 10000°C и они способны активировать красители, текстильно-вспомогательные вещества и текстильные материалы.

Действие низкотемпературной плазмы на природные и химические волокна подобно обработке УФ и γ -излучениями и направлено на модификацию их поверхности с повышением ее гидрофильных свойств. Плазмохимическая интенсификация увеличивает показатели капиллярности и гигроскопичности волокнистого материала, способствует ускорению сорбционно-диффузионных процессов, повышению степени фиксации красителей, оказывает облагораживающее влияние на текстильные, меховые и кожевенные материалы и изделия. Большой вклад в развитие плазмохимических технологий подготовки, колорирования и отделки волокнистых материалов внесен научными школами проф. С.Ф.Садовой, Б.Н.Мельникова, Б.Л.Горберга).

Жидкоаммиачная технология представляет альтернативу водным и относится к замкнутым безотходным процессам. Кратковременная (1-3 с) обработка целлюлозного материала в среде жидкого аммиака существенно изменяет его микроструктуру: снижается степень кристалличности, увеличивается удельная внутренняя поверхность волокна, происходит переход структурной модификации «целлюлоза I» в модификацию «целлюлоза III».

Это положительно отражается на сорбционной способности целлюлозного волокна, прочностных показателях пряжи и ткани. Ткань приобретает блеск, становится плотнее, характеризуется меньшей усадкой. Таким образом, жидкоаммиачная обработка аналогична мерсеризационной, но

протекает значительно (в 25-40 раз) быстрее. На рис. 3.24 представлена схема аппарата фирмы «Monforts» (Германия) для жидкоаммиачной обработки целлюлозных текстильных материалов

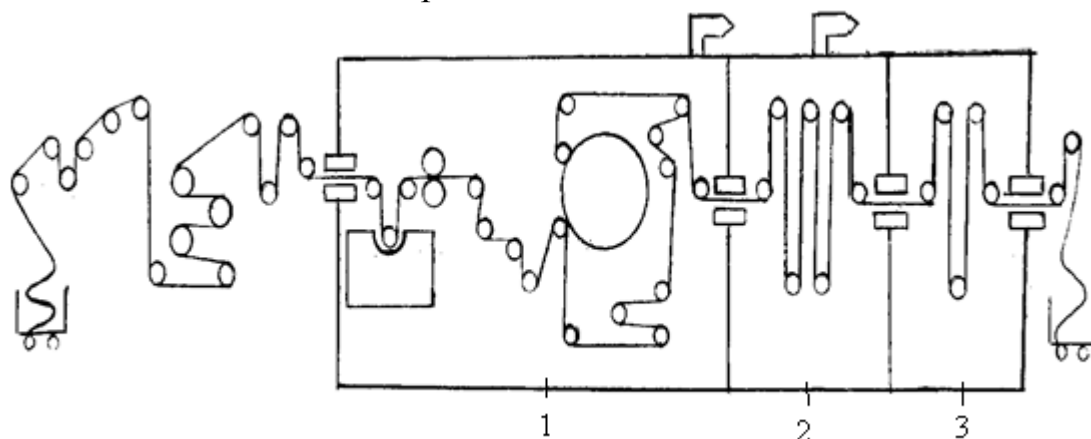


Рисунок 3.24. Схема аппарата фирмы «Monforts» (Германия) для жидкоаммиачной обработки целлюлозных материалов

*1 – камера для обработки ткани жидким аммиаком;
2- запарная камера; 3- промежуточная камера*

Несмотря на многие преимущества, жидкоаммиачная технология до настоящего времени не нашла широкого практического применения, вследствие необходимости использования специального оборудования, обеспечивающего регенерацию жидкого аммиака и устранение его утечек в атмосферу.

Азеотропная технология используется для крашения текстильных материалов из натуральных и синтетических волокон. Она основана на применении в качестве среды крашения азеотропной смеси органического растворителя и воды, имеющей общую точку кипения. Такая двухкомпонентная среда имеет преимущество, которое состоит в возможности одновременной интенсификации окрашивания гидрофобных (за счет паров растворителя) и гидрофильных (за счет паров воды) волокон. Помимо этого, проявляется синергизм действия органической и водной фаз, приводящего к резкому росту скорости диффузии красителей в волокна различной природы. В среде, образованной азеотропной смесью, в сотни раз повышается растворимость труднорастворимых красителей (кубовых, дисперсных), снижается гидролиз активных красителей (в 1.3-2 раза). В результате существенно повышается степень фиксации и полезного использования красящих веществ.

Низкомодульная технология позволяет обеспечить 60-75%-ную экономию химических материалов и красителей, резко снизить объем производственных сточных вод.

При крашении прямыми и активными красителями с коэффициентом распределения красителя более 50% снижение модуля ванны сопровождается резким повышением количественного содержания красителя на волокне. Поэтому низкомодульная технология экономически наиболее выгодна при колорировании текстиля водорастворимыми красителями (рис. 3.25)

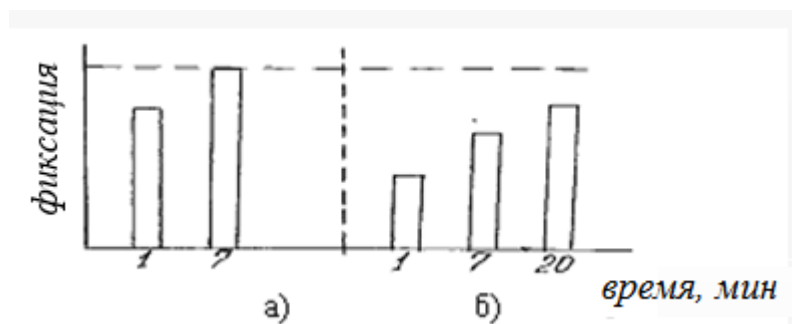


Рисунок 3.25 Взаимосвязь между модулем красильной ванны и степенью фиксации красителя. Модуль ванны: а-0.7; б – 30

Помимо низко модульной технологии, экономия красителей и текстильно-вспомогательных веществ достигается при применении периодического рециркуляционного способа крашения с многократным повторным использованием красильных ванн. В этом случае, при повторном использовании красильного раствора в него вводится дополнительное расчетное количество красителя и необходимых компонентов, что не препятствует их итоговой экономии с одновременным снижением расхода воды, пара и электроэнергии.

Внедрение низко модульной техники в процессы непрерывного крашения текстильных материалов осуществляется посредством создания различных конструкций пропиточных машин с низким потреблением воды, например, распылительного типа. Однако, такие машины требуют регулярной очистки форсунок (сопел) и не обеспечивают необходимой степени проникновения красителя в структуру волокнистого материала.

С целью решения указанных проблем разработана установка «Импрегнатор ФИ-3» (Чехия), которая входит в состав пропиточно-запарного агрегата (рис. 3.26)

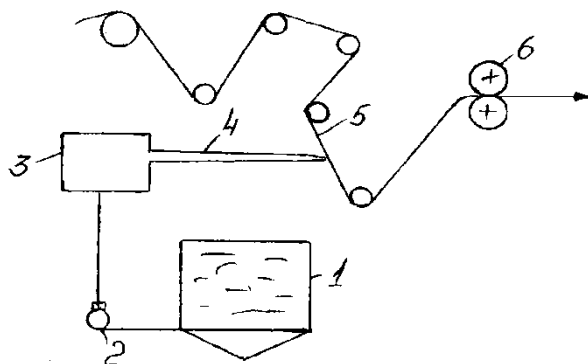


Рисунок 3.26 Схема установки «Импрегнатор ФИ-3» (Чехия)
1-резервный бак; 2-дозировующий насос; 3-ванна; 4-пленкообразующая стеклянная пластина; 5-ткань, 6- отжимные валы пропиточной машины

Ширина пленкообразующей стеклопластины соответствует ширине отжимных валов пропиточной машины. Для обеспечения двухсторонней пропитки устанавливаются две пленкообразующие стеклопластины на расстоянии 0.5 м одна от другой.

Фирмой “Goller” (Германия) создана низкомодульная пропиточная машина, обеспечивающая заправку ткани для ее обработки в двух режимах: «окунка» и «отжим».

В пропиточной машине «Mini-Fluid» рабочий раствор в зону пропитки подается с помощью дозирующей ракля (рис. 3.27)

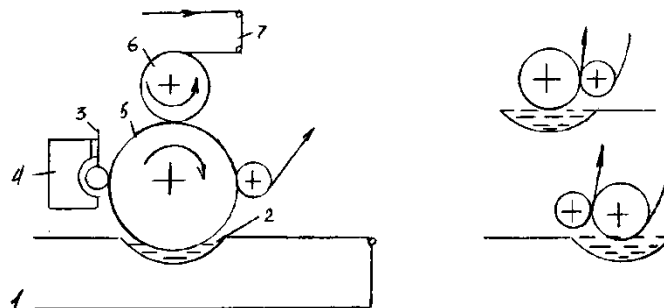


Рисунок 3.27. Схема низкомодульной пропиточной машины «Mini-Fluid»
1-трубопровод подачи рабочего раствора; 2- ванна; 3-дозирующая ракли; 4- магнитный брус; 5-пленка жидкости 6-отжимной вал; 7- полотно

Машина «Mini-Fluid» применяется для двухстадийного крашения активными красителями по «холодному» способу и позволяет обеспечить снижение потребления химических веществ до 50%, а также интенсифицировать процесс промывки окрашенного материала. Технологический процесс осуществляется следующим образом:

1. Пропитка ткани нейтральным раствором активного красителя;
2. Сушка;
3. Фиксация красителя путем обработки ткани раствором, г/л: гидроксид натрия-150; карбонат натрия-150; смачиватель-2; вода –до 1000.

После отжима (30-40%) ткань выдерживается в течение 8-12 ч, промывается и высушивается.

Скорость движения ткани – 40-80 м/мин; мощность электродвигателей – 5-9 кВт; объем жидкости в ванне – 12 л.

Машина «Mini-Fluid» также может быть использована в двухстадийной технологии печатания активными красителями и в процессах аппретирования тканей.

В Швейцарии для крашения активными красителями создано устройство для подачи точно измеренного количества раствора, содержащего щелочной агент и электролит через заданный промежуток времени (30, 60 и 90 мин), что позволяет сократить расход воды, снизить гидролиз красителя и обеспечить улучшение ровноты полученных окрасок.

Пенная технология основана на использовании в качестве отделочной среды микрогетерогенных высокодисперсных пен. Ее применение позволяет на 80% сократить энергетические расходы, на 50% - потребление воды и загустителей, на 25% - химических материалов и красителей.

Теоретические положения и опыт практического применения пенной технологии обобщены в монографии проф. А.М.Киселева «Основы пенной

технологии отделки текстильных материалов» (Санкт-Петербург, 2003 г., 551 с.)

Газожидкостная (пенная) среда создается путем механического диспергирования воздуха в жидкости в присутствии пенообразователя (ПАВ). При обработке текстильного материала в пенной среде приращение массы снижается в несколько раз по сравнению с водной пропиткой (на уровне 20-30%), что позволяет значительно сократить температуру и продолжительность процесса тепловой обработки. Количество нанесенной на волокнистый материал жидкости определяется показателем кратности отделочной пены (β)

$$\beta = V_f / V_l = (V_l + V_g) / V_l \quad (3.93)$$

где V_f – объем полученной пены; V_l – объем жидкости (раствора), из которого получена пена; V_g – объем газовой фазы

Пенная технология может применяться для различных операций подготовки, крашения, печатания и заключительной отделки текстильных материалов и в каждом конкретном случае свойства пены должны иметь оптимальные параметры, указанные в табл. 3.7

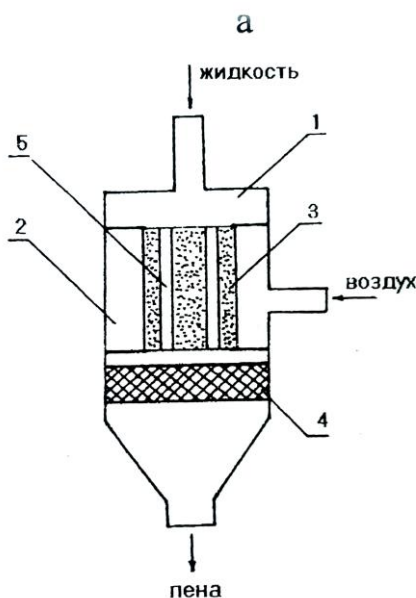
Таблица 3.7. Оптимальные свойства отделочных пен

Название пены	Преобладающая форма пузырьков воздуха (соотношение сферических и многогранных ячеек)	Средний диаметр пузырьков $d_{cp} \times 10^6$ м	Кратность пены, β	Период полураспада, мин $\tau_{1/2}$	Толщина стенки, $l_w \times 10^6$ м	Скорость коалесценции пузырьков
Шлихтование	40/60	180-210	15-22	15-20	2-5	высокая
Мерсеризация	50/50	140-170	12-18	10-15	4-8	высокая
Карбонизация	70/30	90-120	10-15	15-18	5-10	средняя
Беление	60/40	110-130	10-15	5-15	5-10	средняя
Крашения	70/30	90-140	2-5	120-72000	15-20	средняя
Печатание	100/0	40-60	10-25	5-35	3-6	отсутствует
Заключительная отделка	80/20	100-110	8-12	10-40	5-10	средняя

К основным преимуществам процесса пенного крашения относятся: хорошая воспроизводимость цвета исключение необходимости использования

выравнивателей окрасок, снижение миграции красителя при тепловой обработке, экономия красителей, ТВВ, воды, энергии, уменьшение объема сточных вод, очистка которых становится возможной в условиях текстильно-отделочного предприятия.

Получение отделочных пен в производственных условиях возможно с применением скоростных (3000-5000 об/мин) гомогенизаторов (мешалок) (для малых партий продукции) или статических и динамических пеногенераторов, схема которых показана на рис. 3.28.



Статмический пеногенератор с предварительным барботированием воздухажидкостная камера; 2-кольцевой воздушный коллектор; 3-смесительныйэлемент; 4-неподвижная насадка; 5-каналы в смесительном элементе

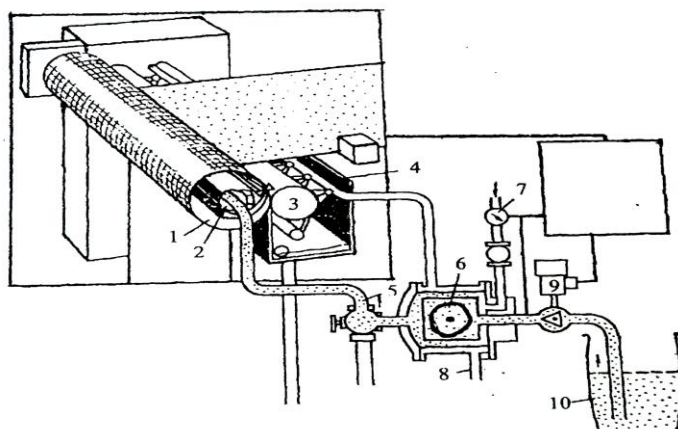


Рисунок 3.28 Схема статического (а) и динамического (б) пеногенераторов для получения отделочных пен

Преимуществом пенной технологии является возможность крашения, печатания и отделки текстильного материала при его двухсторонней обработке с низким жидкостным модулем (8-12), что позволяет сформировать оригинальные эффекты колористического оформления и заключительной отделки.

Обработка текстильных материалов в среде сверхкритического диоксида углерода. На рубеже XXI века проявился интерес крашению и отделке текстильных материалов в среде сверхкритического диоксида углерода. В период 1999-2005 г.г. отмечен максимум работ, посвященных теоретическим и практическим аспектам применения технологий колорирования в среде сверхкритического диоксида углерода.

Критические параметры диоксида углерода находятся на сравнительно не высоком уровне: $T_{кр} = 303.9^{\circ}\text{K}$, $P_{кр} = 7.38 \text{ МПа}$, $\rho_{кр} = 0.468 \text{ г/см}^3$. Сверхкритический диоксид углерода способен к растворению гидрофобных веществ, в том числе, дисперсных красителей и полиэфирных волокон. Известна технология модификации полиэфирных волокон с применением сверхкритического диоксида углерода путем пропитки сжиженным CO_2 перед обработкой функциональными соединениями (например, протеинами).

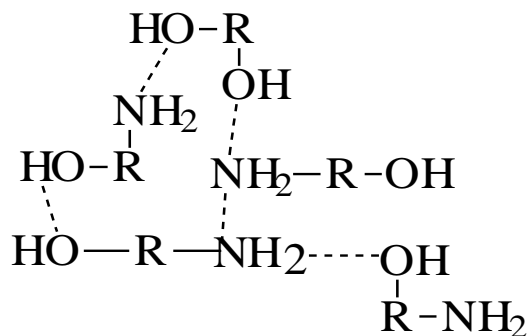
Известны результаты исследования процесса крашения композитного волокнистого материала «полиэфир-полипропилен» в среде сверхкритического CO_2 дисперсными красителями. Удовлетворительные показатели интенсивности окраски достигаются при температуре $100\text{-}120^{\circ}\text{C}$ и давлении выше 50 МПа . Максимальная концентрация красителя на волокне получена при температуре крашения 120°C , но для сохранения структуры и прочности волокнистого материала не рекомендуется подъем температуры выше 100°C .

Подробный обзор технологий, осуществляемых с использованием сверхкритического диоксида углерода позволяет выделить следующие направления их наиболее эффективного применения:

- процессы экстрагирования;
- внедрение различных веществ в структуру полимеров (в том числе текстильных материалов) (ароматизация, биостойкость, облагораживание и др.);
- крашение полиэфирных, полипропиленовых, искусственных, целлюлозных и шерстяных волокон и материалов дисперсными красителями с модификацией волокнистого субстрата, например, пероксидом бензоила;
- крашение изделий с элементами текстиля (например, застежек-молний).

В настоящее время созданы опытные и промышленные установки для крашения волокнистых материалов в среде сверхкритического диоксида углерода, массового применения данная технология еще не получила, но признана перспективной и исследования по данному направлению продолжаются. Серьезной преградой для широкого внедрения служит необходимость крупных капиталовложений в развитие этого научно-технологического направления.

Химические и биохимические методы интенсификации. Несмотря на существующие различия в химическом строении и технологических способах применения, все красители, используемые для колорирования целлюлозных волокон, имеют общие признаки и, прежде всего, склонность к образованию агрегированных частиц в красильном растворе. Процесс агрегации представляет собой взаимодействие молекул красителя за счет образования, главным образом, водородных связей между ауксохромными группами (-ОН; -NH₂ и др.) их хромофорных систем.



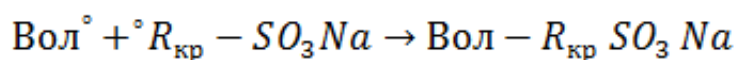
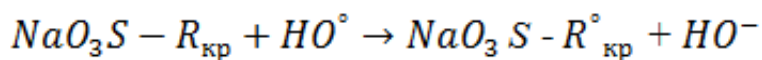
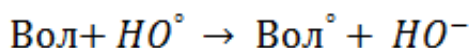
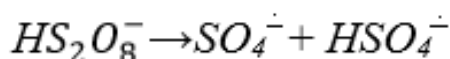
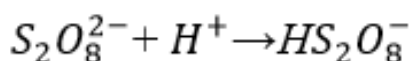
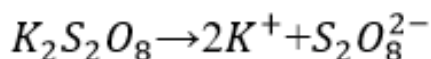
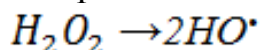
Ввиду того, что поглощение красителя волокном происходит в виде молекул или ионов, важнейшей задачей является диспергирование красителя до мономолекулярного состояния, что достигается повышением температуры или введением специальных веществ-диспергаторов и интенсификаторов.

Химические методы активации (интенсификации) предусматривают применение различных низкомолекулярных веществ, влияющих в нужном направлении на состояние волокна (разрыхление структуры) и красителя (деагрегация, повышение растворимости). Важным свойством таких веществ является их способность к повышению прочной фиксации красителя на волокне с образованием, преимущественно, ковалентных связей что достигается, в частности, за счет применения бифункциональных соединений и окислительно-восстановительных систем. Существует достаточно широкий ряд таких соединений, к которым можно отнести: спирты, амины, органические кислоты, α и β – целлодекстрины, поверхностноактивные детергенты, гликоли, тиомочевину, глицерин, капролактамы, бентониты, окислители, восстановители, этиленгликоль, этаноламины и др.

Окислительно-восстановительные системы для интенсификации процессов крашения впервые были запатентованы учеными Ташкентского института текстильной и легкой промышленности в 70-е годы XX в. (Б.Э.Геллер, Н.П.Степанцова) и данный метод активации красильных процессов получил широкое развитие. Рекомендовано много окислительно-восстановительных систем в качестве источников свободных радикалов, образующихся у волокна и красителя, последующая рекомбинация которых приводит к формированию ковалентной связи, обеспечивающей высокую прочность окрасок прямыми, кислотными, основными и дисперсными красителями с одновременным двух-трехкратным увеличением окрашиваемости волокнистого материала. В качестве таких систем известны: пероксид водорода и метабисульфит натрия (А.И.Шаламова, 1970 г., ТИТЛП),

глиоксаль и тиомочевина (Ганчев, 1987 г., Болгария), глицерин и иодат калия (Грузия), глюкоза (Венгрия, 1980 г., Грузия, 1985 г.), хлорид железа (III) и мочевины, нитрат аммония, церий (IV) (Степанцова Н.П., 1986 г.), соли меди и др.

На примере неорганических пероксидов [H_2O_2 и $K_2S_2O_8$] механизм рекомбинационного присоединения красителей можно представить в следующем виде: пероксиды в кислой среде при повышенной температуре разлагаются с образованием свободных радикалов



С целью сокращения индукционного периода распада пероксидных соединений в раствор вводится восстановитель (например, для пероксида водорода – метабисульфит натрия, $Na_2S_2O_5$).

В Санкт-Петербургском государственном университете технологии и дизайна (2005 г.) О.В.Петровой и А.А.Буринской предложено в качестве восстановителя пероксида водорода использование этиленгликоля и пропандиол-1,2,3-полиоксиметилгексаметилентетрамина, что обеспечило получение окрасок высокого качества при крашении белковых и полиамидных волокон кислотными и активными красителями.

В 2011 г. И.В.Немановой исследована возможность интенсификации крашения целлюлозных волокон кубовыми и сернистыми красителями с использованием редокс-систем. Установлено, что при применении кубовых красителей наличие окислительно-восстановительной системы обеспечивает более высокую интенсивность окрасок по сравнению с суспензионным способом крашения. Для сернистых красителей выявлено более высокое сродство к волокну, увеличение скорости внутренней диффузии, повышение интенсивности окрасок и степени полезного использования красителей на 15-40% по сравнению с традиционным периодическим способом крашения.

Интенсифицирующие редокс -системы эффективны в низких концентрациях, экологически безопасны, но образуют недостаточно яркие окраски, создают сложности при промывке окрашенных материалов и могут вызвать падение их механической прочности.

Использование в качестве интенсификаторов би- и полифункциональных соединений характеризуется комплексным действием на краситель и волокно и созданием между ними прочной химической связи. Из бифункциональных веществ исследованы цианурхлорид, диизоцианат, N-метилольные соединения, этиленхлоргидрин, этиленхлоргидрин и некоторые другие, которые позволили повысить качество колорирования волокнистых материалов.

На кафедре «Химические технологии» Ташкентского института текстильной и легкой промышленности выполнен цикл систематических исследований по изучению интенсифицирующего действия бентонитов из месторождений Узбекистана при крашении текстильных материалов из целлюлозных и белковых волокон. Полученные результаты рекомендованы к практическому использованию по периодической, непрерывной и совмещенной технологии крашения и отделки.

Бентониты представляют собой монтмориллонитовую породу общей формулы $[(Ca)_{0.5}(Na)_{0.7}(Al,Mg,Fe)_4(Si,Al)_8O_{20}(OH)_n]$, обладающую моющей, эмульгирующей, клеящей, загущающей способностью и адсорбционными свойствами. Изучены химический состав, pH и адсорбционная способность бентонитовых глин девяти месторождений Узбекистана, которые на 77-85% состоят из оксидов кремния и алюминия, а также щелочной и щелочно-земельный образцы с различным содержанием Na_2O и $CaO+MgO$. Установлено, что все исследованные бентониты содержат водорастворимые соли в количестве от 1.38 до 6.88 % и имеют щелочной характер ($pH = 7.63-8.22$). Их характерной особенностью является тонкодисперсное состояние и высокая степень набухания в воде.

Бентонит Навбахорского месторождения (Навоийская область) исследовался в качестве интенсификатора периодического крашения хлопчатобумажных и шелковых тканей. Установлено, что данный продукт оказывает разрыхляющее действие на структуру натуральных волокон, повышает степень полезного использования активных красителей при крашении хлопчатобумажных и шелковых тканей, соответственно, на 56-80 и 45-80%. Для прямых красителей аналогичные цифры составляют 47-81% (для хлопчатобумажных) и 45-80% (для шелковых) тканей (табл. 3.8)

Таблица 3.8 Влияние бентонита на процесс крашения хлопчатобумажных и шелковых тканей активными красителями

Красители	Фиксация красителя, г/кг		Степень использования красителя, %		Интенсивность цвета, K/S	
	Бентонит, г/л		Бентонит, г/л		Бентонит, г/л	
	0	5	0	5	0	5
хлопчатобумажная ткань						
Активный желтый	3,2	14,4	16,0	72,0	6,0	9,0
Активный бирюзовый	3,2	19,2	16,0	96,0	4,0	7,0
Тубантин красный	4,5	19,4	23,0	97,0	3,0	5,0
Тубантин желтый	3,4	19,8	17,0	99,0	5,5	5,0
Шелковая ткань						
Активный желтый	9,4	18,4	47,0	92,0	10,0	6,0
Активный бирюзовый	3,6	19,6	18,0	98,0	10,0	5,0
Тубантин красный	3,0	19,4	15,0	97,0	1,0	4,0
Тубантин желтый	6,6	12,2	33,0	61,0	4,0	5,0

Примечание: Концентрации красителя – 2% от массы ткани, МВ=30.

Механизм интенсифицирующего действия бентонитов связан с их повышенной сорбционной способностью по отношению к активному красителю и, вследствие этого, его переход в фазу волокна происходит в большем количестве, что активизирует процессы диффузии и фиксации с образованием увеличенного числа ковалентных связей с активными группами целлюлозного и белкового волокон.

Интенсификация непрерывного способа крашения природных волокон активными красителями. В непрерывных способах крашения при кратковременном контакте волокнистого материала с красильным раствором усложняется и снижается эффективность адсорбционных процессов. В этом случае совершенствование процесса крашения активными красителями должно быть направлено на повышение их сорбции и степени ковалентной фиксации, снижение степени гидролиза, особенно при получении насыщенных окрасок темных тонов. С этой целью проведено исследование интенсификации процесса крашения хлопчатобумажной ткани активными красителями по непрерывному термофиксационному способу с использованием бентонитов Каттакурганского, Лаганского и Азкамарского месторождений (М.З.Абдукаримова и др., 2016 г.).

Исследование влияния бентонитов проводилось в следующих условиях крашения: концентрация красителя – 1,5% от массы ткани; концентрация Na_2CO_3 – 10 г/л; концентрация NaCl – 25-30 г/л; концентрация мочевины – 150 г/л; температура пропитки – 70-90⁰С, продолжительность пропитки – 0,5-1 мин; степень отжима – 90%. На рис. 3.29 показана зависимость фиксации активного красителя от концентрации бентонитов различных месторождений

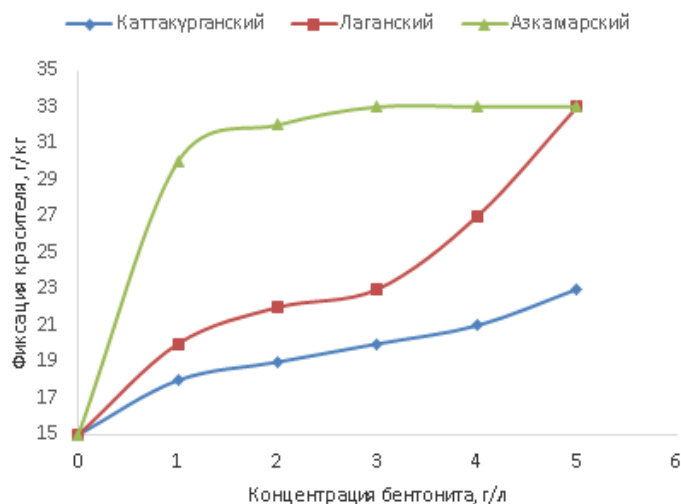


Рисунок 3.29 Влияние природы и концентрации бентонитов на степень фиксации активного красителя (Reactive Orange 122) на хлопчатобумажной ткани

Анализ результатов, представленных на рис. 3.29 и в табл.3.9 позволяет сделать вывод о том, что максимальным интенсифицирующим действием обладает бентонит Азкамарского месторождения в низкой (1 г/л) концентрации с повышением эффективности использования активного красителя на 28%. Аналогичный эффект достигается при применении бентонита Лаганского месторождения, но с более высокой концентрацией (5 г/л). Минимальное интенсифицирующее действие проявляет бентонит Каттакурганского месторождения, присутствие которого в красильной ванне в количестве 5 г/л позволяет повысить степень фиксации красителя только на 6%.

Таким образом, установлено, интенсифицирующая способность бентонитов зависит от их месторождения, но, в любом случае, они позволяют повысить степень фиксации активных красителей и устойчивость полученных окрасок при крашении хлопчатобумажной ткани по периодической или непрерывной технологии. Интенсификаторы на основе бентонитов нетоксичны, дешевы и не представляют опасности для человека и окружающей среды.

Таблица 3.9 Влияние бентонитов на степень фиксации активного красителя (Reactive Orange 122) и показатели устойчивости окрасок хлопчатобумажной ткани

Показатели	Без ТВВ	Концентрации бентонита, 5 г/л		
		Азкамарский	Лаганский	Каттакурганский
Фиксация красителя, г/кг	20,0	34,0	34,0	23,0
Степень использования красителя, %	40,0	68,0	68,0	46,0
Интенсивность цвета, K/S	3,8	6,2	6,8	4,5
Прочность окраски, баллы к мылу	5/5/4	5/5/5	5/5/5	5/5/5
Прочность окраски, баллы к поту	5/4/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5

Интенсификация с применением хитозана. Одно из направлений в интенсификации процессов химической технологии волокнистых материалов связано с применением хитозана. В Московской научной школе, под руководством проф. В.В.Сафонова проведены исследования по модификации структуры натуральных и синтетических волокон с использованием хитозана. Изучено его влияние на поверхностные капиллярные и сорбционные свойства хлопчатобумажных и шерстяных тканей. Теоретически и экспериментально обоснована целесообразность использования хитозана в качестве интенсифицирующего агента, способствующего повышению окрашиваемости в процессах крашения и печатания водорастворимыми красителями с одновременным улучшением физико-механических и гигиенических показателей, хлопчатобумажных, шерстяных и смесовых тканей.

Установлены основные закономерности влияния хитозана на процессы колорирования текстильных материалов кислотными и активными красителями. Найдены оптимальные концентрации хитозана для каждого технологического процесса, изучена структура пленок хитозана и характер ее изменения в процессах колорирования, предложен механизм взаимодействия хитозана с волокнами и красителями.

Для обработки льняных, хлопчатобумажных и шерстяных тканей рекомендована концентрация хитозана в интервале 0.5-1.5 %, раскрыта взаимосвязь между концентрацией хитозана и капиллярностью модифицированных волокнистых материалов. Отмечено, что совместная обработка хлопчатобумажных тканей хитозаном и этиленхлоргидрином придает им повышенную окрашиваемость и антимикробные свойства, которые сохраняются после процесса стирки.

Индийскими учеными (2013 г.) проведены исследования по улучшению свойств хлопчатобумажных тканей посредством их модификации синтезированным нанохитозаном с учетом показателей внешнего вида, мягкости, прочности, способности к окрашиванию, сорбционных и антибактериальных свойств. Методом сканирующей электронной микроскопии изучена морфология поверхности волокон, обработанных нанохитозаном, дано объяснение увеличению выбираемости красителя и повышению устойчивости окрасок к мокрым обработкам. Высокий антибактериальный эффект достигается при совместной обработке тканей нанохитозаном и наночастицами коллоидного серебра.

В Ташкентском институте текстильной и легкой промышленности проводятся планомерные исследования по созданию эффективных технологий крашения тканей из натуральных волокон с использованием методов химической и биохимической активации, основанных на применении низкомолекулярных и бифункциональных соединений (этиленхлоргидрин, этиленгликоль, глицерин и др.)

Установлено, что действие этиленхлоргидрина основано на его одновременном взаимодействии с молекулами активных красителей и с активными центрами (функциональными группами) волокнообразующего полимера. При этом создаются условия для повышенной сорбции и ковалентной фиксации красителя за счет образования этиленхлоргидрином своеобразного «мостика», фиксирующего гидролизированный краситель на волокне с повышением интенсивности полученной окраски.

При крашении прямыми красителями этиленхлоргидрин как бифункциональное соединение способен к ковалентному связыванию красителя с волокнами по гидроксильным и аминогруппам, что подтверждается экспериментальными данными по увеличению количества красителя на окрашенных хлопчатобумажных и шелковых тканях (табл. 3.10)

Использование этиленхлоргидрина в концентрации 5 г/л способствует повышению фиксации прямых и активных красителей, степень полезного использования которых (кроме Активного желтого, у которого растет на 25%) достигает на хлопковом волокне 93-98%, а на шелковом – повышается в 1.4-4.2 раза.

При крашении по непрерывному термофиксационному способу активными красителями в качестве интенсификаторов апробированы би- и трифункциональные соединения (этиленгликоль и глицерин). Результаты испытаний приведены в табл. 3.11

Таблица 3.10 Влияние этиленхлоргидрина на крашение хлопчатобумажных и шелковых тканей прямыми и активными красителями

Красители	Фиксация красителя, г/кг		Степень использования красителя, %		Интенсивность цвета, K/S	
	Концентрация этиленхлоргидрина, г/л					
	0	5	0	5	0	5
Хлопчатобумажная ткань						
Активный желтый	3,2	7,2	16	36	6	14,5
Активный бирюзовый	3,2	19,6	16	98	4	14,0
Тубантин красный	4,6	19,4	23	97	3	14,0
Тубантин желтый	3,4	18,6	17	93	5,5	12,5
Шелковая ткань						
Активный желтый	9,4	13,6	47,0	65,0	10,0	16,5
Активный бирюзовый	3,6	15,2	18,0	76,0	10,0	14,0
Тубантин красный	3,0	15,0	15,0	75,0	1,0	10,0
Тубантин желтый	6,6	5,2	33,0	26,0	4,0	6,0

Таблица 3.11 Влияние полифункциональных соединений на показатели крашения хлопчатобумажной ткани активными красителями

Интенсификатор	Концентрация интенсификатора, г/л	Фиксация красителя, г/кг	Повышение степени использования красителя, %	Интенсивность цвета, К/S	Повышение интенсивности цвета, К/S
Без интенсификатора	-	17,0	-	3,8	-
Глицерин	5,0	22,0	29,4	5,2	36,8
Этиленгликоль	1,0	21,0	23,5	6,6	73,7

Анализ данных табл. 3.11 показывает, что использование в процессе крашения этиленгликоля повышает степень использования активного красителя на 23.5%, интенсивность окраски – на 73.7%, для глицерина эти показатели составляют, соответственно, 29.4 и 36.8%.

Таким образом, доказано эффективное интенсифицирующее действие бентонитов и полифункциональных соединений при крашении тканей из натуральных волокон прямыми и активными красителями.

Биоактивные методы интенсификации. Биоактивные продукты (ферменты, энзимы) могут использоваться в качестве интенсификаторов процессов крашения. Ферменты, при внедрении в структуру волокнистого субстрата, вызывают его активацию, вследствие поляризации, смещения электронной плотности или деформации связей в волокнообразующем полимере. Активация ферментами может производиться путем предварительной обработки волокнистого материала или их введения в состав красильного раствора.

Биологические способы интенсификации наиболее часто используются при крашении прямыми и активными красителями. Специфика действия ферментов состоит в их избирательности (селективности) в отношении определенного вида волокнистого субстрата, красителя или химической реакции. Активный центр в структуре пигмента является той частью его молекулы, которая точно соединяется с субстратом (по принципу «ключ-замок») и определяет каталитические свойства интенсификатора, его способность к активизации электронного состояния системы.

Строение, свойства и активность фермента определяются последовательностью расположения аминокислотных остатков в полипептидных цепях, их упаковкой, конформацией и положением в молекуле, а также природой и количеством активных центров и групп. Ферменты обладают высокой чувствительностью к изменению реакции среды, действию температуры и химических веществ, что требует тщательного отбора и строгого соблюдения оптимальных параметров технологических процессов с участием биоактивных препаратов. Следует иметь в виду, что некоторые химические вещества повышают активность ферментов (активаторы), а некоторые – ее снижают (ингибиторы).

Для обработки хлопчатобумажных материалов используются ферменты с амилалитической и пектолитической активностью: амилазы, супербиолазы, пектиназы, целловиридин, мальтаваморин, протосубтилин ГЗХ и др.

Ферментативные технологии характеризуются экологической адаптированностью, реализуются в «мягких» условиях. Энзимные препараты отличаются высокой селективностью, легко расщепляются в сточных водах, способны усиливать действие химических и вспомогательных веществ.

М.З. Абдукаримовой (1998 г.) исследована возможность интенсификации процесса крашения шелковых тканей активными красителями с применением в качестве биоактивного препарата мальтаваморина в концентрации 0.5 г/л. Изучены варианты процесса с предварительной обработкой ткани энзимным препаратом и с его введением в красильную ванну. Изучено влияние концентрации фермента, температуры и pH среды на степень фиксации активного красителя (Ланазоль синий 3R), а также кинетика его сорбции в

процессе крашения. Установлено, что значение коэффициента диффузии красителя повышается в 1.5-2 раза, а степень его фиксации – на 60%.

При предварительной обработке шелковой ткани в растворе мальтаваморина при pH=7 и температуре 25°C в течение 5 ч. последующее крашение приводит к увеличению степени фиксации красителя на 35-36 %. Предварительная ферментативная модификация шелкового материала приводит к его быстрому равномерному набуханию, конформационным изменениям в структуре волокна с более полным раскрытием активных функциональных групп и повышению степени кристалличности волокнообразующего полимера на 7-9 %. Такие трансформации обуславливают лучшую окрашиваемость шелка активными красителями с ростом степени их ковалентной фиксации.

В.Д.Хамидовой (1999 г.) проведено сравнительное изучение структуры шелка, обесклеенного ферментативным, стеароксно-содовым и мыльно-содовым способами. Установлено, что конформационные превращения и подвижность макромолекул фиброина шелка при обесклеивании приводят к различному перераспределению пор и пустот в полимере, в зависимости от вида обесклеивающего агента и условий проведения процесса отварки. Для шелка, обесклеенного ферментативным методом, увеличиваются значения показателей удельной поверхности, суммарного объема пор и их среднего радиуса, что положительно влияет на результаты процесса крашения. Несмотря на то, что биоактивный способ отварки шелка приводит к существенной трансформации его структуры, показатель степени кристалличности волокна (56.4%) остается более высоким по сравнению с мыльно-содовым обесклеиванием (48.6%).

Позднее (2003-2007 г.г) положительное влияние ферментативной активации было доказано по отношению к материалам из целлюлозных и шерстяных волокон. И.М.Шкурихиным (2003 г.) установлена эффективность применения амилолитических ферментов (α -амилаз и целлюлаз) при крашении хлопчатобумажных и льняных тканей прямыми и активными красителями. Показано, что оптимальные значения pH красильной ванны соответствуют значениям, при которых проявляется максимальная активность амилолитических ферментов, а рекомендуемый температурный режим соответствует стандартным значениям температуры крашения.

В институте текстильной и легкой промышленности (Ташкент, 2011 г.) исследована возможность интенсификации крашения хлопчатобумажных и шелковых тканей прямыми и активными красителями с применением энзима Layzim Antipile LC и HT-120, которые используются в процессах подготовки к крашению хлопчатобумажных трикотажных полотен. Результаты исследований представлены в табл. 3.12

Таблица 3.12 Влияние энзимного препарата на результаты крашения хлопчатобумажных и шелковых тканей

Красители	Фиксация красителя, г/кг		Степень использования красителя, %		Интенсивность цвета, K/S	
	Концентрация энзима, в % от массы ткани					
	0	0,2	0	0,2	0	0,2
Хлопчатобумажная ткань						
Активный желтый	3,2	6,6	16,0	33,0	6,0	14,5
Активный бирюзовый	3,2	6,6	16,0	33,0	4,0	10,5
Тубантин красный	4,6	17,8	23,0	89,0	3,0	8,0
Тубантин желтый	3,4	14,0	17,0	85,0	5,5	12,0
Шелковая ткань						
Активный желтый	9,4	13,6	47,0	65,0	10,0	16,5
Активный бирюзовый	3,6	15,2	18,0	76,0	10,0	14,0
Тубантин красный	3,0	15,0	15,0	75,0	1,0	10,0
Тубантин желтый	6,6	5,2	33,0	26,0	4,0	6,0

Для всех исследованных красителей наблюдается увеличение их содержания на натуральных волокнах при крашении в присутствии энзимного препарата. Одновременно интенсивность окраски повышается в 1.5-3.5 раза (например для красителя Tubantin красного – в 2.6 раза), степень использования активных красителей увеличивается в 2-5 раз.

Отдельное исследование (М-Х Мирзахмедова, 2014 г.) с варьированием концентрации энзима Lauzym Antipile LC в интервале 0-0.5% от массы ткани и использованием красителя Остазин красный S 5B подтвердило позитивное влияние ферментативного препарата на интенсивность окрасок хлопчатобумажной ткани (табл. 3.13)

Таблица 3.13 Влияние концентрации энзима Lauzym Antipile LC на интенсивность окраски хлопчатобумажной ткани красителем Остазин красный S 5B

Концентрация энзима, в % от массы	Lauzym Antipile LC	
	K/S	Повышения K/S, %
0	2,8	-
0,1	4,5	60,1
0,2	5,0	78,6
0,3	3,2	14,3
0,4	2,9	3,6
0,5	3,5	25,0

Оптимальной концентрацией используемого энзима является значение 0.2% от массы окрашиваемой ткани, при котором повышение интенсивности окраски составляет 78%.

Для тканей бельевого ассортимента обязательной гигиенической характеристикой является показатель воздухопроницаемости. Графические данные (рис. 3.30) показывают, что при концентрации биоактивного препарата 0.2% одновременно обеспечиваются высокие показатели яркости окрасок и воздухопроницаемости окрашенной ткани

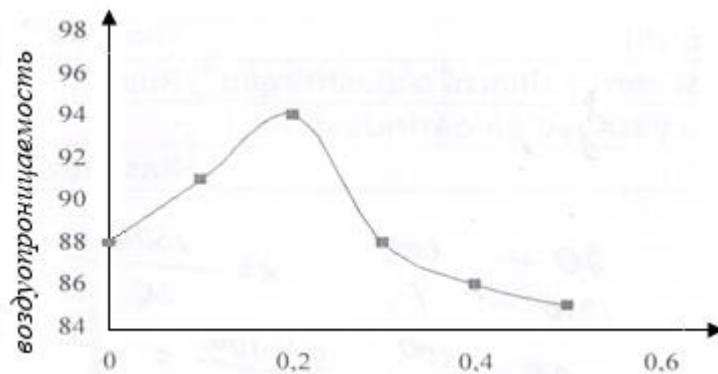


Рисунок 3.30 Влияние концентрации энзимного препарата на воздухопроницаемость окрашенной хлопчатобумажной ткани

Таким образом, применение биоактивных методов интенсификации позволяет обеспечить высокое качество крашения хлопчатобумажных и шелковых тканей прямыми и активными красителями.

Интенсификация крашения шерстяных материалов. Технология отделки шерстяных материалов является наиболее многостадийной и сложной и в ее развитии можно выделить следующие перспективные направления:

- переход от периодических к непрерывным процессам, имеющим лучшие показатели производительности и ресурсосбережения;
- повышение качества колорирования шерстяных изделий, внедрение новых видов заключительной отделки.

Непрерывные технологии отделки шерстяных материалов должны базироваться на физических методах интенсификации, новых видах красителей и текстильно-вспомогательных веществ, более широком использовании активных красителей, которые выпускаются ведущими фирмами-производителями красящих и текстильно-вспомогательных веществ («ланазоли», «реактоны», «верофиксы», «дрималаны», «хосталаны», активные красители с индексом «Ш»). При крашении шерстяных материалов активными красителями рН красильной ванны поддерживается на уровне 5-5.5, а фиксация красителя происходит в интервале рН=5-8 и такие условия создаются, как правило, с помощью уксусной или муравьиной кислот. D.M.Lewis рекомендует замену уксусной кислоты трихлоруксусной, что по данным автора обеспечивает 100%-ную фиксацию активного красителя, благодаря лучшему набуханию шерстяного волокна и увеличению в нем числа функциональных групп, способных к образованию ковалентной связи с красителем.

По данным С.В.Смирновой (2012 г.) при крашении шерсти дримареновыми активными красителями повышение качества и устойчивости окрасок достигается при использовании катионоактивных (четвертичная аммониевая соль метилбензолсульфоната), неионогенных (оксиэтилированный алкилфенол) и анионоактивных (амид синтетической жирной кислоты) ПАВ, а также моностеарата натрия и полиэтиленгликоля.

К.И.Кобраковым с соавторами (Москва, 2010 г.) изучено влияние микроволнового излучения на процесс крашения шерстяных, полиамидных и полиэфирных тканей красителями природного происхождения (продукты модификации экстрактов крапивы, щавеля и зверобоя хлоридом п-нитрофенилдиазония). Установлено, что микроволновая обработка улучшает эксплуатационные свойства материалов, позволяет повысить качество окрасок, исключить применение экологически опасных солей тяжелых металлов, используемых для повышения интенсивности цвета за счет комплексообразования с молекулами красящих веществ.

Для интенсификации процесса крашения шерсти возможно также использование полиэтиленimina, позволяющего снизить температуру процесса до 70-75⁰С.

3.11 Характеристика химической технологии изготовления национальных абровых тканей «Хан-атлас» и возможности их прочного окрашивания

Национальные узбекские абровые ткани («Хан-атлас», «Адрас», «Бекасам») изготавливаются из натурального шелка, хлопковых и смесовых хлопко-шелковых нитей с воспроизведением на них узоров старинным резервным («абрабандным») способом (*абрабанди, форси* – «завязываю тучи»)

У ткани «Хан-атлас» нити основы и утка состоят из натурального шелка, которые, в отличие от других абровых тканей, колорируют в насыщенные, чистые и контрастные цвета. Этот древний способ крашения шелковых нитей основы ткани позволяет создать в композиции узора своеобразный плавный переход от одного оттенка цвета к другому за счет капиллярности волокон, образующих нити. Данный уникальный эффект художественно-колористического оформления тканей невозможно получить технологией текстильной печати. Полихроматический эффект формируется на нитях основы, а нити утка имеют однотонный цвет (желтый, бордо, зеленый и др.).

Отваренные нити основы до крашения проходят ряд подготовительных механических операций: перемотка, сновка, либитовка, абрабандирование (резервирование рисунка путем плотного завязывания нитей в либитах хлопковой пряжи перед крашением в какой-либо цвет). Колористика (число цветов) ткани «Хан-атлас», в зависимости от ассортимента, состоит из двух (черный, белый), трех – (черный, белый, зеленый) и далее – до восьми цветов.

Либитовка – распределение нитей основы на части по 40 или 60 нитей длиной от 200 до 700 м с дальнейшим спариванием двух либитов и перемоткой

на раму шириной от 1,4 до 2,25 м с расстоянием, соответствующим раппорту рисунка.

Абрабандирование - резервирование либитов по нанесенным контурам рисунка легкосмываемой краской производится вручную (или механическим способом) путем прочного завязывания хлопчатобумажной пряжи, далее узлы завязок уплотняются посредством замочки в воде в течение 8-12 часов.

Для получения многоцветной ткани «Хан-атлас» процесс крашения основных нитей повторяется неоднократно в определенной последовательности: первоначально окрашивают участки в желтый и алый цвет и нити завязывают, затем завязывают участки нитей основы которые в готовом виде должен быть желтым и алым, открывают и окрашивают в цвет бордо и затем тоже завязываются и т.д.

В классической технологии оформления тканей «Хан-атлас» некоторые цвета формируются красителями «внаклад»: для получения алого цвета окрашивают по желтым участкам основным красителем родамин С или для теплого зеленого цвета- по желтым участкам красителем Основным ярко-зеленым, а по бордовым участкам – крашение основным ярко-зеленым дает черный цвет. В розовый, холодный зеленый и фиолетовый цвета нити основы окрашиваются способом «коса-бук», согласно которому нити основы трижды окунаются в красильный раствор и отжимаются вручную (температура раствора 25⁰С, время контакта нитей и раствора – 30 с). Закрепление окраски производится обработкой в растворе алюминиевых квасцов (18 г/л) при температуре 90-95⁰С в течение 30 с с последующим вылеживанием окрашенных основных нитей в течение 2-2,5 часов.

Технология изготовления многоцветной (до 8 цветов) ткани «Хан-атлас» многостадийная и вместе с ткачеством и заключительной отделкой включает 48 операций, колористика требует насыщенных и чистых цветов, формируемых при кратковременном контакте нитей с красильным раствором по способу «коса-бук». До 30-х годов XX века мастера использовали природные красители, затем – синтетические: прямые (черный З, бордо С, хризофенин), кислотные с ксантоновыми и триарилметановыми хромофорными системами (ярко-голубой, фиолетовый 2К), образующие менее прочные окраски по сравнению с прямыми красителями. Для крашения небольших участков имели применение основные красители (родамин С, основной ярко-зеленый, синий К, фиолетовый 2К). Позднее, с 60-х годов, крашение прямыми красителями в желтый, бордовый, зеленый и черный цвета стало осуществляться машинным способом (машина для крашения либитов МКЛ-3). После крашения нити основы высушиваются при 60-65⁰С в течение 8-10 часов (машина КС-257) и оставляются на 5 часов. Затем нити пропускаются через расправляющую перегонную машину ПМ-3 для расправления абрового рисунка, отделения нитей основы в склеенных местах и их расположения в соответствии с рисунком ткани. Далее нити передаются в ткацкий цех и после процесса ткачества абровые ткани проходят заключительную отделку аппретом,

содержащим, г/л: желатин – 60-80; мыло – 2 ; глицерин – 4- с последующим высушиванием на каландре КО-180-3.

Если ткань окрашена прямыми красителями, то окраска закрепляется катионными препаратами (ДЦУ, ДЦМ), но надо иметь в виду, что пленки этих препаратов склеивают нити основы и повышают их обрывность при последующих механических обработках, особенно для шелковых тканей, при обработке которых концентрация катионного препарата достигает 30-60 г/л.

Специалистами Ташкентского института текстильной и легкой промышленности под руководством М.З.Абдукаримовой исследована возможность применения активных красителей в технологии колорирования абровых тканей. Достоинствами активных красителей, помимо высокой прочности окрасок, являются простота применения, широкая цветовая гамма повышенной чистоты. В то же время активные красители имеют относительно невысокую степень фиксации (30-75%), требуют большого расхода электролитов, подвергаются гидролизу и десорбируются при промывке, увеличивая загрязнение сточных вод.

Решение указанных проблем возможно за счет снижения гидролиза и повышения степени ковалентной фиксации активных красителей на волокнистом материале.

Крашение шелка активными красителями может осуществляться по кислотному и щелочному способам. В первом случае поверхность шелкового волокна имеет избыточный положительный заряд и сорбция анионов красителя протекает достаточно активно, а его ковалентная фиксация происходит в условиях последующей щелочной обработки. Результаты сравнительного исследования влияния способа крашения активными остазиновыми красителями показали, что тип активного красителя оказывает влияние на условия красильного процесса. Так, красители с винилсульфоновой активной группой в большем количестве фиксируются в щелочной , а с монохлортриазиновой – в кислой среде (табл. 3.14)

Таблица 3.14 Фиксация хлортриазиновых и винилсульфоновых активных красителей на шелке

Остазиновые красители	Активная группировка	Степень фиксации красителя, в %	
		Кислотный способ	Щелочной способ
Ярко-синий Н-JP	МХТА	46,6	6,25
Желтый V-GR	BC	16,2	36,5
Бирюзовый V-G	BC	46,9	75,5
Красный Н-8В	МХТА	38,5	29,9
Синий V-R	BC	27,8	58,9
Желтый Н-56	МХТА	21,5	13,1
Красный S-5В	ДХТА	65,2	51,7

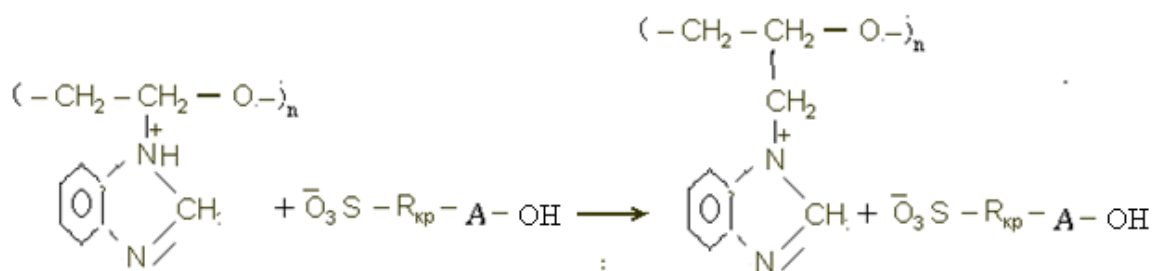
Примечание: тип активного красителя - МХТА – монохлортриазиновый; ДХТА – дихлортриазиновый; BC – винилсульфоновый

Для крашения шелковых нитей основы ткани «Хан-атлас» рекомендован кислотный способ, обеспечивающий более широкую цветовую гамму окрасок. В период 1998-2010 г.г., в соответствии с этим способом крашения, на основании выполненных исследований, рекомендованы следующие операции для повышения эффективности процесса колорирования:

- предварительная ферментативная активация шелка перед крашением методом «коса-буяк» путем замачивания резервированных либитов в растворе мальтаваморина (0.5 г/л) при температуре 25°C в течение 3-6 ч (продолжительность замочки в воде – 8-12 ч) (В.Д.Хамидова);

- фиксация красителей на ферментативно активированном шелке при крашении из раствора, содержащего бифункциональное соединение (этиленхлоргидрин), обеспечивающее дополнительную фиксацию активной и гидролизованной форм активного красителя;

- закрепление ковалентно не зафиксированной части активного красителя катионным олигомером на основе этиленхлоргидрина и бензимидазола (ЭПХГ-БИЗ) (Н.Г.Валеева, И.И.Исмаилов) по схеме



Реализация указанных операций позволила получить насыщенные, прочные окраски ткани «Хан-атлас», интенсифицировать процесс промывки окрашенного материала. Для 10-ти марок активных красителей их количественное содержание на шелке, после его ферментативной активации повышается на 2,2 – 49,5 г/кг (9-60%). Сочетание ферментативной активации с закреплением окраски препаратом ЭПХГ-БИЗ дает возможность увеличить степень полезного использования различных активных красителей на 36-85%, сформировать методом «коса-буяк» яркие, прочные окраски без негативного эффекта склеивания шелковых нитей основы.

Еще один путь повышения ковалентной фиксации активных красителей состоит в непосредственном введении в красильный раствор бифункционального соединения – этиленхлоргидрина (4-5 г/л), характеристика которого приведена в табл. 3.15

*Таблица 3.15 Характеристика интенсифицирующего агента
процесса крашения – этиленхлоргидрина*

Показатель	Значение показателя
Формула бифункционального соединения	$[Cl - CH_2 - CH_2 - OH]$
Внешний вид	Бесцветная малоподвижная жидкость с приятным запахом
Температура кипения, $^{\circ}C$	128,7
Плотность при 20 $^{\circ}C$, г/см 3	1.202
Взаимодействие с реагентами	Смешивается с водой, спиртами, эфирами в любых соотношениях, с водой образует азеотропные смеси (41% этиленхлоргидрина), $t_{кип}=98^{\circ}C$. Вступает в реакции, характерные для спиртов и галогидпроизводных углеводов.
Области применения	В качестве антифриза, растворителя эфиров целлюлозы, в лакокрасочной промышленности. Используется для получения этиленгликоля

Методами вискозиметрии, хроматографии, рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии доказано образование химических связей в системах «шелк-этиленхлоргидрин-краситель» и «шелк-этиленхлоргидрин – шелк».

По утвержденным технологическим регламентам на НПО «Атлас» внедрены в производство технологии прочного крашения основ ткани «Хан-атлас» активными красителями и выпущено около 30 тыс. метров тканей с черно-белыми и многоцветными рисунками в соответствии с разработанными техническими условиями (ТУ- 17-04-01-97).

Ткани «Хан-атлас» с колористикой активными красителями характеризуются более устойчивыми окрасками, но по яркости, уступающими традиционным основным красителям, особенно, в розовых, фиолетовых, синих и зеленых (холодном и теплом) цветах. В этой связи, разработаны смесовые красильные композиции на основе активных с небольшими добавками основных красителей с закреплением окрасок на стадии заключительной отделки после процесса ткачества.

Для обеспечения высокого уровня устойчивости окрасок к мокрым обработкам осуществлен целенаправленный выбор активных красителей: для розового цвета – остазин красный, для синего цвета – остазин синий, для холодного зеленого цвета – остазин бирюзовый. Фиолетовый и теплый зеленый цвета воспроизводятся смесью остазиновых красителей: синий + красный (1:1) и желтый + синий, которые по интенсивности и цветовому тону близки, но по

чистоте цвета уступают традиционным цветам ткани «Хан-атлас», полученным основными красителями.

Композиции активных и основных красителей обеспечивают необходимые колористические показатели окрасок, а их прочность на 1-2 балла выше по сравнению с традиционным процессом крашения.

Окончательное закрепление окрасок основных нитей ткани «Хан-атлас» происходит после процесса ткачества в ходе операции заключительной отделки, которая проводится аппретом на основе препарата АЦФ (ацетонформальдегидная смола) (Хасанова С.Х., 2003 г.) и аппретом на основе препарата К-4 (Мирзахмедова М.Х. 2010 г.) представляющего собой продукт гидролиза отходов производства волокна «нитрон».

ГЛАВА IV

ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ПЕЧАТАНИЯ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

4.1. Общие представления о процессе текстильной печати

В общем виде печатный процесс состоит из следующих основных стадий:

- подготовка текстильного материала к процессу печати;
- печать (нанесение печатных изображений на текстильный материал);
- сушка;
- зреление (запаривание) или термообработка напечатанного материала для фиксации красителя;
- промывка с целью удаления загустителя и не зафиксированного красителя (кроме печатания органическими и неорганическими пигментами);
- сушка напечатанного материала

Текстильная печать является одной из самых распространенных технологий художественно-колористического оформления текстиля. Известны следующие способы печати и близкие к ним методы оформления текстильных материалов и изделий:

- ручная набивка с помощью резных форм;
- трафаретная печать;
- печать металлическими гравированными валами (вальная печать);
- печать плоскими и ротационными сетчатыми шаблонами (фотофильм-печать или шелкография);
- термопереводная (сублимационная) печать;
- вытравная и резервная печать;
- пигментная печать с оригинальными эффектами узорчатой расцветки;
- пенная печать с использованием в качестве печатных красок микрогетерогенных высокодисперсных вязких, стабильных газо-жидкостных систем;
- печать ворсом (флоком) с его нанесением в электростатическом поле;
- печать природноокрашенных льняных тканей методом отбеливания;
- капле-струйная (цифровая) печать;
- роспись тканей в технике горячего и холодного батика;
- аэрография;
- оформление тканей с приемами насыпей и аппликации

Отличительной особенностью процесса печатания в сравнении с крашением текстильных материалов, является формирование на поверхности материала одно- или многоцветной узорчатой расцветки в виде композиций рисунков с использованием вязкого загущенного состава, называемого *печатной краской*, которая состоит из красителя, загустителя и вспомогательных веществ. Выбор вспомогательных веществ определяется видом волокнистого материала, классом красителя и типом используемого печатного оборудования.

В качестве загустителя в каждом конкретном случае текстильной печати используются высокомолекулярные вещества, способные к повышению вязкости в водном растворе. К ним относятся: крахмал и его производные, эфиры целлюлозы, мука из плодов тропических растений, камеди, альгинаты, эмульсионные системы типа «масло в воде» и «вода в масле», карбоксилированные акриловые сополимеры, вспененные газо-жидкостные системы. Загустители должны обеспечивать печатной краске необходимый уровень вязкости для формирования рисунков на текстиле с четким контуром и легко удаляться с напечатанного материала в процессе промывки.

Печатная краска должна обладать однородной консистенцией, обеспечивать четкость отпечатка на ткани, хорошо смачивать гравюру печатного вала, удерживаться в ней при печатании и равномерно переходить на ткань, легко проникать через ячейки сита печатного шаблона, обладать оптимальными деформационными свойствами, стабильностью при хранении и устойчивостью при различных режимах работы печатного оборудования, быстро и равномерно набухать в зрельнике или при высокотемпературной обработке с полной отдачей красителя при его переходе на текстильный материал.

При печатании, в отличие от крашения, стадия внешней диффузии молекул красителя в растворе и их сорбции на поверхности волокна утрачивает свое значение, так как краситель сразу контактирует с субстратом после нанесения на материал печатной краски. В этом случае молекулы (ионы, частицы) красителя более или менее прочно удерживаются макромолекулами полимера-загустителя, что препятствует их внутренней диффузии, которая также тормозится высушиванием материала после нанесения на него печатного состава. В высушенном материале краситель «цементируется» в пленке загустителя и для протекания процесса диффузии необходимо набухание и размягчение этой пленки, что достигается достаточно длительным запариванием напечатанной ткани в среде влажного насыщенного пара или ее высокотемпературным прогревом при наличии в печатной краске веществ, пластифицирующих пленку загустителя и обеспечивающих протекание внутренней диффузии красителя.

Поскольку прямые методы оценки взаимодействия красителей и загустителей в достаточной степени не разработаны, провести такую оценку возможно путем сравнения величин тепловых эффектов «плавления» ($\Delta H_{пл}$) гелей загустителей в присутствии и отсутствии красителя. В данном случае, речь идет об обратимом взаимодействии и создании таких связей («мостиков»), которые легко разрушаются в необходимый момент высвобождения красителя для его диффузии в волокнистый субстрат.

Для водного раствора загустителя значение $\Delta H_{пл}$ невелико (5-7 кДж/моль), что свидетельствует о слабом взаимодействии макромолекул в пространственной сетке полимера (силы ван-дер-ваальса). Введение красителя сопровождается повышением значений $\Delta H_{пл}$ до 22.3 кДж/моль и внешне проявляется в резком повышении вязкости раствора загустителя. Повидимому,

при взаимодействии красителя с загустителем доминируют водородные связи со средней энергией на уровне 20-29 кДж/моль.

Наибольшей склонностью к взаимодействию с водорастворимыми красителями обладают загустители, не содержащие одноименно заряженных групп. В то же время, загустители с предельно упорядоченным расположением функциональных групп (например, карбоксильных) вдоль цепи макромолекул (как в альгинате натрия) практически не вступают во взаимодействие с красителем. Четко выраженной тенденцией к взаимодействию с загустителями обладают нерастворимые в воде красители, например, кубовые. При их введении в раствор загустителя резко возрастают вязкость и пластический предел прочности структуры. (P_m). Значения P_m характеризуют суммарный эффект структурирования системы и определяются как средней прочностью отдельной «мостиковой» связи, так и общим числом образованных связей.

При введении в раствор загустителя мочевины или других гидротропных веществ значение $\Delta H_{пл}^0$ практически не изменяется, а значение P_m – резко снижаются, что свидетельствует о том, что мочевина не затрагивает связей между смежными макромолекулами загустителя, а вызывает разрыв части поперечных водородных связей, что приводит к снижению вязкости системы и предела пластической прочности. Таким образом, мочевина является эффективным регулятором процесса взаимодействия красителя и загустителя и широко используется при применении печатных красок на основе различных загустителей и классов красителей.

Исходя из изложенного, выбор загустителя для печатных композиций базируется на обеспечении их устойчивости к действию различных химических реагентов и отсутствию взаимодействия с красителем.

4.2 Структурно-механические и реологические свойства печатных красок

Печатная краска характеризуется вязкостью (η), текучестью ($1/\eta$), тягучестью, пластичностью, упруго-эластическими свойствами, типом вязкого течения (ньютоновское, пластическое, псевдопластическое, дилатантное и др.), тиксотропностью или реопексией, а также характером изменения реологических показателей под действием внешних механических напряжений.

У растворов загустителей характер вязкого течения отличается от истинных ньютоновских жидкостей, вследствие наличия межмолекулярных связей и взаимодействий, а также специфической пространственной структуры. Вязкость растворов загустителей носит название «кажущейся» или «эффективной» (η^*) и она определяется следующим соотношением

$$\eta^* = \tau/D \quad (4.1)$$

где τ – напряжение сдвига, Па, D – скорость сдвига, c^{-1}

Загустители обладают поверхностными и объемными свойствами. Среди объемных наиболее значимы деформационные и механические характеристики, а также способность к взаимодействию с красителем.

Механические и деформационные свойства загустителей зависят от их внутренней структуры.. У подобных объектов различают два вида деформационных свойств:

- структурно-механические, определяющие степень сохранности внутренней структуры;
- реологические, которые относятся к начальному периоду частичного разрушения структуры объектов в режиме их вязкого течения.

Деформационные изменения загустителя при сохранении внутренней структуры в критических условиях (например, при давлении вала печатной машины величиной $5.84 \cdot 10^6$ Па) являются совокупностью его механических свойств (упруго-эластических, пластических, релаксационных и др.). При этом загуститель может иметь конденсационный или коагуляционный тип структуры. Конденсационная структура образуется при охлаждении горячего раствора загустителя в отсутствии перемешивания, а коагуляционная - при перемешивании охлажденного раствора. Коагуляционная структура полностью, а конденсационная частично обладают тиксотропными свойствами. *Тиксотропность* – способность структуры загустителя или печатной краски к восстановлению после снятия механической нагрузки. Данное свойство обеспечивает полноту перехода печатной краски от печатного органа на текстильный материал: под действием печатного вала или ракли краска частично (в среднем на 20-25%) разрушается, снижает свою вязкость и приобретает способность к переходу на поверхность текстильного материала. После снятия внешнего давления (выход из жала валов или подъем ракли), благодаря тиксотропным свойствам, структура и вязкость печатной краски восстанавливаются, что позволяет обеспечить четкость контуров печатного рисунка. Тем самым, проявляется связь между реологическими и печатно-техническими свойствами красок, которые определяют качество текстильной печати. Для большинства загусток и печатных красок степень тиксотропного восстановления структуры (А) составляет 75-90% (тиксотропные свойства), но известны случаи, например, для вспененных печатных красок, когда величина $A > 100\%$, вследствие высокой упругости микропузырьков воздуха в пене. В этом случае проявляются *реопектические* свойства печатной композиции и возникают затруднения с пропечаткой текстильного материала на необходимую глубину.

В процессе печатания большое значение имеют показатели тягучести, пластичности и эластичности печатной краски. *Тягучесть* – является результатом процессов пластической деформации и разрушения внутренней структуры печатной краски и зависит от вида и концентрации загустителя и величины прилагаемой внешней нагрузки.

Если рассматривать загустку и печатную краску как дисперсные системы, то они характеризуются следующими показателями:

G_1 – модуль условно-мгновенной упругости;

G_2 – модуль упругости, обратная величина которого ($1/G_2$) характеризует обратимую эластическую деформацию системы реализуемой во времени;

η_1 – вязкость релаксационного сдвига;

η_2 – вязкость упруго-эластического состояния. Обратная величина ($1/\eta_2$) показывает максимальную начальную скорость медленно протекающей эластической деформации;

P_k – напряжение критического сдвига упругости (истинная граница тугучести)

Если напряжение сдвига $P < P_k$, то в такой системе наблюдается только упругая (обратимая) деформация. В случае, когда $P > P_k$ – система характеризуется пластическим течением.

При наличии в печатной краске обоих видов вязкого течения, она может рассматриваться как эластично-пластическая система и ее свойства будут определять уровень печатно-технических показателей (четкость контура рисунка, степень пропечатки материала, колористические показатели окрасок, мягкость грифа напечатанного материала и др.)

4.3. Печатно-технические показатели красок и методы их определения

Качество текстильной печати оценивается комплексом печатно-технических показателей, которые зависят от таких факторов, как: структура текстильного материала, реологические и структурно-механические свойства красок, скорость печати и тип оборудования. Структура ткани характеризуется типом ткацкого переплетения, пористостью, свойствами нитей, в частности, их круткой, гладкостью поверхности и качеством подготовки.

Вязкость печатной краски измеряется специальными приборами – *реотестами* различных типов. На ротационных вискозиметрах возможно построение реологических кривых вязкого течения загусток и печатных красок (в логарифмических координатах « $\lg \tau - \lg D$ » представляющих собой прямые линии), показывающих к какому реологическому типу (состоянию) принадлежит данный объект. На рис. 4.1 показаны примеры реологических кривых течения в логарифмических координатах.

С использованием значений угла α может быть рассчитана динамическая устойчивость структуры (ДУС) загусток и печатных красок в виде

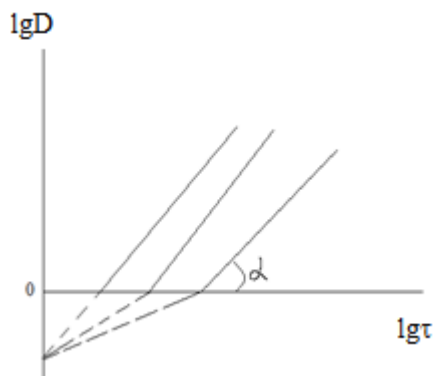


Рисунок 4.1. Графическое представление вязкого течения печатных красок в логарифмических координатах « $\lg \tau - \lg D$ » τ –напряжение сдвига; D – скорость сдвига; α – угол наклона, характеризующий динамическую устойчивость структуры (ДУС)

$$\text{ДУС} = (90^\circ - \alpha) / (\alpha - 45^\circ) \quad (4.2)$$

Более низкие значения ДУС свидетельствуют о способности печатной краски к более глубокому пропечатыванию структуры текстильного материала.

В процессе печатания текстильных материалов глубокое проникновение краски в его структуру обеспечивается при применении оборудования с гравированными металлическими валами и сетчатыми шаблонами (плоскими и ротационными)..

На вальных машинах это достигается путем прогиба ткани в растровых элементах (штрихах) гравюры печатного вала под воздействием давления, создаваемого в контактной полосе печатной пары посредством прижима гравированного вала к грузовику печатной машины. Отрезок штриха, находящийся в зоне действия внешнего давления, распределенного по ширине контактной полосы печатной пары, называется активной зоной, в которой осуществляется переход печатной краски в ткань (А.В.Сенахов). При вращении печатного вала происходит непрерывное перемещение активной зоны вдоль штриха со скоростью $W/\sin \alpha$, где W – скорость движения ткани в процессе печати, α – угол наклона штриха к оси печатного вала.

Количество краски (Q), переходящей на ткань из гравюры площадью S_r

$$Q = n_r q \quad (4.3)$$

где q – количество краски, перешедшей на ткань в активной зоне штриха; $n_r = S_r/S_a$ – суммарное число активных зон штрихов, приходящихся на гравюру площадью S_r ; S_a – площадь поверхности активной зоны штриха

$$S_a = 2x_0 b \quad (4.4)$$

где $2x_0$ – длина активной зоны штриха; b – ширина штриха (рис. 4.2)

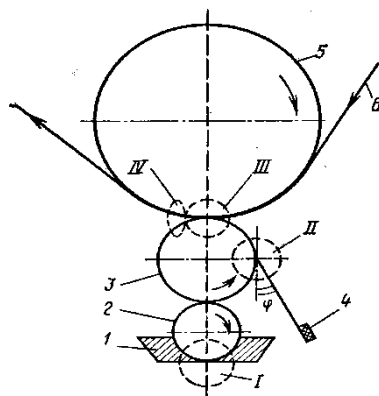


Рисунок 4.2 Схема печатной машины с металлическими гравированными валами.

1 – ящик с краской; 2 – щетка; 3-печатный вал; 4-ракли; 5-грузовик; 6-ткань.

Состояние печатной краски в вальной печатной машине зависит от режима ее работы в основных рабочих зонах (1-IV

- в зоне I состояние краски определяется частотой вращения щетки и наименьшим расстоянием между поверхностью щетки и стенками ящика (эти параметры определяют величину градиента скорости сдвига, действующего на краску, находящуюся в ящике);

- в зоне II - поведение краски зависит от угла наклона ракли к поверхности печатного вала (φ), его диаметра и частоты вращения (ω), а также параметров гравюры вала (H_r и β);

- в зоне III – состояние краски обусловлено скоростью движения ткани (W), параметрами гравюры и диаметром печатного вала, упруго-эластическими свойствами лапинга и величиной прижима печатного вала к грузовику. Упругие свойства лапинга и давление в печатной паре (прижим вала к грузовику) определяют ширину контактной полосы, в которой осуществляется переход краски и формирование отпечатка (рисунка) на ткани. Длительность этого процесса составляет всего 0.01 с при ширине контактной полосы в пределах 1-2 см.;

- в зоне IV – состояние печатной краски зависит от скорости движения ткани, параметров гравюры и диаметра печатного вала.

Зависимость количества печатной краски, перешедшей на ткань (Q) в процессе печати, от параметров гравюры вала выражается уравнением

$$\lg Q = \lg \text{Const} + \frac{3}{4} (H_r \lg \beta/2) \quad (4.5)$$

где H_r – глубина штриха; β – угол раскрытия штриха, град. (рис. 4.3)

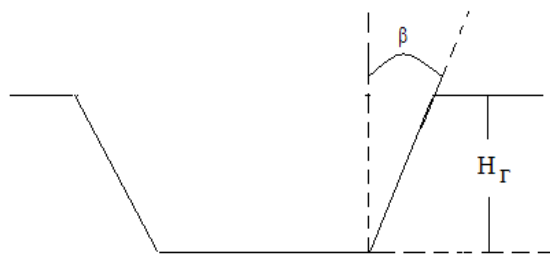


Рисунок 4.3 Схема штриха гравюры печатного вала

Печатные машины с гравированными валами используются, главным образом, для узорчатой расцветки хлопчатобумажных и льняных материалов с повышенной прочностью, так как градиент скорости сдвига в зоне контактной полосы печати достигает 5000 с^{-1} при высокой скорости движения ткани (до 120 м/мин).

При печатании на оборудовании с сетчатыми шаблонами течение краски в зазоре между плоскостями, сходящимися под углом при движении одной из них, сопровождается образованием внутри этого угла еще одной плоскости с нулевой скоростью движения, расположенной под углом α к той плоскости, относительно которой происходит движение. В том случае, когда расход краски в вершине угла отсутствует, его величина определяется выражением

$$\beta = \frac{\alpha_{n\left(\frac{-2n+1}{n}-1\right)}}{n+1} \quad (4.6)$$

где n - индекс вязкого течения краски

Если поверхность, относительно которой происходит движение печатной краски, является ситом шаблона, то расход краски через ячейки сита шаблона при постоянном объеме краски, перемещающейся на определенное расстояние, составит

$$Q_{\alpha} = \frac{A(1 + \beta/\alpha)}{V} \quad (4.7)$$

$$\beta = C\eta V \quad (4.8)$$

где $C = \text{const}$; η – динамическая вязкость краски, Па с; V – скорость движения ракля, м/с A – параметр, отражающий гидродинамические характеристики сита шаблона.

Уравнения (4.6) и (4.7) показывают, что расход печатной краски зависит от угла наклона ракли. Поскольку величина A пропорциональна текучести краски, а B – произведению ηV , уравнение (4.6) можно представить в виде

$$Q_{\alpha} = A_1 \left(\frac{1}{\eta V} + B_1/\alpha \right) \quad (4.9)$$

где A_1 и B_1 – постоянные величины.

Согласно уравнению (4.9) между расходом краски в процессе фотофильмпечати и ее текучестью имеется прямопропорциональная зависимость. Для обеспечения необходимой степени пропечатки материала рекомендуется усиление прижима ракли и повышение давления в трубопроводах подачи краски в шаблон. При ротационной печати целесообразно предусмотреть подачу краски с обоих концов шаблона с максимальной шириной устройства, подающего краску на текстильный материал.

В процессе фотофильмпечати большое значение имеет выбор размера ячеек сита шаблона (номер, меш). Для наиболее распространенных гальваноникелевых печатных шаблонов размер ячеек сита и количество переходящей на ткань краски, в зависимости от номера сита, указаны в табл. 4.1.

Таблица 4.1 Характеристика процесса перехода печатной краски через ячейки сита ротационного шаблона

Номер сита шаблона	Диаметр ячейки сита, 10^{-6} м	Объем краски, перешедшей на ткань через сито шаблона, $\text{см}^3/\text{см}$
40	110-115	45-50
60	95-105	35-40
80	85-90	20-25
100	82-85	16-18

Примечание: номер сита шаблона показывает число отверстий, расположенных на 1 см длины сита.

Качество печатного рисунка, воспроизведенного на текстильном материале, определяется комплексом специальных печатно-технических показателей, к которым относятся: четкость контура рисунка (ЧКР), ровнота печати (РП), степень пропечатки материала (СП), интенсивность цвета окраски (К/С), степень фиксации красителя (СФ), выбираемость красителя (ВК).

1. Четкость контура рисунка (ЧКР) (рис. 4.4)

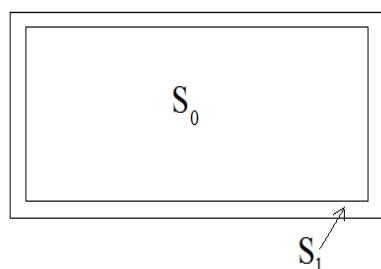


Рисунок 4.4. К определению показателя четкости контура печатного рисунка.

S_0 – площадь квадрата на сите шаблона, см^2 ; S_1 – площадь квадрата на напечатанном материале, см^2

$$\text{ЧКР} = S_0/S \cdot 100\% \quad (4.10)$$

Четкость контура печатного рисунка показывает степень растекания печатной краски за предела контура рисунка на поверхности текстильного материала. Средняя величина растекания краски за пределы контура рисунка на различных материалах показана в табл. 4.2.

Таблица 4.1 Средние значения растекания печатной краски за пределы контура рисунка на различных текстильных материалах

Текстильный волокнистый материал	$\Delta l \cdot 10^{-3} \text{ м}$
Хлопчатобумажный	0.10-0.15
Шерстяной	0.20-0.25
Шелковый	0.20-0.30
Ацетатный	0.35-0.40
Полиамидный	0.55-0.60
Полиэфирный	
Полипропиленовый	0.75-0.85

Примечание: $\Delta l = (l - l_0)/2$, где l – ширина полосы на напечатанной ткани; l_0 – ширина полосы на сите печатного шаблона

Величина Δl снижается с увеличением пористости, капиллярности, гигроскопичности и гидрофильности текстильного волокнистого материала.

2. Ровнота печати (РП) Данный показатель зависит от качества подготовки текстильного материала к процессу печати, вязкости и тягучести печатной краски, с увеличением которых неровнота окраски печатного рисунка выражена сильнее. Ровноту печати можно оценить по формуле

$$\text{РП} = 1/R_{\max} - \Delta R \quad (4.11)$$

где R_{\max} – максимальное значение коэффициента отражения, измеренного на окрашенной площади рисунка для 5-10 образцов напечатанного и промытого материала; ΔR – среднее арифметическое значение коэффициентов отражения, измеренных на 5-10 образцах

3. *Степень проникания печатной краски в структуру материала (степень пропечатки) (СП)* Величина СП определяется прямым микроскопическим методом по поперечному срезу волокна или рассчитывается по уравнению

$$СП = (W_{\text{исх}} - W_{\text{изн}}) / (W_{\text{исх}} - W_{\text{л}}) 100\% \quad (4.12)$$

где $W_{\text{исх}}$, $W_{\text{изн}}$ и $W_{\text{л}}$ – коэффициенты белизны исходного материала, изнаночной и лицевой сторон напечатанного материала.

4. *Выбираемость краски (ВК)* – оценивается путем фотоколориметрирования растворов, полученных из количеств печатной краски, содержащейся в гравюре печатного вала (площадью $4 \times 4 \text{ см}^2$) до и после процесса печати (концентрация определяется по оптической плотности растворов с помощью калибровочных графиков). Выбираемость краски (степень перехода на ткань) рассчитывается по формуле

$$ВК = D_0 / D 100 \% \quad (4.13)$$

где D_0 и D – значения оптической плотности анализируемых растворов.

5. *Интенсивность цвета окраски (K/S)* – определяется по функции Гуревича-Кубелки-Мунка в следующем виде

$$K/S = (1-R)^2 / 2R - (1-R_0)^2 / 2R_0 \quad (4.14)$$

где R_0 – коэффициент отражения поверхности исходной (не напечатанной) ткани; R – коэффициент отражения поверхности напечатанной ткани (лицевая сторона); K – коэффициент светопоглощения; S – коэффициент светопропускания

5. *Степень фиксации красителя (СФ)* – для определения степени фиксации красителя на текстильном материале (потерь при его взаимодействии с загустителем) весовым методом устанавливают количество печатной краски, нанесенной на образец ткани (C_t) (масса образца определяется до и после нанесения краски) и рассчитывается количество красителя в печатной краске ($C_{\text{исх}}$). После процесса печати (до промывки) печатная краска снимается с образца, растворяется и полученный раствор колориметрируется с целью определения концентрации не зафиксированного на волокне красителя (C_p).

Степень фиксации красителя рассчитывается по уравнению

$$СФ = (C_{\text{исх}} - C_p) / C_{\text{исх}} 100\% \quad (4.15)$$

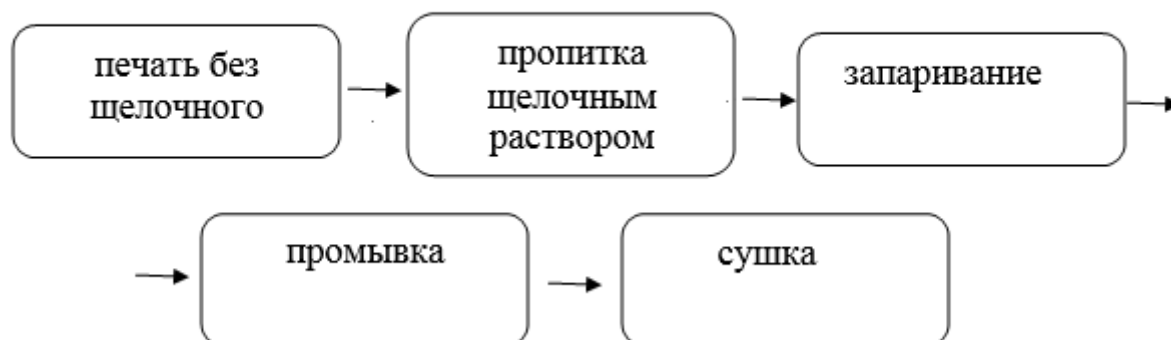
Печатно-технические показатели позволяют осуществить всестороннюю оценку качества узорчатой расцветки текстильных материалов различного волокнистого состава с применением разных классов красящих веществ.

4.4 Состояние и перспективы развития технологии текстильной печати

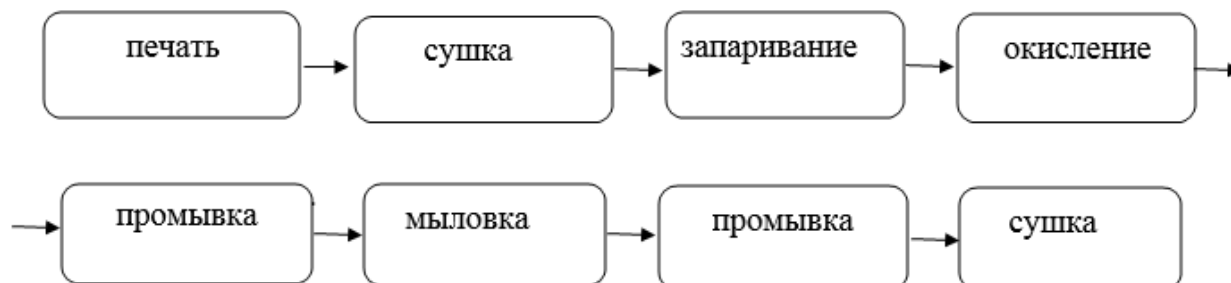
Технологии печати текстильных материалов подразделяются на одно- и двухстадийные



Одностадийная технология Активные красители



Двухстадийная технология Кубовые красители



В настоящее время печатание хлопчатобумажных и хлопко-полиэфирных тканей преимущественно производится на машинах с гравированными валами и цилиндрическими сетчатыми шаблонами. Имеют применение способы термопереводной, полихроматической и капле-струйной (цифровой) печати. Для фиксации красителей используются зрельники

различной конструкции, наиболее универсальным из которых является зрельник ЗЗУ- 4/260, работающий в четырех режимах. Для промывки напечатанных тканей применяются прогрессивные промывные линии ЛПС-140-10, ЛПСС-140, ЛПС-140-11 с промывными ваннами башенного типа.

Для формирования на текстиле качественных рисунков с яркими и прочными окрасками наиболее распространены следующие способы печати и классы красителей:

активные красители – применяются по одностадийному запарному, термофиксационному и двухстадийному способам;

кубовые красители – используются в печати по поташно-ронгалитному и двухстадийному способам;

нерастворимые азокрасители - в данном случае печатный процесс реализуется по двухстадийному (азотолирование ткани + печать загущенной диазосоставляющей) и одностадийному (смесью азо- + пассивной формы диазосоставляющей) способам;

пигменты – печать по упрощенной технологической схеме: нанесение рисунка → сушка → термообработка. Печать пигментами используется наиболее широко (более 80%), вследствие отсутствия операций запаривания и промывки, удобства реализации и высокого уровня экологической безопасности.

Печатание текстильных материалов из целлюлозных волокон.

Активные красители. При реализации одностадийного способа печати в состав печатной краски входят следующие компоненты: краситель, бикарбонат натрия, мочевины, загуститель и вода. В качестве загустителя необходимо использовать продукты, не взаимодействующие с активным красителем, например, альгинат натрия или карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ). Мочевина способствует повышению растворимости красителя, набуханию волокна, увеличению влажности ткани и при термической фиксации выполняет функцию среды (в форме расплава), в которой происходит реакция красителя с волокном. После нанесения печатного рисунка ткань высушивается с последующей фиксацией красителя влажным насыщенным или перегретым паром и горячим воздухом (термический зрельник)., а также ИК-излучением в радиационно-термической камере. После фиксации красителя ткань тщательно промывается и высушивается.

Двухстадийная технология печатания с целью исключения щелочного гидролиза активного красителя предусматривает на первой стадии нанесение на ткань печатной краски без щелочного агента с последующей сушкой и на второй стадии – пропитку щелочным раствором электролита с дальнейшей обработкой мокроотжатой ткани в скоростном зрельнике при температуре 120-125°C в течение 20-40 с. Далее следует многоступенчатая промывка (холодная вода-раствор СМС при кипении-горячая вода-холодная вода) до полного удаления загустителя, гидролизованного и не зафиксированного красителя.

Следует иметь в виду, что при реализации одностадийного запарного способа существует опасность гидролиза активного красителя, а

термофиксационный способ – требует применения высоких концентраций мочевины (150-200 г/кг).

В связи с особыми требованиями к загустителям при печати активными красителями проводятся исследования по созданию новых эффективных загущающих систем. В частности, проведена оптимизация составов щелочных вязких композиций, среди которых наиболее стабильную структуру имеет карбоксиметиловый эфир целлюлозы (продукт ПАЦ-В), который при концентрации 1% имеет пористую структуру, а при 2.5%- гелеобразную и предназначен для печатания активными красителями.

В Германии рассмотрены особенности физико-химических свойств смесовой загустки на основе гидролизованного полиакрилонитрила, полиакриламида и карбоксиметилированного крахмала и дана оценка качества печати хлопчатобумажных тканей активными красителями при ее применении.

Г.Ихтияровой (2008 г.) предложено введение в состав краски с активными красителями синтетических загустителей на основе карбоксиметилкрахмала, что позволяет снизить концентрацию мочевины без ухудшения реологических свойств печатной композиции и качества узорчатой расцветки.

М.А.Киселевой с соавторами (2011 г.) осуществлена оценка эффективности ряда марок карбоксиметилловых эфиров крахмала (КМК-ОК 50/04; КМК-Бур 70/04) и целлюлозы (КМЦ-7В, КМЦ-9В, КМЦ-9С и ПАЦ-В) производства ЗАО «Полицелл» при их использовании в качестве загустителей печатных красок. Близкое сходство по основным свойствам высоковязких марок указанных продуктов с импортным загустителем «Сольвитоза С-5» обеспечивает высокое качество печати активными красителями со значительным повышением степени их полезного использования.

Кубовые красители. Широкая цветовая гамма, яркость и высокая устойчивость окрасок к свету, мокрым обработкам и трению делает кубовые красители одними из наиболее перспективных в печатании тканей из целлюлозных волокон.

При печатании кубовыми красителями по двухстадийному способу на первой стадии происходит нанесение рисунка тонкодисперсной суспензией нерастворимого красителя, а на второй стадии – высушенную напечатанную ткань обрабатывают щелочно-восстановительным раствором, запаривают в скоростном зрельнике, подвергают окислению, мыловке, промывают и высушивают.

Двухстадийный способ печати имеет следующие преимущества: более полное использование кубового красителя, повышение ровноты окраски, быстрое проведение операции запаривания (40 с). Но, вместе с тем, данный способ требует наличия зрельника мокрого проявления, отечественный зрельник ЗМП-120 имеет ряд недостатков: при его работе возможно снижение четкости контуров рисунка, наблюдается высокий расход воды, пара и электроэнергии.

Фирмой «Goller» (Германия, 1995 г.) создан компактный запарной аппарат для обработки тканей, напечатанных активными и кубовыми красителями по двухстадийному и вытравному способам. Данный аппарат технологически удобен, имеет лучшие показатели ресурсосбережения, он оснащен низко модульной плюсовкой с установленной над ней запарной камерой. Пропитка ткани в плюсовке возможна методами «окунки» и «отжима», а по второму варианту – большим валом, опущенным в плюсовочный раствор. Расход ресурсов составляет: пара – 150-300 кг/с; электроэнергии, -30-35 кВт; длина ткани в заправке – 6-12 м.

В табл. 4.2 и на рис. 4.5 представлены составы растворов для фиксации активных и кубовых красителей в запарном аппарате и схема низко-модульной пропиточно-запарной машины фирмы «Goller» (Германия)

Таблица 4.2. Составы для фиксации активных и кубовых красителей в запарном аппарате фирмы «Goller»

Для активных красителей	Для кубовых красителей
Натрий силикат, мл-700	Дитионат Натрия, г-100
Na_2CO_3 , г-100	NaOH , 38°C Боме, см ³ - 100
Объем жидкости до 1 л.	Объем жидкости до 1 л.
Время запаривания 120 с. при 125 ⁰ С	Время запаривания 120 с. при 125 ⁰ С
Отжим, 70%	Отжим, 70%

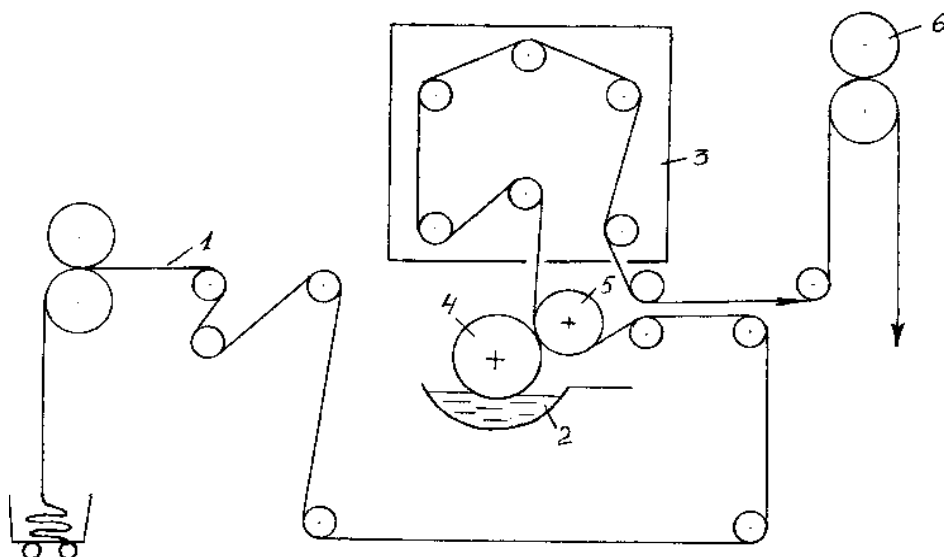


Рисунок 4.5 Схема пропиточно-запарной машины фирмы «Goller».

1.заправочное устройство, 2-пропиточная машина со стальным (4) и резиновым (5) отжимными валами; 3-запарная камера; 6-укладчик ткани.

Нерастворимые азокрасители находят применение в печатании хлопчатобумажных тканей в связи с яркостью и многообразием цветовых оттенков и устойчивостью полученных окрасок. Высокая скорость синтеза азокрасителя и мягкие условия реакции азосочетания не вызывают деструкции волокнистого материала, позволяют реализовать непрерывные технологии колорирования текстильных материалов. Нерастворимые красители используются не только в прямой печати, но и для получения вытравных и резервных эффектов.

Существует два промышленных способа печатания азоидными красителями:

- печатание загущенными диазосоставляющими по предварительно азотолерованной ткани;
- печатание смесью азотолов и пассивных форм диазосоединений

Первый способ используется, в основном, для грунтовой печати. В соответствии с ним на высушенную азотолерованную ткань наносится печатная краска, содержащая диазоль, ацетат натрия или уксусную кислоту (до значений рН, необходимых для протекания реакции азосочетания), загустку и воду. После печатания и сушки ткань может быть обработана в зрельнике для ускорения реакции азосочетания и получения более ярких и устойчивых окрасок. Далее ткань промывается и окончательно высушивается. Данный способ печати имеет следующие недостатки: неудовлетворительный расход азотола, который трудно удаляется с ткани и нарушает белизну фона напечатанного рисунка, существуют сложности в получении широкой цветовой гаммы в связи с необходимостью проведения в каждом случае операции азотолерования ткани.

Второй способ, в котором азо- и диазосоставляющие наносятся на ткань в составе одной краски, лишен указанных недостатков, но требует создания специальных условий для перевода пассивной формы диазосоединения в активную для сочетания с азотолами. Разработано несколько вариантов реализации данного способа, из которых наибольшее распространение получила печать нейтрально проявляющимися диазоаминолами (пологены, нейтрогены, диазоаминолы Н) Диазоаминосоединения в составе этих препаратов в обычных условиях стабильны, но в условиях запаривания в зрельнике при высокой влажности и температуре они разлагаются с выделением активного диазосоединения, которое вступает в реакцию с азотолем натрия, образуя на ткани нерастворимый азокраситель (пигмент).

Реализация данного способа печати заключается в нанесении на ткань краски, содержащей, например, пологен, мочевины, гидроксид натрия, сульфат магния, загуститель и воду с последующим высушиванием напечатанной ткани, ее запариванием, промывкой и сушкой. Полученные печатные рисунки характеризуются четкостью, а окраски – достаточной устойчивостью к физико-химическим воздействиям.

Пигментная печать занимает ведущую позицию в мировой текстильной печати, благодаря следующим преимуществам: простота технологии, наличие

широкой цветовой гаммы органических и неорганических пигментов и их низкий расход в процессе печати, исключение операций запаривания и промывки, возможность получения оригинальных эффектов колористического оформления текстиля, высокие показатели ресурсосбережения и экологической безопасности.

Пигменты нерастворимы в воде и в составе печатных композиций образуют тонкодисперсные системы. К пигментам неорганической природы можно отнести: оксиды цинка и титана, ультрамарин, сажу, металлические порошки (бронзовые, алюминиевые и др.). Органические пигменты представляют различные классы химических соединений: азо- и антрахиноновые, индигоидные, полициклокетонные, фталоцианиновые и др. Пигментные красители не проявляют сродства к текстильным волокнам и не проникают в их внутреннюю структуру, они закрепляются на внешней поверхности волокон (материала) в пленке специального связующего (пленкообразующего) вещества и удерживаются в ней за счет сил адгезии.

Основным требованием к пигментам в текстильной печати является высокая степень дисперсности их частиц, средний размер которых составляет $0.5-2 \cdot 10^{-6}$ м. Более крупный размер частиц пигмента будет превышать толщину пленки связующего вещества с резким снижением устойчивости окрасок к трению. Этот момент в совокупности с повышением жесткости грифа напечатанного материала составляют две главных проблемы пигментной печати. Поэтому к связующему веществу предъявляется ряд специальных требований: в условиях высокотемпературной обработки оно должно образовывать пленку с высокой адгезией к волокнистому субстрату, обладающую прозрачностью, эластичностью, устойчивостью к свету, мокрым обработкам и химчистке, механическим воздействием, нетоксичностью и стабильностью в отношении изменения цветового оттенка. Подобрать индивидуальный полимер, отвечающий всем перечисленным требованиям, практически невозможно. Поэтому на практике применяются композиции на основе термопластичных полимеров и термореактивных смол. Первые из них, чаще всего, являются производными акриловой или метакриловой кислот и служат для формирования прозрачной эластичной пленки. Термореактивные соединения – преимущественно, производные мочевины или меламина и триамина, содержащие в своем составе N-метилольные группы $[-N-CH_2OH]$, которые обеспечивают прочное закрепление пленки с частицами пигмента на поверхности текстильного материала. Сшивающие агенты подобного типа образуют прочные (ковалентные) связи одновременно с волокнистым субстратом и пленкой с частицами пигмента, обеспечивая их прочное закрепление на материале.

С целью снижения жесткости напечатанного материала первоначально в пигментной печати использовались эмульсионные загустки, обладающие хорошими реологическими свойствами и почти не содержащие сухого остатка. Однако, присутствие в составе этих загусток взрыво- и пожароопасных органических растворителей (бензиновые фракции, уайт-спирит и др.) не

позволяет в современных условиях осуществлять их промышленное применение..

В настоящее время в качестве загустителей для пигментной печати наиболее широко используются композиции на основе редкосшитых сополимеров акриловой и метакриловой кислот, а также акриловых сополимеров со средней степенью карбоксилирования, способных к загущению в щелочной среде (например, латексы БНК 40/4, МН-10, БНК 20/35), а также отечественных продуктов эмукрилов М и П, выполняющих функцию загустителя и сшивающего агента.

Имеется тенденция к созданию малокомпонентных пигментных композиций на основе акриловых и полиуретановых сополимеров, где базовые компоненты обладают универсальностью и способны одновременно выполнять функции загущающих, пленкообразующих и сшивающих компонентов.

Разработок в области совершенствования составов для пигментной печати очень много, ведущие фирмы в области текстильной химии и технологии уделяют этому направлению самое пристальное внимание. Можно привести примеры некоторых отечественных и зарубежных разработок. В частности, предложена закрепляющая композиция для пигментной печати, включающая акриловое связующее, сшивающий агент на основе модифицированных мочевино- или меламиноформальдегидных смол, акриловый загуститель, загустку на основе крахмала, обработанного дикарбоновой кислотой с числом метиленовых групп от 0 до 4 и воду.

Изучены реологические и печатно-технические свойства загустителей и печатных красок на основе полиакриловой и полиметакриловой кислот и акриловых эмульсий БММ-2 и БММАК.

Запатентован состав краски для пигментной печати на текстильных материалах, содержащий, масс. ч.: вязкий раствор казеина – 10-20; дивинилстирольный латекс – 50-80; силоксановый низкомолекулярный каучук с вязкостью 10-70 пз – 3-8; диспергатор (неионогенное ПАВ) – 0.3-1.5; пигмент – 1.0-35; вода – остальное.

Еще один патент рекомендует применение композиции, включающей: пигмент, загуститель (препарат «Акремос-402 на основе метакриловых сополимеров, полученных методом эмульсионной полимеризации), связующее вещество («Рузин-14») на базе многокомпонентных сополимеров.

В пигментной печати хорошо зарекомендовала себя пенная технология, позволяющая решать проблемы ресурсосбережения, экологии, повышения качества напечатанных материалов. Для вспененных красок имеют значение показатели кратности, стабильности и размера пузырьков газовой фазы в интервале $40-60 \cdot 10^{-6}$ м. От этих значений зависят реологические и печатно-технические свойства пигментных красок, количественный расход красителей, загустителей и текстильно-вспомогательных веществ. Экономия только за счет снижения расхода загустителя достигает 50%. Одновременно повышается выход красителя (на 8-13%), значительно снижается жесткость напечатанного материала.

Обработка текстильного материала высокократными пенами с низким содержанием водной фазы позволяет увеличить скорость движения ткани в сушильно-ширильной машине с 10-15 до 25-40 м/мин, снизить температуру, в среднем, на 20-30°C.

Печатание вспененными составами преимущественно осуществляется на машинах с цилиндрическими сетчатыми шаблонами фирмы «Stork Brabant» (модель RSD), оснащенных пеногенераторами динамического типа и специальными аппликаторами, обеспечивающими равномерную подачу пены на поверхность текстильного материала. Уровень оптимальных свойств пен контролируется специальными датчиками и регулируется со специального пульта.

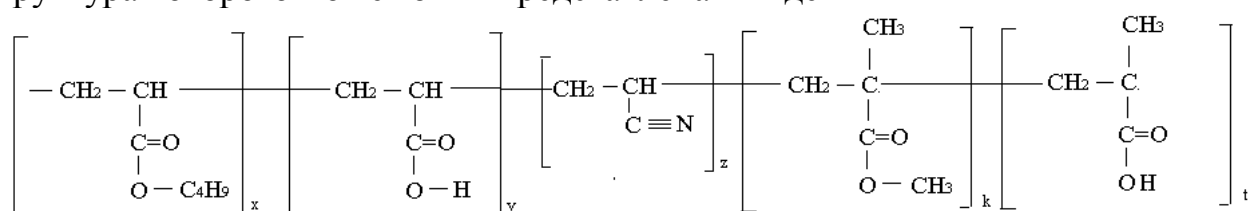
Примеры пенных печатных составов на основе различных классов красителей приведены в табл. 4.3.

Таблица 4.3 Составы пенных печатных красок на основе различных классов красителей

Пигментный краситель		
Компонент состава	Функция компонента	Концентрация, г/кг
Пигмент	Придание цвета	х
Алкопринт РТФ	Загуститель	19
Гидроксид аммония	Регулятор рН. катализатор	5
Лаурилсульфат натрия	Пенообразователь	10
Алкопринт РВА	Пленкообразователь	22
Стеарат аммония	Стабилизатор пены	8
Дисперсный краситель		
Алкопринт NTB	Загуститель	20-25
Стеарат аммония	Стабилизатор пены	8
Лаурилсульфат натрия	Пенообразователь	10
Гидроксид аммония	Регулятор рН	5
Дисперсный краситель	Придание цвета	х
Активный краситель		
Активный краситель (жидкая форма)	Придание цвета	х
Мочевина	Гидротропное вещество	100
Бикарбонат натрия	Щелочной агент	35
Лудигол	Защитный агент	10
Метилтаурин (метаупон)	Пенообразователь	7
Моноэтаноламид СЖК C ₁₀ -C ₁₆	Стабилизатор пены	15
Алкопринт РТА	Загуститель	Остальное

Алкопринты РТФ, НТВ, РТА являются синтетическими загустителями в форме жидких дисперсий акриловых сополимеров, выпускаемых английской фирмой «Ellaidd Colloid». Неионогенные акриловые сополимеры диспергируются в среде органических растворителей до размеров частиц $1 \cdot 10^{-6}$ м. В водно-щелочной среде эти частицы набухают с увеличением диаметра в 10 и объема в 1000 раз, а вязкости – до уровня, обеспечивающего необходимое качество текстильной печати.

В Санкт-Петербургском государственном университете промышленных технологий и дизайна на базе учебно-научно-инновационного комплекса «Текстиль: цвет и дизайн» при кафедре химической технологии и дизайна текстиля разработан малокомпонентный состав для пигментной печати на основе латекса МН-10 (Р.Н.Целмс, В.А.Епишкина, А.М.Киселев, 2010 г.), структура которого может быть представлена в виде



Дисперсия латекса МН-10 обладает низким значением поверхностного натяжения (36.7 мН/м), что объясняется повышенным содержанием гидрофильных групп в структуре сополимера. Эффективное смачивание и пропитка волокнистого материала составами на основе данного латекса ускоряет процесс пленкообразования, способствует более прочной фиксации частиц пигмента на волокнистом субстрате.

Применение малокомпонентной пигментной композиции на основе латекса МН-10 и силиконовых препаратов позволяет получить на целлюлозосодержащих текстильных материалах качественные рисунки с сохранением мягкости напечатанной ткани (табл. 4.4)

Таблица 4.4 Рецептура малокомпонентного пигментного состава и качество печати при его применении

Компонент состава	Концентрация, %	Показатели качества печати	Значения показателя		
			х/б	вискозная	Хл/лав
Латекс МН-10	92	Устойчивость окраски к сухому трению, балл	5	5	5
NH ₄ OH(25%)	1	Устойчивость окраски к мокрому трению, балл	5	5	5
Ultralaube E-620	4	Устойчивость окраски к стирке, балл	5/5/5	5/5/5	5/5/5
Пигмент	3	Интенсивность окраски, F(R)	21,0	22,3	21,4
		Жесткость ткани, мкНсм ²	1200	800	1100

Отсутствие в разработанной экоккомпозиции предконденсатов термореактивных смол делает ее высокостабильной и исключает возможность выделения формальдегида в процессе термообработки напечатанного материала. Малое количество нетоксичных компонентов в печатной краске позволяет снизить расход химических материалов, улучшить условия труда и обеспечить его безопасность при работе в печатных цехах текстильно-отделочных предприятий.

В.В.Капустиной (2011 г.) дополнительно установлено, что в процессе пигментной печати пленка, образованная на основе латекса МН-10 и окраска печатных пигментных рисунков устойчива к действию органических растворителей и, в частности, перхлорэтилена (устойчивость к химической чистке).

Термопереводная (сублимационная) печать синтетических текстильных материалов. Для художественно-колористического оформления синтетических и смесовых текстильных материалов большое значение имеет универсальный и перспективный способ термопереводной печати. Способ печати «сублистатик» впервые был представлен на международной выставке ITMA в Милане в 1975 году.

Способ термопечати имеет следующие преимущества: несложная технология, не требующая операций запаривания, промывки и сушки напечатанного материала (подобно пигментной печати), возможность формирования многоцветных эффектов и рисунков любой сложности при высокой производительности процесса, простое аппаратное оформление (при наличии бумаги с рисунком достаточно иметь термопресс или каландр, обслуживаемый одним рабочим), хорошая воспроизводимость результатов печати.

В связи с тем, что сублимационной способностью обладают, в основном, дисперсные красители, колорирование методом термотрансфера красителя используют для изделий из волокон, окрашивающихся этими красителями. Известен модернизированный вариант процесса термопечати, в котором для повышения гидрофобных свойств ткани из смеси полиэфирных и вискозных волокон предусмотрена модификация гидратцеллюлозного компонента путем присоединения к нему β -целлодекстрина при помощи монохлортриазина и этилендиамина с последующей сшивкой хитозаном через аминокгруппы аппретирующего покрытия.

Сублимационная способность дисперсных красителей (по группам) указана в табл. 4.5.

Сущность процесса термопереводной печати заключается в том, что первоначально рисунок наносится на специальную бумагу, легко сублимирующимися дисперсными красителями, затем бумага с рисунком накладывается на поверхность текстильного материала и обрабатывается на термопрессе или каландре при высокой температуре и давлении. В этих условиях происходит сублимационный перенос молекул дисперсных

красителей в газовой фазе с бумаги-подложки на материал с точным воспроизведением печатного рисунка (И.Ш.Абдуллин, Казань, 2010 г.)

Таблица 4.5. Сублимационные свойства различных групп дисперсных красителей

Группа красителя	Сублимационная способность, усл. ед.	Средняя молекулярная масса, а.е.м	Процент ионогенных групп	Процент неионогенных групп	Выход красителя на волокно, %
A	2.6-3.0	240-340	0	25	94-96
B	1.2-1.5	340-380	10	35	81-85
C	0.45-0.65	380-410	15	40	62-67
D	0.25-0.30	> 410	25	55	38-46

Условия термопереноса красителя определяются видом синтетического или искусственного волокна, из которых изготовлен текстильный материал (изделие) (табл. 4.6)

Таблица 4.6. Ассортимент дисперсных красителей для термопечати и оптимальные условия проведения процесса для различных синтетических материалов

Марка дисперсного красителя	Молекулярная масса, а.е.м	Волокнистый состав материала	Температура переноса красителя, °С	Продолжительность переноса, с.
Желтый З	269	Триацетатное (без С-отделки)	200	25
Желтый прочный 4К	332	Полиамидное	190-200	20-25
Оранжевый полиэфирный	323	Полиамидное	195-205	30-35
Оранжевый К	318	Полиакрило нитрильное	190-200	20
Ярко-розовый	331	Полиакрило нитрильное	185-195	35
Розовый 2С полиэфирный	269	Полиэфирное	210-220	20
Красный 2С	239	Полиэфирное	до 215	30
Фиолетовый К	236	Полиэфирное	200-210	25
Синий К	249	Полиэфирное +целлюлозное	220	30
Синий полиэфирный	345	Полиэфирное +целлюлозное	225	35

В настоящее время наибольший практический интерес представляет использование термопечати для колорирования тканей и трикотажных полотен из смеси целлюлозных и полиэфирных волокон.

Процесс сублимационной печати может быть реализован, например, на установке «Вакуумат» для сублимационной печати фирмы «Каннегиссер» (Германия) с рабочей скоростью от 2 до 35 м/мин. (рис. 4.6)

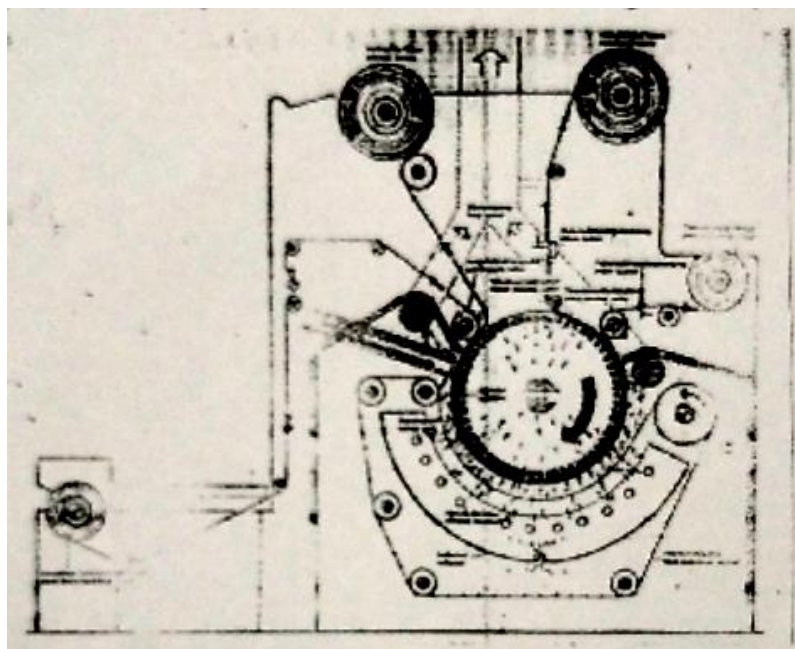


Рисунок 4.6 Схема термокаландра фирмы «Каннегиссер» (Германия) для термопереводной печати

При работе каландра необходимо обеспечить равномерное распределение температуры и ее постоянство во время процесса термопереноса рисунка с бумаги на текстильный материал. Минимальное поверхностное давление на ткань при трансфере красителя составляет 40-50 г/см, которое создается вакуумом через перфорацию рабочего цилиндра. Такой низкий уровень давления позволяет печатать тонкие ткани, ткани и трикотажные полотна с подвижной структурой без опасения их механического повреждения.

Полихроматическое крашение. Данный способ оформления текстиля позволяет наносить различные, в том числе, бесконтурные, рисунки и композиции на ткани, трикотажные и ковровые полотна. Его сущность заключается в том, что изображение формируется слегка загущенным красящим раствором на основе активных, кислотных, металлокомплексных или дисперсных красителей при помощи динамических головок с соплами (форсунками), через которые низковязкий окрашенный раствор разбрызгивается (распыляется) на поверхность материала. Динамические головки расположены на специальной панели, ширина которой равна ширине материала и движущейся над его поверхностью. Изменением скорости

движения панели и давления в динамических головках, можно получать различные цветовые оттенки и художественно-колористические композиции при оформлении тканей, ковровых и напольных покрытий..

После нанесения рисунка материал отжимается и запаривается для прочной фиксации красителя и обеспечения необходимой глубины прокрашивания ворсового покрытия (на 2/3 высоты ворса). При использовании активных красителей для регулируемого загущения раствора может быть использован отечественный смесовой загуститель на основе карбоксиметилкрахмала, полученного из отходов выращивания риса и синтетических полимеров вместо импортного загустителя «Manutex RS» на базе альгината натрия, сшитого солями кальция и магния (Г.А.Ихтиярова, 2011 г.). Состав загустителя, г/кг: натриевая соль карбоксиметилкрахмала -7.5-30; сульфат аммония – 4.5-4.75; гидроксид натрия – 3.5-4.0; стеарат натрия – 19.5-20.5; вода – до 1000. Применение данного загустителя дает возможность повысить степень полезного использования красителя на 15-20%, прочность окрасок – на 1-1.5 балла; снизить стоимость загустителя на 70-80% по сравнению с импортным продуктом.

В Германии (2011 г.) полихроматическое крашение используется для оформления параллельно уложенных текстильных лент.

Для нанесения бесконтурных композиций на тафтинговые полотна с полиамидным ворсом на предприятии «Нева-Тафт» (Санкт-Петербург) используются технологии «Ink-Jet» и «Chromo-Jet» печати с использованием специализированного оборудования для создания на поверхности материала полихроматических эффектов.

Капле-струйная (цифровая) печать (применение текстильных принтеров)

В последние 20-25 лет данный способ печати получает все более широкое распространение. С появлением текстильных принтеров и плоттеров стало возможным формирование композиций печатных рисунков практически без ограничения сложности изображений и числа цветовых решений.

Капли в текстильных принтерах формируются по термо- и пьезоэлектрическому принципу и в большом количестве (до 1 млн/с) наносятся на текстильный материал. Параметр разрешения определяет четкость рисунков и в настоящее время не уступает фотографическим изображениям.

Технологическое построение процесса струйной печати, в большинстве случаев, следующее:

- предварительная обработка материала вспомогательными веществами, обеспечивающими его эффективную пропитку и фиксацию красителей (прямых, кислотных, активных, дисперсных);
- нанесение печатного рисунка на капле-струйных машинах (текстильных принтерах), настроенных в соответствии с заданным изображением с помощью формирования и отрыва микрокапель в печатающих головках специальной конструкции;

- запаривание (или термообработка) напечатанного материала на специальной установке, входящей в состав комплекса для каплеструйной печати;

- промывка (в случае необходимости) и сушка напечатанного материала.

Печатные художественные композиции и рисунки творчески разрабатываются дизайнерами текстиля с помощью специализированных компьютерных программ и с большой точностью воспроизводятся на текстильном или каком-либо другом материале.

В настоящее время развитие струйной печати идет в направлении увеличения ширины формируемых изображений и повышения скорости процесса.

Развиваются исследования по созданию специальных растворов («чернил»), которые формируют печатное изображение. Как правило, это сложные, многокомпонентные композиции, состав которых обеспечивает их эффективное применение в текстильных принтерах. В частности, Н.А.Тихомировой и А.М.Киселевым (Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна) создан новый состав для каплеструйной печати полиамидных материалов (патент РФ 2433216, 2011 г.), содержащий, г/л: кислотный краситель – 0.05-0.5; карбоксиметилцеллюлоза – 24-32; сульфат аммония – 70-100; ПАВ -2-4; вода – до 1000. Применение водорастворимого загустителя вместо акриловых сополимеров, склонных к коагуляции в кислой среде и пленкообразованию, позволяет увеличить рабочий цикл принтера, сократить количество чисток печатающих головок, повысить четкость рисунка и устойчивость окрасок к трению.

Этими же авторами осуществлен сравнительный анализ реологических свойств ряда акриловых загустителей (Tanaprint EP 2310 и RL 873; Alcoprint CT-DP). Показана возможность замены поверхностноактивного вещества Tanasperse CJ отечественным препаратом феноксол 9/10, который сообщает красящей композиции тиксотропные свойства, обеспечивает глубину и качества прокрашивания ворса при нанесении рисунка на тафтинговое ковровое покрытие.

Известно использование плазмы атмосферного давления для повышения эффекта осаждения цветных чернил на хлопчатобумажную ткань с целью улучшения колористических характеристик рисунка (C.W.Kan, C.W.M Yuen, W.J. Tsoi, 2011 г.). В соответствии с рекомендациями авторов на ткань, предварительно обработанную плазмой атмосферного давления, каплеструйным методом наносится рисунок с использованием чернил, содержащих альгинат натрия или его смесь с хитозаном. Установлено, что предварительная плазменная обработка повышает степень фиксации красителя, четкость рисунка, яркость и прочность полученных окрасок. Одновременно ткань приобретает антибактериальные свойства.

По мнению специалистов капле-струйная печать может занять доминирующее положение при выпуске небольших объемов продукции.

ГЛАВА V

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНОЙ ОТДЕЛКИ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Основной целью заключительной отделки текстильных материалов является улучшение их качества, придание законченного товарного вида, повышение эстетических, потребительских и эксплуатационных качеств текстильных изделий, обеспечение их соответствия требованиям современных стандартов безопасности и качества.

В зависимости от назначения текстильной продукции волокнистым материалам сообщаются свойства добротности, мягкости, жесткости, эластичности, шелковистости, драпируемости, малоусадочности и несминаемости, а также такие специальные качества, как: водо- и маслоотталкивание, огнезащищенность, устойчивость к светопогоде, излучениям, антистатические и биоцидные и др.

Процессы заключительной отделки условно подразделяются на механические и химические, в то же время высококачественный текстиль выпускается при сочетании химических видов отделок с механическими обработками. В процессе химической отделки на материал наносятся специальные композиции химических препаратов в виде аппретов. Существуют общие и специальные виды химических отделок. Механические отделочные процессы включают сушку, ширение, каландрирование, прессование, механическую усадку, стрижку, чистку, правку уточных нитей, ворсование и др.

Ниже рассматриваются теоретические аспекты и технологические процессы заключительной отделки текстильных материалов.

5.1 Заключительная отделка тканей из целлюлозных волокон

Текстиль из натуральных и, в частности, целлюлозных волокон пользуется повышенным спросом в силу своей комфортности, хороших гигиенических свойств и повышенного уровня экологичности. Хлопчатобумажные, льняные, вискозно-штапельные ткани обладают многими преимуществами перед синтетическими и смесовыми. Одновременно, натуральный текстиль легче сминается, усаживается в процессе стирки, менее долговечен и огнестоек, более подвержен действию микроорганизмов. Эти недостатки могут быть устранены путем аппретирования тканей с применением специальных препаратов и текстильно-вспомогательных веществ с избирательным и эффективным характером действия.

Основными операциями заключительной отделки тканей из целлюлозных волокон являются: аппретирование, придание стандартной ширины и каландрирование.

Аппретирование производится с целью улучшения внешнего вида ткани, повышения ее износостойкости и придания специальных свойств. Аппретирование включает пропитку ткани нужным составом с последующей сушкой и, при необходимости, термической обработкой. Вид отделки и ее качество определяются назначением ткани, прочностью закрепления на ней аппрета, его устойчивостью к стиркам, химической чистке, инсоляции и другим воздействиям.

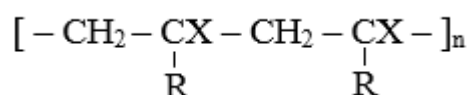
Для аппретирования хлопчатобумажных и льняных тканей широко используются *малосмываемые аппреты*, которые заменили обработку крахмалом по причине его вымываемости при стирке с потерей эффектов жесткости, гладкости и наполненности. Современные малосмываемые аппреты улучшают внешний вид тканей, придают им упругость, шелковистость, повышают устойчивость к истиранию, создают условия для удобства раскроя полотна и пошива изделий. Существуют следующие виды малосмываемой отделки:

- отделка МАПС - малосмываемый аппрет с применением термопластичных полимеров (смола);

- отделка МАРС – малосмываемый аппрет на основе термореактивных полимеров (смола);

- малосмываемая отделка полимерами на основе акриламидов $[CH_2=CHCONH_2]$, которые содержат ненасыщенные двойные связи и способны легко полимеризоваться и реагировать с подвижными атомами водорода гидроксильных групп целлюлозы.

Термопластичные полимеры являются высокомолекулярными соединениями, получаемыми в результате реакции полимеризации и имеющими общую формулу



В табл. 5.1 представлены примеры термопластичных полимеров, используемых в составе малосмываемых аппретов

*

Таблица 5.1 Термопластичные полимеры для малосмываемых аппретов

Название термопластичного полимера	X	R
Полиэтилен	H	H
Поливинилхлорид	H	- Cl
Поливинилацетат	H	-OCOCH ₃
Полистирол	H	-C ₆ H ₅
Поливиниловый спирт	H	-OH
Эфиры поливинилового спирта	H	-OC _n H _{2n-1}
Эфиры полиакриловой кислоты	H	-COOC _n H _{2n-1}
Эфиры полиметакриловой кислоты	CH ₃	-COOC _n H _{2n-1}

Указанные полимеры нерастворимы в воде и при отделке тканей применяются в виде водных дисперсий или эмульсий *синтетических латексов*. При нанесении на ткань латексы образуют на ее поверхности прозрачные высокоэластичные пленки с высокой адгезией к целлюлозному волокну, обеспечивающей несмываемость аппрета. При практическом использовании латексов для аппретирования тканей их разбавляют водой до концентрации 2-5% (по сухому остатку). Между адгезией пленки к субстрату и ее толщиной имеется обратно пропорциональная зависимость. Для повышения мягкости пленки в аппрет вводятся специальные добавки: ализариновое масло, стеарокс, СМС, кремнийорганические соединения. В процессе аппретирования ткань пропитывается, отжимается, высушивается или термообрабатывается в среде горячего воздуха.

Для аппретирования бельевых и белоземельных тканей (с мелким печатным рисунком) хорошие результаты дает использование полиметилметакрилового латекса (ПММА): $[-CH_2-C(CH_3)COCH_2]_n$. Он представляет собой эмульсию белого цвета с концентрацией сухого вещества 30-33% и образует прозрачную, эластичную пленку, повышающую белизну аппретированной ткани. Концентрация латекса при пропитке – 50-100 г/л, мягчителя – 2-3 г/л, при плюсовании мокроотжатой ткани концентрация латекса повышается до 160 г/л. Для некоторых артикулов ткани в состав аппрета целесообразно введение оптически отбеливающих веществ в концентрации 0.2-0.3 г/л.

Для аппретирования окрашенных и набивных тканей хорошие результаты получены при применении латекса СВХ, который образует на волокнистом материале эластичную прочную пленку с желтоватым оттенком.

В случае, когда необходима повышенная устойчивость ткани к истиранию, рекомендуется применение латекса на основе сополимера дивинила и стирола (СКС-30), который увеличивает данный показатель более, чем в 5 раз. Если в аппрет дополнительно ввести тонкодисперсный порошок диоксида кремния, то ткань приобретает повышенную плотность и добротность, а ее износостойкость увеличивается в 15 раз. Такой вид отделки предназначен для тканей, из которых изготавливается спецодежда, обладающая комплексом специальных качеств.

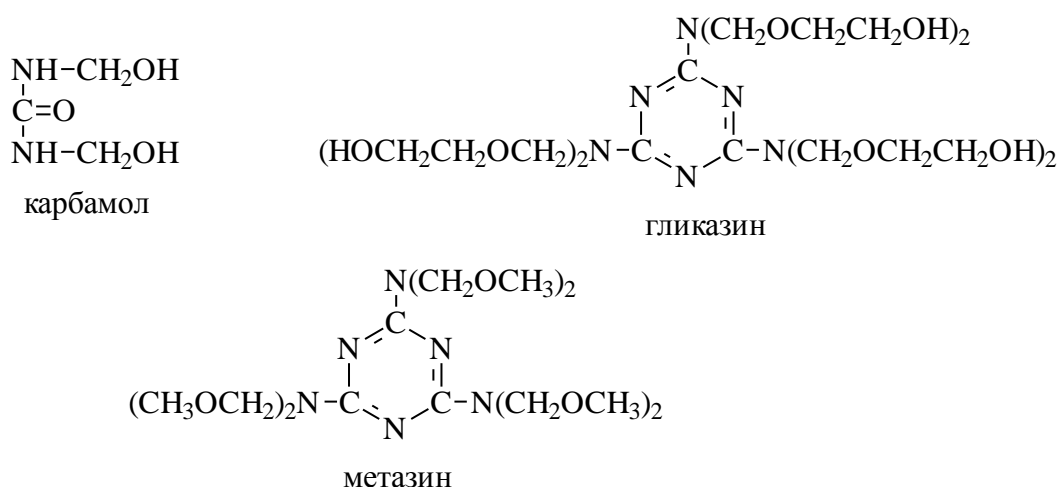
Для аппретирования часто используются полиэтиленовые и поливинилацетатные эмульсии, повышающие показатели прочности и устойчивости к истиранию и многократным стиркам изделий.

Широкое применение в процессах отделки синтетических латексов не говорит об отсутствии у них некоторых недостатков, в частности: склонности к коагуляции, налипанию на детали оборудования, что может служить причиной брака обработанных текстильных материалов.

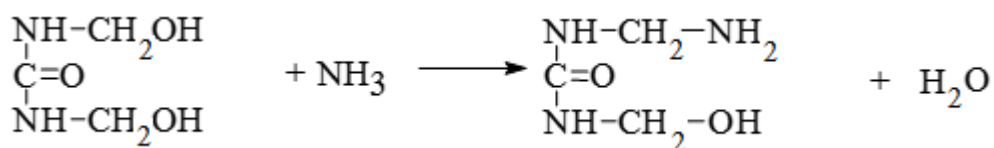
Термореактивные полимеры. В отличие от индивидуальных термопластичных полимеров, термореактивные смолы синтезируются непосредственно на волокнистом материале при его обработке соответствующими предконденсатами. Их особенностью является наличие в

структуре, как минимум, двух функциональных групп, взаимодействующих между собой по реакции поликонденсации с образованием высокомолекулярной смолы. Одновременно, каждая из этих групп может реагировать с функциональными группами волокна и пленки аппрета, выполняя, таким образом, функцию сшивающего агента. В результате этих взаимодействий, сопровождаемых образованием ковалентных связей, аппрет прочно фиксируется на ткани и характеризуется более высокими показателями устойчивости к истиранию и стиркам по сравнению с аппретами на основе синтетических латексов.

Примерами би- и полифункциональных соединений, способных к формированию пленок аппретов на основе термореактивных смол, могут служить *карбамол*, *метазин* и *гликазин*

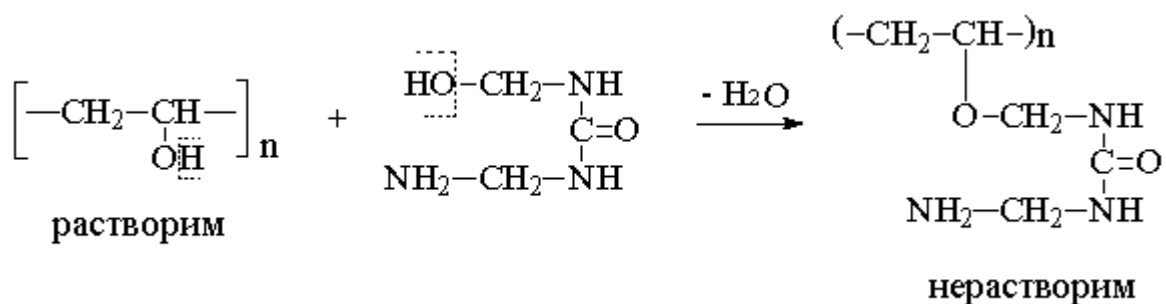


Для образования аппрета на основе карбамола используется данный препарат, модифицированный аммиаком и в смеси с поливиниловым спиртом или крахмалом. Модификация карбамола с целью снижения его реакционной способности осуществляется по схеме



Вследствие блокирования одной из метиловых групп аммиаком, модифицированный карбамол в условиях сушки при температуре не выше 100°C вступает в реакцию с крахмалом или поливиниловым спиртом, но не реагирует с целлюлозным волокном, предотвращая сшивку макромолекул целлюлозы, что позволяет избежать падения прочности ткани.

Реакцию модифицирования карбамола с поливиниловым спиртом, переводящую его в нерастворимую форму, можно представить следующим образом



Переход поливинилового спирта в нерастворимое состояние происходит достаточно быстро в присутствии потенциально кислого катализатора (NH₄Cl).

Таким образом, для получения МАРС-аппрета ткань пропитывается составом, содержащим карбамол, аммиачную воду (NH₄OH), поливиниловый спирт (или крахмал) и хлорид аммония с последующим отжимом и высушиванием. Если после сушки произвести термообработку при 130°C, то полученный аппрет практически не удаляется при стирках, что обусловлено отщеплением аммиака и возобновлением способности N-метилольных групп карбамола к реакции с целлюлозным волокном. В результате такой отделки ткань не теряет прочности, а ее устойчивость к истиранию повышается в 2-3 раза.

Гликазин и метазин также можно использовать для получения малосмываемых аппретов, как с наполнителями, так и без них, но эти препараты имеют более высокую стоимость по сравнению с карбамолом.

Малоусадочная отделка. Придание тканям из целлюлозных волокон малоусадочности относится к одной из главных задач заключительной отделки. Гидрофильные целлюлозные волокна с большим содержанием гидроксильных групп способны к сильному набуханию в водной среде с увеличением диаметра и уменьшением длины, что предопределяет склонность ткани к усадке в процессе эксплуатации (потенциальная усадка).

При обработке тканей в отделочном производстве их линейные размеры многократно изменяются (нестабильность размеров) и, соответственно, текстильные изделия способны менять свою форму (линейную, объемную) при их использовании. В связи с этим, нормы потребительской усадки строго регламентируются для тканей различного ассортимента и назначения.

Существуют механический и химический способы стабилизации линейных размеров текстильных полотен.

Химический способ базируется на использовании аппретов на основе предконденсатов термореактивных смол, обработка которыми приводит к стабилизации структуры волокна. Однако, при этом возможна постепенная деструкция поперечных связей между макромолекулами целлюлозы, падение прочности и рост усадки тканей.

Теоретические основы и химизм процесса придания свойств безусадочности идентичны сообщению несминаемости, поэтому ткани с малосминаемой отделкой одновременно обладают качеством безусадочности.

Для некоторых хлопчатобумажных тканей, которым требуются свойства безусадочности, но не обязательна несминаемость, разработана специальная технология ПУХО (противоусадочная химическая отделка). В этом случае предконденсаты термореактивных смол используются в более низких концентрациях, а сам процесс аппретирования происходит в мягких условиях. Технологический процесс строится таким образом, чтобы при минимальном падении прочности материала была обеспечена высокая стабильность поперечных связей между макромолекулами целлюлозного волокна, которая определяет эффективность мало- или безусадочной отделки. Для придания тканям свойств малоусадочности используются препараты на основе карбамола ЦЭМ, метазина, гликазина, этамона ДС и их смеси. Концентрация препарата и катализатора зависит от вида и назначения ткани, ее структуры и запаса прочности. Для улучшения грифа ткани и устойчивости отделочного эффекта к многократным стиркам рекомендуется введение в аппретаты эластомеров в виде термопластичных полимеров, среди которых лучшими свойствами обладают акриловые сополимеры. Они проявляют высокую реакционную способность по отношению к волокну и к предконденсатам термореактивных смол, что способствует стабилизации и упрочнению поперечных связей и, в целом, структуры целлюлозных волокон.

При проведении отделочного процесса ткань плюсуется подготовленным аппретом, отжимается, высушивается и подвергается мягкой термической обработке при температуре 120-130°C. Ткани с малоусадочной отделкой стабильны по линейным размерам и выдерживают не менее 10 бытовых стирок.

Таким образом, аппретирование сообщает тканям комплекс улучшенных потребительских свойств: красивый внешний вид, мягкость, малоусадочность и несминаемость, износостойкость, а изделиям – устойчивость формы в процессе эксплуатации.

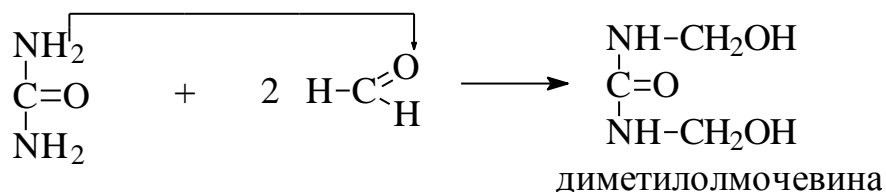
Малосминаемая отделка. Устойчивость тканей к смятию обусловлена эластическими свойствами целлюлозных волокон, в надмолекулярной структуре которых действуют слабые физические силы взаимодействия и водородные связи. В этих условиях, под воздействием механических нагрузок, в волокне возникают необратимые деформации, приводящие к образованию на ткани складок и заминов. Деформация смятия приводит к возникновению растягивающих усилий в определенных частях волокна и разрыву непрочных межмолекулярных связей, которые после снятия нагрузки не восстанавливаются и волокно не вытягивается и не распрямляется. Малосминаемость целлюлозной ткани может быть достигнута при условии, что основную долю деформаций под воздействием внешней нагрузки будут составлять быстрые эластические деформации, чему соответствует уменьшение подвижности макромолекул в аморфных зонах волокнообразующего полимера. Наиболее эффективным способом снижения взаимной подвижности макромолекул является их сшивка более прочными ковалентными поперечными связями, с увеличением числа которых растет доля быстрых

эластических деформаций с выравниванием складок и заминов ткани. При этом ткань приобретает свойство малосминаемости, а изделие – формоустойчивости.

Таким образом, для придания ткани упругих свойств и стабилизации структуры волокон необходимо чередование прочных ковалентных и слабых водородных связей между макромолекулами целлюлозного волокна. Это достигается при обработке ткани предконденсатами термореактивных смол и другими би- и полифункциональными химическими соединениями.

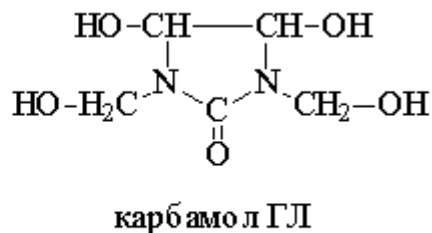
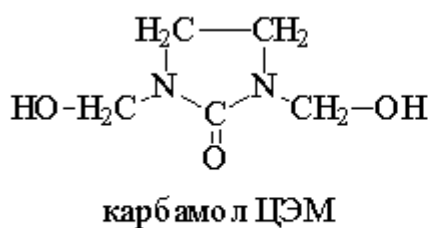
В качестве предконденсатов термореактивных смол используются различные соединения (препараты), которые условно можно разделить на три группы и в основу такого разделения положен принцип их различной активности по отношению к волокну, склонности к смолообразованию с учетом условий технологического применения.

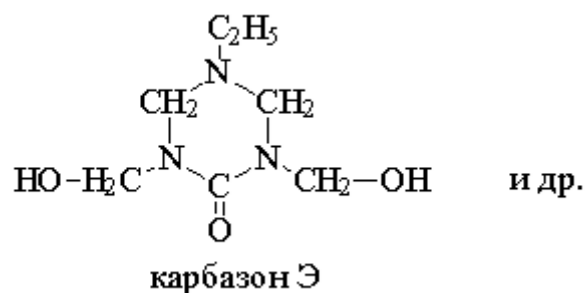
В первую группу входят продукты конденсации мочевины и меламина с формальдегидом (карбамол и метазин). Например, при взаимодействии мочевины с формальдегидом образуется диметилолмочевина



В данных соединениях наличие большого числа свободных метилольных групп и атомов водорода, связанных с азотом, приводит к тому, что их молекулы легче реагируют между собой, чем с целлюлозным волокном. При нанесении на ткань в условиях тепловой обработки они образуют водонерастворимое полимерное покрытие (смолу) сетчатой структуры. Для снижения реакционной способности и повышения стабильности подобных соединений их частично алкилируют с переводом метилольных групп в менее активные метилоксиметильные $[-\text{CH}_2-\text{OCH}_3]$.

Ко второй группе относятся соединения, более склонные к реакции с целлюлозным волокном, чем между собой. К ним относятся метилольные производные этиленмочевины, диоксиэтиленмочевины, пропиленмочевины и др. На основе этих соединений выпускаются следующие отделочные препараты

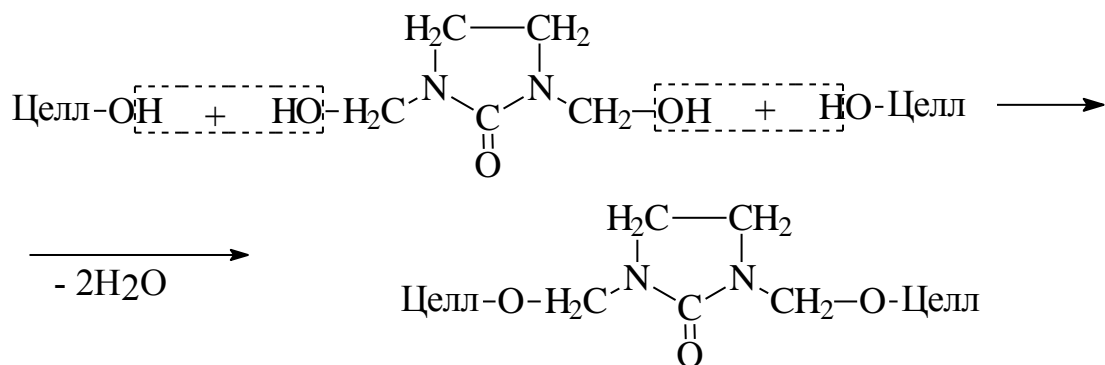




Для них характерным является отсутствие активного атома водорода у атомов азота, связанных с метилольными группами, что обуславливает резкое снижение активности в реакциях смолообразования, как в растворе, так и на волокнистом субстрате и более высокую устойчивость в процессе хранения.

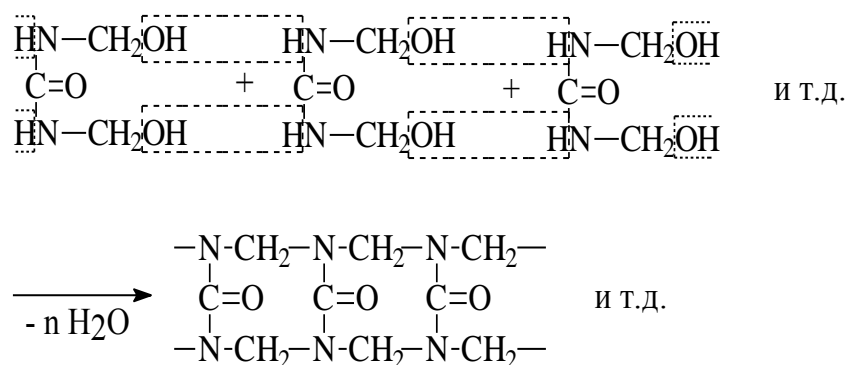
В третью группу входят отделочные препараты, предназначенные для придания эффекта малой сминаемости материалам в мокром состоянии. Наиболее известными и эффективными среди них являются: этамон ДС, сульфиск А, метилолакриламид, эпоксидные смолы, препарат ЛУР-1 и др.

Как уже отмечено выше, физико-химическая сущность придания материалам и изделиям свойств несминаемости и малоусадочности состоит в образовании между смежными макромолекулами целлюлозы прочных поперечных химических связей («сшивок»). На примере карбамола ЦЭМ (циклической диметилолэтиленмочевины) этот процесс можно представить в виде:

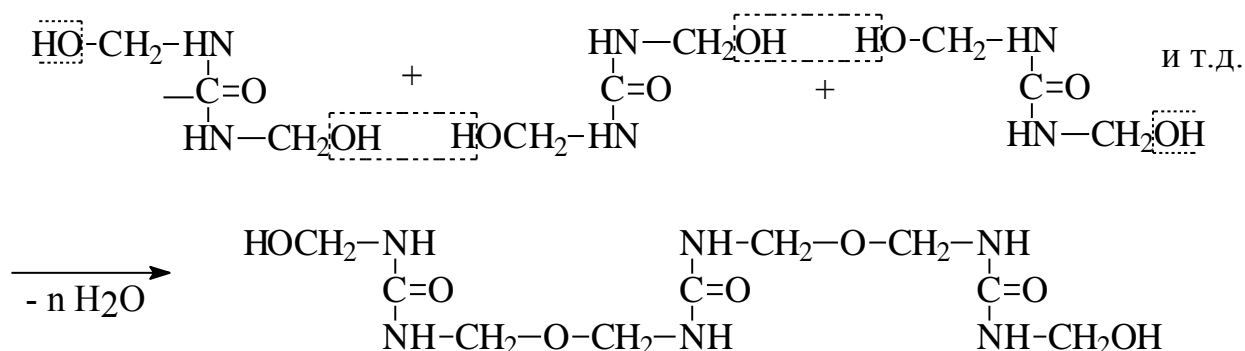


Увеличение количества поперечных связей приводит к улучшению показателей несминаемости и малоусадочности тканей, вследствие повышения упругости и стабилизации структуры волокна.

Наряду с процессом сшивки макромолекул целлюлозы, при малосминаемой отделке идут реакции смолообразования (для препаратов первой группы), в том числе с образованием полимеров сетчатой структуры



Возможно также присоединение предконденсатов термореактивных смол друг к другу посредством эфирных связей с образованием полимеров линейной структуры



Данный механизм реализуется для предконденсатов второй группы, не содержащих активных атомов водорода у атомов азота.

Предконденсаты первой группы при взаимодействии между собой образуют конденсационный полимер, отложение которого в порах и пустотах волокон повышает их упругость и увеличивает эффект несминаемости ткани.

Образование поперечных связей между макромолекулами целлюлозного волокна и смолообразование в объеме его структуры протекают при температурах выше 100°C и в присутствии потенциально кислых катализаторов (NH₄Cl, MgCl₂ · 6H₂O, Zn(NO₃)₂, AlCl₃, слабые органические кислоты и др.), которые при гидролизе или в результате термической диссоциации выделяют кислоту (ионы H⁺). Необходимо отметить, что формирование поперечных связей в структуре целлюлозных волокон, решая основную задачу придания свойств несминаемости и малоусадочности хлопчатобумажных тканей, одновременно приводит к повышению их жесткости и заметной потере прочности (это менее заметно на вязкозно-штапельных тканях).

Технологический процесс малосминаемой отделки тканей состоит из операций пропитки (плюсования), отжима, сушки, термической обработки и промывки. Пропитка ткани осуществляется раствором предконденсата термореактивной смолы в присутствии потенциально кислого катализатора со вспомогательными компонентами (смачиватель, мягчитель, пластификатор и др.). Смачиватель интенсифицирует процесс пропитки, особенно у тканей с низкой капиллярностью и гигроскопичностью. Мягчители, в качестве которых используются препарат АМ, алкамон ОС-2, аламин М, стеарокс 6,

кремнийорганические жидкости, устраняет нежелательное повышение жесткости ткани после ее аппретирования. Пластификатор повышает устойчивость ткани к истиранию, снижает потери ее механической прочности. Пластифицирующими веществами могут служить термопластичные полимеры, алкилфталаты, а также карбамид, воздействующий на структуру целлюлозы и связывающий выделяющийся формальдегид.

Совместное использование указанных компонентов в составе аппрета улучшает потребительские свойства тканей, повышает устойчивость отделочного эффекта.

Процесс пропитки ткани предконденсатами термореактивных смол осуществляется при температуре не выше 30°C, во избежание преждевременной конденсации N-метилольных соединений с образованием нерастворимых в воде продуктов.

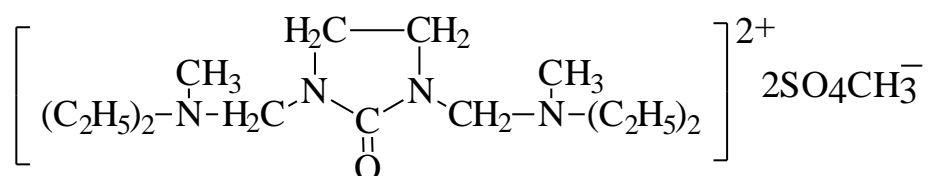
Сушка аппретированной ткани производится горячим воздухом таким образом, чтобы скорость проникновения предконденсата в структуру субстрата была выше скорости его конденсации в форму высокомолекулярной смолы. В связи с этим, сушка производится на игольчатых сушильно-ширильных машинах с постепенным подъемом температуры, согласованным со скоростью движения ткани. Одновременно обеспечивается стабилизация линейных размеров ткани по ширине.

Термическая обработка высушенной ткани осуществляется в среде горячего воздуха при температуре 140-160°C в течение 2-5 минут. В этих условиях происходит сшивка макромолекул целлюлозы поперечными связями и заполнение пор, капилляров и пустот волокна образованной отделочной смолой.

Промывка ткани в мыльно-содовом растворе проводится с целью удаления не прореагировавших веществ, формальдегида и других побочных продуктов реакции поликонденсации.

Несминаемость тканям из целлюлозных волокон в мокром состоянии можно сообщить также с использованием предконденсатов термореактивных смол, реагирующих с целлюлозой в присутствии потенциально кислых катализаторов или с применением специальных препаратов, обеспечивающих сшивку макромолекул целлюлозы в щелочной среде. При использовании традиционных предконденсатов термореактивных смол процесс проводится таким образом, чтобы необходимые реакции протекали в набухшем волокне. Например, ткань пропитывается раствором карбамола ГЛ, хлорида аммония и полиакриловой эмульсии в присутствии 1н раствора соляной кислоты, далее накатывается в ролик, обертывается полиэтиленовой пленкой и выдерживается при температуре 25°C в течение 24 часов с последующими операциями промывки и сушки. Существенным недостатком такого способа является его длительность, поэтому его применение нецелесообразно для небольших партий продукции в условиях работы малых производств.

Более перспективным является способ, основанный на использовании специального отделочного препарата «Этамон ДС»

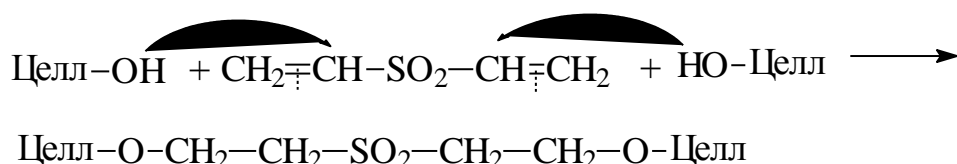


Взаимодействие данного соединения с целлюлозой протекает аналогично реакции с карбамолом ЦЭМ, но в рассматриваемом случае происходит выделение первичных аминов $[\text{CH}_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$, которые в условиях термической обработки вызывают набухание целлюлозного волокна, способствует его пластификации и обеспечивает достижение эффекта малосминаемости в мокром состоянии.

Технологический процесс отделки осуществляются по схеме: плюсование раствором аппрета, сушка на сушильно-ширильной машине, термообработка при $130-140^\circ\text{C}$ в течение 5 мин, промывка и окончательная сушка.

При совместном использовании этамона ДС и карбамола ЦЭМ ткань приобретает несминаемость в сухом и мокром состоянии и такой вид отделки носит название «стирай-носи», поскольку изделие не требует глажения после стирки и высушивания.

Существует ряд отделочных препаратов (метилолакриламид, сульфатные и тиосульфатные производные дивинилсульфона, производные сульфолана – препараты ЛУР-1 и «Димос»), обеспечивающих сшивку макромолекул целлюлозы в присутствии щелочных катализаторов. Например, производные дивинилсульфона в щелочной среде переходят в активную форму винилсульфона, который образует поперечные связи со смежными макромолекулами целлюлозы



Технологический процесс осуществляется одно- и двухфазными способами. Более удобным является однофазный способ, в соответствии с которым ткань пропитывается раствором, содержащим производные дивинилсульфона и карбонат калия или натрия, далее следуют сушка и термообработка при 140°C в течение 3-6 мин, промывка и заключительная сушка.

Отделочный эффект, получаемый с помощью производных дивинилсульфона характеризуется высокой устойчивостью и ткань сохраняет необходимые свойства на высоком уровне в течение всего периода эксплуатации.

Формоустойчивая отделка. Несмотря на то, что ткани с несминаемой отделкой и отделкой «стирай-носи» обладают комплексом ценных

потребительских и эксплуатационных свойств, их переработка в швейные изделия встречает ряд затруднений. В частности, придание нужной формы изделиям или заглаживание на них складок практически невозможно. Возникают определенные сложности и в работе швейного оборудования. С позиций швейного производства наиболее приемлем вариант поставки отделочными предприятиями тканей с потенциальной (или «отсроченной») несминаемой отделкой, то есть тканей с нанесенными аппретами, но не прошедшими операцию термической обработки. Такие ткани не обладают свойствами упругости и несминаемости, из них удобно осуществлять пошив изделий любой формы и только после этого проводить процесс высокотемпературной обработки. Такая отделка получила название «формоустойчивой». Сложность данного вида отделки состоит в том, что аппрет (препарат), нанесенный на ткань в отделочном производстве, должен быть стабильным, сохранять свои свойства в течение длительного времени и до термической обработки не вступать во взаимодействие с волокном и в реакцию смолообразования. Наиболее полно этим требованиям отвечают препарат карбамол ГЛ, производные дивинилсульфона, а также диметиллоалкилкарбаматы общей формулы $[RCOOCN(CH_2OH)_2]$.

Технологический режим формоустойчивой отделки:

1. Пропитка рекомендуемым препаратом в присутствии катализатора и вспомогательных веществ;
2. Сушка на сушильно-ширильно-стабилизационной машине при 60°C ;
3. Намотка в рулон, разбраковка и отправка на швейное предприятие;
4. Обработка изделий после их пошива в швейном производстве на горячих прессах или во влажно-тепловой среде;
5. Термообработка изделия при $125-130^{\circ}\text{C}$ в течение 10-15 мин или при $150-160^{\circ}\text{C}$ в течение 3-6 мин в термофиксационной камере

Отделка изделий по способу «фурниз» проводится с применением бесусадочных, прикладных и подкладочных материалов. Важное значение имеет подбор безусадочных швейных ниток, так как в противном случае стягивание швов при термообработке становится неустранимым дефектом. Фурнитура пришивается на изделие после высокотемпературного воздействия.

Необходимо иметь в виду, что во время влажно-тепловой обработки деталей изделий происходит частичная конденсация смолы и возникающие при этом дефекты (случайные складки, заломы) не могут быть устранены переутюжкой или исправлены термофиксацией и не исчезают при последующих многократных стирках изделий.

Определенный интерес представляет совмещенная технология влажно-тепловой обработки и формоустойчивой отделки, сущность которой состоит в том, что на стадии пропаривания изделий из целлюлозных волокон в паровую среду вводится технологический раствор (аппрет) на основе предконденсатов термореактивных смол. Компоненты аппрета наносятся на швейные изделия в виде высококонцентрированных эмульсий или пен, которые образуются при

воздействии на водный раствор реагентов водяного пара. При этом компоненты аппрета легко проникают вглубь волокон, обеспечивая быструю сшивку макромолекул целлюлозы с фиксацией заданной формы изделия.

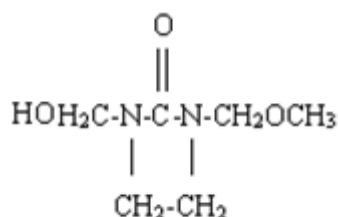
Бесформальдегидные и совмещенные технологии заключительной отделки хлопчатобумажных тканей. Широко применяемые препараты на основе предконденсатов термореактивных смол являются производными мочевины, меламина, триазинона и обладают следующими недостатками:

- высокое содержание токсичного формальдегида, который выделяется в процессе отделки тканей и эксплуатации готовых изделий;
- снижение механической прочности отделанных материалов (до 30-40%)

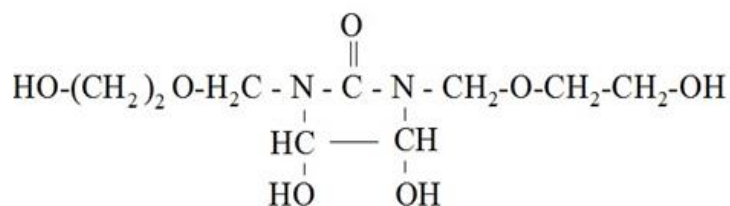
Решение данной проблемы осуществляется совершенствованием отделочных технологий по линии связывания свободного формальдегида на текстильном материале, а также созданием новых видов мало- и бесформальдегидных отделочных препаратов.

Снижение содержания формальдегида при синтезе новых препаратов достигается заменой N- метилольных групп [N-CH₂OH] на группы [CH₂CHOR] или [N-CH₃], с низким содержанием или без содержания формальдегида. В качестве примеров препаратов данного типа можно привести следующие химические продукты, созданные в период 1988-2003 г.г:

- карбамол 2М (метиловый эфир диметилолэтиленмочевины)



- карбамол МТ-2, отексиды Д-1 и Д-2 (модифицированная диметилолмочевина)

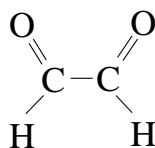


- препараты: отексиды НФ и БФ, Acrofix NFC, Acrofix NGN, карбамол ГЛ (модифицированная дигидроксиэтиленмочевина).

Поскольку замена N-метилольных групп у предконденсатов термореактивных смол приводит к снижению их реакционной способности, возникает необходимость выбора более эффективных катализаторов, повышения уровня параметров концентрации, температуры и продолжительности тепловой обработки. Одними из первых бесформальдегидных отделочных препаратов для хлопчатобумажных тканей были продукты на основе глиоксаля Ткань, отделанная глиоксалем,

практически не содержит свободного формальдегида, но имеет низкий эффект несминаемости, заметное снижение прочности и устойчивости к истиранию с возможным эффектом пожелтения. Тем не менее, продукты на основе глиоксаля являются наиболее исследованными соединениями. Б.Н.Мельниковым с сотрудниками изучено влияние различных факторов (концентрация глиоксаля, вид катализатора и ТВВ) на степень сшивки макромолекул целлюлозы и изменение прочности аппретированной ткани. Показано, что предварительная обработка волокнистого материала жидким аммиаком или его мерсеризация снижает потери прочности до 25-35% при отделке препаратом на основе глиоксаля.

Глиоксаль (диформил, этандиол)



жидкость желтого цвета, растворимая в спирте и эфире. Применение глиоксаля дает эффект несминаемости, сопоставимый с использованием карбамола ЦЭМ, но показатели прочности и устойчивости ткани к истиранию ниже на 10-40%. С целью устранения этого недостатка предлагается предварительная обработка ткани акриламидом $[\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2]$, а затем глиоксалем по следующей технологической схеме: плюсование аппретом, включающим, % масс.: акриламид-5-20; катализатор; Na_2CO_3 или $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_4$ – 0.02-0.03; отжим (80-90%), сушка, термообработка (120-160°C в течение 3-5 мин), промочка, пропитка раствором – глиоксаль – 2-20; катализатор- 0.5-3; отжим, сушка, термообработка (150-160°C, 2-5 мин), промывка, сушка

В результате указанной обработки суммарный угол раскрытия складки (СУРС) ткани составляет 261-272 град, с сохранением ее прочностных показателей.

Имеются рекомендации (Т.Д.Балашова) по применению для малосминаемой отделки хлопчатобумажных и льняных тканей кремнийорганических соединений и, в частности, метилметоксиолигодиметилсилоксанов в присутствии электрофильного катализатора. оказано, что, наряду с хорошим эффектом несминаемости, обеспечивается повышение устойчивости ткани к истиранию.

Для сообщения тканям из целлюлозных волокон несминаемости и малоусадочности предлагается также использование бесформальдегидных композиций на основе акриловых сшивающих агентов. Например, фирмой «Воме» (Германия) рекомендуется композиция, состоящая из анионоактивного акрилового сшивающего препарата (Pretavil 9179), неионогенного силиконового мягчителя (Viscosil PSN), кремнийорганического неионогенного эластомера (Elastifix SK) и катализатора (SK-23).

Специалистами ивановской научной школы (А.С.Захарченко, О.В.Козлова) запатентован бесформальдегидный состав, содержащий, г/л: диэтиленгликолевый эфир 1,3-диметил-4,5-дигидроксиэтиленмочевины –

15-30; хлорид магния – 1-3; стирол-винил-ацетилакриловый сополимер – 30-75 и вода – до 1000. Данный аппрет обеспечивает придание несминаемости и безусадочности хлопчатобумажным тканям с сохранением их мягкости и снижением потерь прочности.

Известен также бесформальдегидный состав на основе препарата отексид БФ (патент РФ 2374370, 2009 г.), включающий, г/кг: отексид БФ- 80-120; катализатор (раствор бишофита) – 5-8; нитрат аммония – 1-3; хлорид 2,4-алкилдиметилбензиламмония – 2-5; вода – до 1000. Аппретирование данным составом исключает выделение формальдегида и практически не снижает прочности тканей на основе целлюлозных волокон.

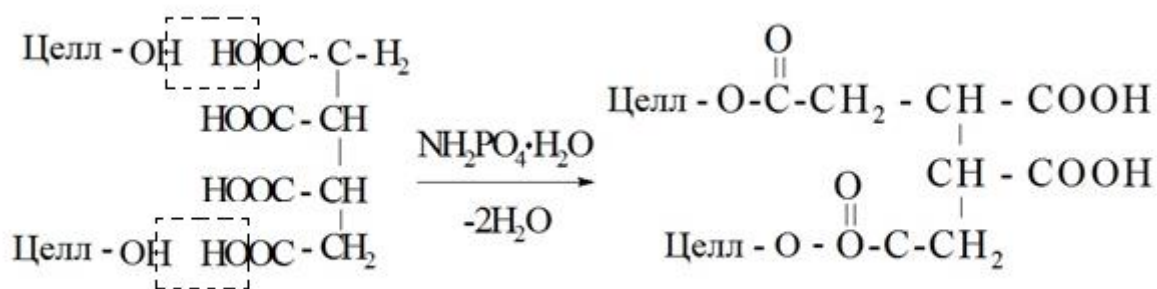
Систематические исследования и разработки мало- и бесформальдегидных препаратов для отделки тканей из натуральных волокон проведены в Ташкентском институте текстильной и легкой промышленности. Учеными и специалистами института предлагается к применению малоформальдегидный препарат отечественного производства – ацетонформальдегидная смола (АЦФ) для малосминаемой отделки хлопчатобумажных тканей и препарат К-4 («Навоиазот») для малоусадочной отделки хлопчатобумажных и шелковых тканей и их смесей. Преимуществом данного препарата является простота синтеза, доступность, невысокая стоимость и возможность совмещения процессов заключительной отделки и крашения.

С.Х.Хасагновой исследовано влияние природы и концентрации различных текстильно-вспомогательных веществ в составе аппрета на основе АЦФ на технологические параметры аппретирования и показатели сминаемости хлопчатобумажных тканей. Показана возможность значительного повышения (на 100 град.) величины СУРС лучшим сохранением прочности ткани по сравнению с применением аппрета на основе карбамола ЦЭМ. Сравнительные показатели для препаратов АЦФ/карбамол ЦЭМ составляют: покапиллярности ткани, мм- 129/106; по содержанию свободного CH_2O , % - 0.008/0.9.

В последние десятилетия в качестве бесформальдегидных отделочных препаратов активно изучаются поликарбоновые кислоты: 1,2,3,4 – бутантетракарбоновая кислота (БТКК), 1,2,3 – пропантрикарбоновая кислота (ПТКК), 1,2,3,4 – циклопентантетракарбоновая кислота (ЦПТКК) Для кислоты БТКК рекомендуется введение различных добавок, а именно: полиэтиленгликоля, глицерина, диэтиленгликоля, полиэтиленовой эмульсии, сополимера этилена и винилацетата, силиконов, триэтаноламина и яблочной кислоты.

Взаимодействие поликарбоновых кислот с целлюлозой хлопка протекает по реакции этерификации в условиях термообработки в присутствии слабых оснований (NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , полифосфаты, фосфаты, гипофосфиты, цитрат натрия). Установлено, что лучшими катализирующими свойствами при использовании карбоновой кислоты БТКК обладает гипофосфит натрия ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Сшивка макромолекул целлюлозы при применении современных препаратов на основе поликарбоновых кислот происходит по схеме



Применение поликарбоновых кислот в процессах заключительной отделки целлюлозосодержащих текстильных материалов позволяет решить «проблему формальдегида» и обеспечить высокое качество аппретированных тканей и изделий на их основе.

Совмещенные процессы крашения и заключительной отделки хлопчатобумажных тканей.

Интенсифицированные технологии, переход к непрерывным и совмещенным процессам, сообщение текстильным материалам и изделиям комплекса улучшенных свойств и высокого уровня комфортности являются основными тенденциями развития современного текстильно-отделочного производства.

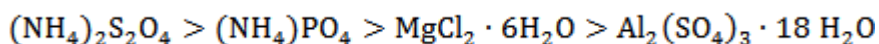
Наиболее наглядно интенсификация процессов проявляется при отделке целлюлозных материалов в виде высокоскоростных (до 150-200 м/мин) и совмещенных технологий подготовки, колорирования и заключительной отделки. Среди перспективных совмещенных технологий следует выделить процесс одно- или двухстадийного крашения и несминаемой отделки, близких по условиям практической реализации. Возможность совмещения определяется тем, что отделочные препараты, используемые для несминаемой отделки, способны одновременно вступать во взаимодействие с целлюлозными волокнами и красителями, имеющими в хромофорной системе группы с подвижными атомами водорода (-OH, -NH₂, -NH и др.)

Для совмещенного процесса крашения и малосминаемой отделки возможно применение прямых, активных, кубовых красителей и пигментов в сочетании с би- и полифункциональными соединениями. Пригодность того или иного красителя для однованного способа крашения и отделки определяется его растворимостью в воде, способностью к совмещению с отделочными препаратами, а также устойчивостью к действию катализаторов и высокой температуры.

Л.А.Гарцевой и Н.А.Леоновой изучено влияние строения активных красителей и термопластичного полимера на качественные показатели суровой пряжи, окрашиваемой по совмещенному способу. Установлено, что повышение степени фиксации красителя, снижение усадки и сминаемости пряжи достигается при использовании дихлортриазиновых активных красителей в

совокупности с поливинилацетатной эмульсией. Отмечено, что предварительное пропаривание пряжи дополнительно повышает степень фиксации красителей на 15-20%.

Имеются сведения о том, что в условиях совмещенной технологии крашения и малосминаемой отделки хлопчатобумажной ткани в пенной среде высокую степень ковалентной фиксации обеспечивают галоидтриазиновые активные красители. При этом интенсивность окраски зависит от вида используемого катализатора и эта зависимость может быть выражена следующей убывающей последовательностью



Есть рекомендация по повышению выхода красителя на волокно путем предварительной обработки ткани перед ее плюсованием в среде жидкого аммиака или водно-аммиачно-солевого раствора, а также введения в состав красильно-отделочной композиции с концентрацией красителя 5-15 г/л карбамола ГЛ в количестве 150 г/л.

Научной школой проф. Б.Н.Мельникова (1992 г.) разработана высокоэффективная радиационно-химическая совмещенная технология крашения и отделки с применением прямых, активных, кубовых и пигментных красителей и обеспечением их выхода на волокно на уровне 93.6-99.4%. При этом в качестве сшивающих агентов рекомендованы формальдегидсодержащие препараты в совокупности с виниловыми мономерами.

В Индии разработан оригинальный способ совмещенного крашения и несминаемой отделки хлопчатобумажных тканей с использованием кислотных красителей и диметиллолдиоксиэтиленмочевины (аналог карбамола ГЛ). Доказана возможность получения достаточно интенсивных и прочных окрасок при эффекте несминаемости ткани на уровне 250-300 град.

На базе исследований С.Х.Хасановой создана совмещенная однованная технология крашения хлопчатобумажных тканей активными красителями и их малосминаемой отделки с применением ацетоноформальдегидной смолы. Разработан технологический режим, обеспечивающий увеличение количества фиксированного красителя на 18-27% и значений СУРС – на 50-70 град.

На базе «Ивхимпрома» разработана технология совмещенного однованного крашения и заключительной отделки хлопчатобумажных тканей с применением следующей композиции: активный краситель или пигмент, сшивающий агент (модифицированный малоформальдегидный препарат «Отексид Д-2» на основе дигидроксиэтиленмочевины или бесформальдегидное акриловое производное «Бианка» (фирма БК-308), катализатор (синтетический алюмосиликат $[x \text{ Al}_2\text{O}_3 \ y \ \text{SiO}_2 \ z \ \text{AlF}_2]$, $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{COOH}]$) и карбонат натрия. Лучшие результаты по качеству крашения и эффективности отделки достигнуты при использовании препарата «Отексид Д-2» и синтетического алюмосиликата в качестве катализатора сшивки.

Известна технология совмещенного крашения пигментами и заключительной отделки хлопчатобумажных тканей с использованием акрилового полимера «Резин-14»

Разработана совмещенная технология крашения и заключительной отделки льняных тканей с применением бесформальдегидного аппрета на основе поликарбоновых кислот (янтарной, адипиновой, малеиновой) и прямых красителей. Модификация льняной целлюлозы посредством этерификации поликарбоновыми кислотами позволила повысить колористические и прочностные показатели окрасок. Установлено, что результат крашения и отделки зависит от строения хромофорной системы красителя, природы поликарбоновых кислот и вида используемого катализатора.

Таким образом, число перспективных разработок по созданию ресурсосберегающих совмещенных процессов крашения и заключительной отделки достаточно велико и имеется возможность выбора наиболее эффективной и безопасной технологии.

5.2. Теория и практика придания специальных свойств текстильным волокнистым материалам

Основной целью специальных видов заключительной отделки текстильных материалов является сообщение им новых, особенных качеств, изменяющих какие-либо конкретные показатели их потребительских и эксплуатационных свойств.. В зависимости от назначения и условий применения, различным материалам (изделиям) требуется способность к отталкиванию воды или масла, противостоять действию огня или микроорганизмов, иметь устойчивость к гниению, загрязнению, накоплению электростатических зарядов и др. Таким видам отделок чаще подвергаются материалы технического и специального назначения и несколько реже изделия бытового использования. Специальные виды отделок, в большинстве случаев, придаются текстилю за счет обработки специальными препаратами (гидро- и олеофобизаторами, антистатиками, антипиренами и др

К специальным видам заключительной отделки относятся:

водоотталкивающая – проводится для одежных плащевых тканей, спецодежды, технических, упаковочных и палаточных материалов. В зависимости от устойчивости текстильного материала к намоканию в водной среде различают водонепроницаемую (водоупорную) и водоотталкивающую (гидрофобную) отделку;

биоцидная – предусматривает защиту текстильного материала от воздействия микроорганизмов, грибов, бактерий, актиномицетов и других биологически активных организмов, опасных для волокнистых материалов и изделий.

Материалы из натуральных волокон наиболее чувствительны к действию биоцидной среды: хлопчатобумажные – к действию грибов, шерстяные – к

воздействию бактерий и личинок насекомых. Из синтетических материалов наиболее биоуязвимы – полиэфирные.

Биоцидная отделка имеет повышенное значение для рыбацких сетей, наждачных, брезентовых и плащевых тканей и шерстяных изделий;

огнезащитная – используется для обработки текстильного материала специальными препаратами (антипиренами), препятствующими распространению пламени.

Огнезащитная отделка подразделяется на обработки, придающие материалу невоспламеняемость и обработки, сообщающие огнестойкость. Свойства невоспламеняемости придаются декоративным, интерьерным, обивочным материалам, материалам для детской, туристической и некоторых видов производственной одежды. Такие материалы не воспламеняются, но разрушаются при контакте с открытым пламенем.

К огнестойким (огнезащищенным) – относятся материалы, устойчивые к действию высоких температур и открытого огня. К ним относятся материалы для спецодежды пожарных, сталеваров, литейщиков и др.;

антистатическая – предназначена для удаления электростатических зарядов с поверхности текстильных материалов. Накопление электростатических зарядов на синтетических волокнах затрудняет их переработку в ткани и изделия, а при носке готовой одежды вызывает дискомфорт и служит причиной повышенной загрязняемости.

Текстильные волокна можно расположить в следующий трибоэлектрический ряд по мере убывания, образующихся на них зарядов в процессе трения (в скобках указан знак заряда)

*шерстяное (+) > полиамидное (+) > шелковое (+) > вискозное (+)
>кожа (0) > хлопковое (-) > ацетатное (-) > стеклянное (0) > полиэфирное (-)
> полиакрилонитрильное (-) > полиолефиновое (-)*

Волокно с высоким значением диэлектрической постоянной заряжаются положительно, с низким значением – отрицательно. Позитивное влияние на человека оказывают положительно заряженные текстильные материалы и изделия, например, из натуральных белковых волокон;

противозагрязняемая – данный вид отделки препятствует загрязнению текстильных материалов и облегчает удаление загрязнений в процессах чистки и стирки текстильных изделий.

Указанные специальные виды отделок являются базовыми, но не исчерпывают всего спектра новых и специфических качеств текстиля, которые могут быть сообщены ему при модификации и аппретировании специальными, в том числе, современными наноразмерными препаратами. В настоящее время имеется тенденция к реализации комплексной отделки текстиля, придающей одновременно несколько необходимых или новых свойств в зависимости от вида и назначения текстильного изделия.

5.2.1. Придание волокнистым материалам водоотталкивающих свойств

Структура природных и искусственных (гидратцеллюлозных) волокон содержит большое количество гидрофильных групп, в результате чего материалы на их основе имеют высокую гигроскопичность и легко впитывают воду (влагу). Но многие ткани технического и бытового назначения должны обладать свойствами водоотталкивания, например, плащевые, палаточные, упаковочные и др. Гидрофобизация тканей и изделий из натуральных волокон снижает их загрязняемость, улучшает внешний вид, увеличивает срок эксплуатации. Помимо хлопчатобумажных и льняных, водоотталкивающей отделке подвергаются также шерстяные и некоторые шелковые ткани (зонтичные, портьерные, плащевые и др.)

Придание текстильным материалам водоотталкивающих свойств достигается блокированием гидрофильных групп волокнообразующего полимера, исключаяющим возможность их взаимодействия с молекулами воды.

Существует два основных способа гидрофобной отделки:

1. Нанесение на поверхность волокнистого материала сплошной гидрофобизирующей пленки, с которой капли воды стекают не смачивая ее. Такая отделка носит название водонепроницаемой (*водоупорной*) и базируется на покрытиях из резины, поливинилхлорида и других подобных полимеров. Сплошная пленка на поверхности материала делает его воздухонепроницаемым, поэтому данный вид отделки применяется для тканей технического назначения (брезентовые, укрывочные, палаточные и др.);

2. Отделка с блокированием поверхности отдельных волокон и нитей без закрытия капиллярно-пористой структуры материала. Он приобретает гидрофобные свойства за счет химического взаимодействия гидрофобизирующих препаратов с функциональными группами волокна, а сам материал сохраняет воздухопроницаемость. Подобная отделка называется *водоотталкивающей* и находит более широкое практическое применение. Ее используют при изготовлении тканей бытового назначения с обеспечением комплекса необходимых санитарно-гигиенических качеств и сохранением специфической фактуры.

Выбор препаратов для водоотталкивающей отделки производится с учетом следующих требований: обеспечение высокого уровня целевого эффекта, наличие способности к комплексной отделке текстильных материалов.

Для придания гидрофобных и водонепроницаемых свойств используются: эмульсии парафинов и восков с солями алюминия или циркония, кремнийорганические соединения (силиконы), органические комплексные соединения хрома или алюминия с высшими жирными кислотами, производные высших жирных кислот и спиртов типа четвертичных

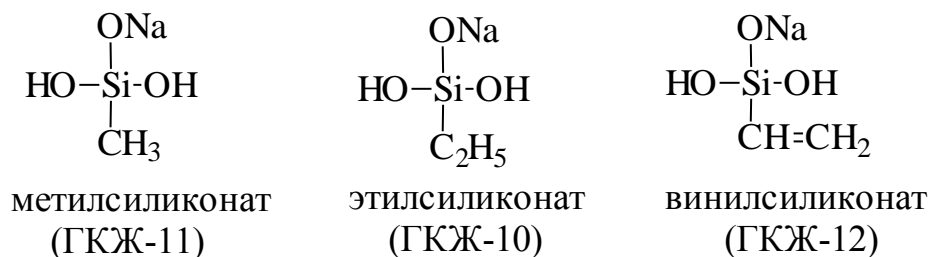
аммониевых солей, фторсодержащие сополимеры, метилольные производные амидов высших жирных кислот, мочевины и производных триазины, содержащие алкильные группы.

Химические соединения для водоотталкивающей отделки содержат в своей структуре длинные углеводородные цепи с радикалами и активные полярные группы, посредством которых гидрофобизатор закрепляется на волокнистом субстрате. Такие препараты располагаются на поверхности волокна таким образом, что своими гидрофобными частями образуют сплошную «новую» гидрофобную поверхность. От ее целостности зависит степень гидрофобности материала, а от прочности связи пленки с волокном – устойчивость полученного эффекта к старению, стиркам и химической чистке.

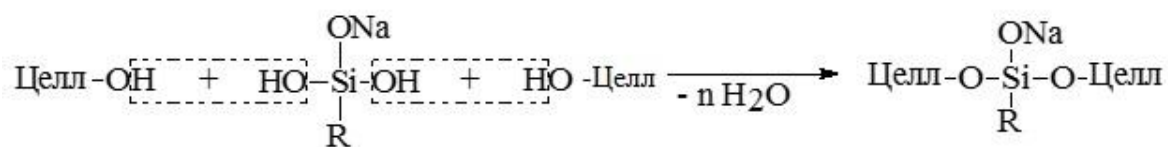
Эмульсии восков и парафинов в растворах мыла широко применяются для водонепроницаемой отделки тяжелых технических тканей. Препараты данного типа под различными торговыми наименованиями («Cerol T, TES, Z; “Hydrophobol ZW, Z 61”; “Paramul 115”; “Impregmol SP”, “Persistol”) и др. Они представляют собой дисперсии парафинов, содержащие соли алюминия или циркония, а также диспергатор и стабилизатор эмульсии. Применение данных препаратов состоит в пропитке ткани при температуре 40-50°C составом, содержащим гидрофобизирующую эмульсию (80 г/л) и уксусную кислоту (1 г/л) с последующим отжимом и сушкой. Одежные изделия, подвергнутые такой отделке, характеризуются удобством в носке и устойчивостью к действию погоды. Данные препараты сохраняют воздухо- и паропроницаемость ткани, сообщают ей приятный гриф без изменения имеющихся свойств.

Недостатками использования эмульсий парафинов и восков является низкая устойчивость эффекта к химической чистке и стирке и плохая совместимость с предконденсатами термореактивных смол и другими препаратами для заключительной отделки.

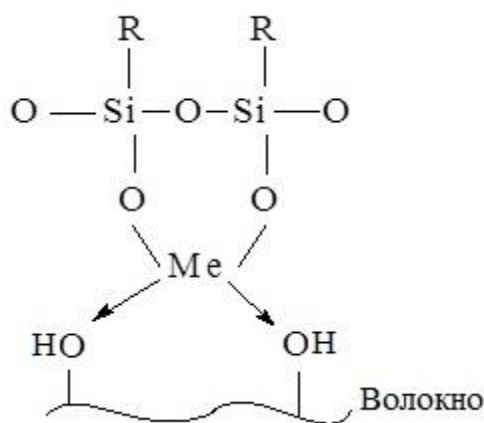
Кремнийорганические соединения (гидрофобизирующие кремнийорганические жидкости) – известны под аббревиатурой ГКЖ. Некоторые из них относятся к мономерным алкилсиликонатам натрия



Данные соединения способны к химическому взаимодействию с целлюлозным волокном по следующей реакции с сообщением материалу гидрофобных свойств

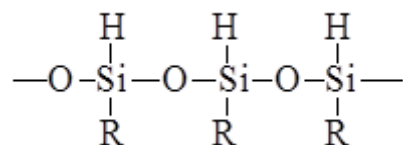


Ткань, обработанная такими веществами, теряет способность смачиваться водой, не впитывает влагу и не промокает, сохраняя при этом воздухо- и паропроницаемость. Помимо этого, при введении силиконов в аппрету для несминаемой отделки обеспечивается повышение ее эффективности за счет дополнительной сшивки макромолекул целлюлозы. Взаимодействие пленки алкилсиликонатов с волокном усиливается в присутствии комплексообразующих солей поливалентных металлов. Усиление взаимодействия и прочности закрепления силиконовой пленки на ткани, обработанной солями металлов, связано с замещением иона Na^+ на ион двухвалентного металла Me^{2+} с образованием прочных комплексов в виде продуктов конденсации алкилсиликонатов с волокном



Недостатков препаратов на основе алкилсиликонатов является их устойчивость только в сильнощелочных средах ($\text{pH} > 13$). Понижение значений pH приводит к образованию осадка в виде водонерастворимой пленки, слабо удерживаемой на волокнистом материале.

Наиболее широкое использование получили кремнийорганические соединения *полиалкилсилоксаны* и *полиалкилгидросилоксаны* (гидрофобизирующие жидкости ГКЖ-94, ГКЖ-94М, ГКЖ-13), общая формула которых может быть представлена в виде

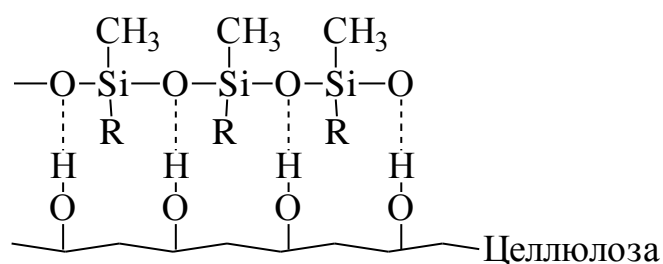


где R – гидрофобная алкильная группа

Соединения данного типа сообщают гидрофобный эффект текстильному материалу, либо вследствие химического взаимодействия с волокном или за счет блокирования гидрофильных (гидроксильных или других реакционных групп) волокнообразующего полимера. Химическое взаимодействие имеет место в случае применения гидросилоксанов с подвижными атомами водорода



Блокирование гидроксильных групп целлюлозы за счет образования водородных связей можно представить схемой



где R – вторая алкильная группа или атом водорода

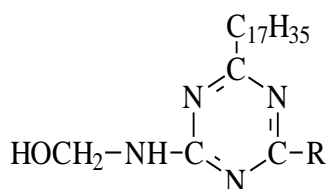
При этом варианте взаимодействия алкильные группы полностью «закрывают» оксигруппы целлюлозы, препятствуя их контакту с водой.

Данные препараты применяются в виде водных эмульсий вместе с эмульгаторами, предконденсатами термореактивных смол и катализатором (Pb, Zr или Ti –комплексы с триэтаноламином).

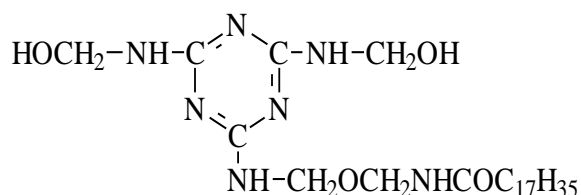
При проведении процесса гидрофобизирующей отделки ткань пропитывается указанными составами, высушивается и термообрабатывается при 140-170°C в течение 3-5 мин.

Кремнийорганические препараты обладают комплексным характером действия и, помимо гидрофобных свойств, сообщают текстильным материалам мягкость, износоустойчивость при сохранении воздухопроницаемости и механической прочности.

Предконденсаты меламинаформальдегидных смол, метиловольные производные соединений с длинными алкильными радикалами – к таким гидрофобизирующим препаратам относятся: аламин М, аламин С («Phobotex FTC»).



Аламин М



Аламин С (фоботекс ФТЦ)

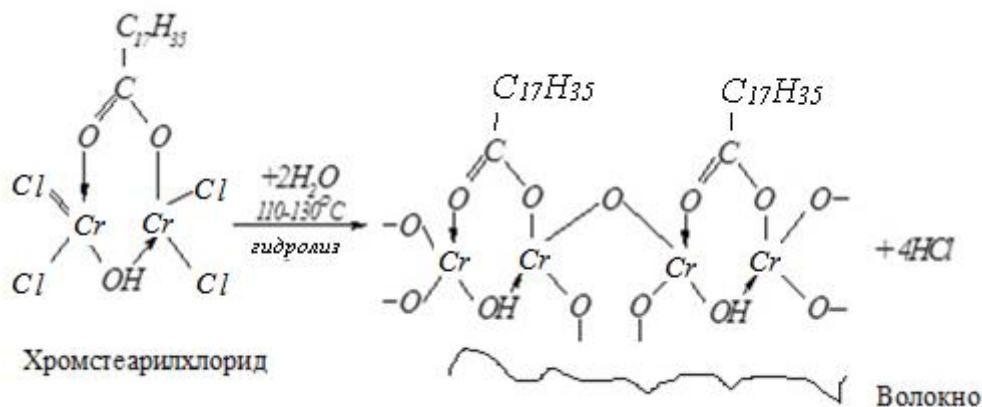
Препараты этой группы сообщают тканям гидрофобные свойства, благодаря химическому взаимодействию метилольных групп с функциональными группами волокон, а также, вследствие блокирования последних углеводородными радикалами.

Для проведения процесса водоотталкивающей отделки ткань пропитывается составом, содержащим аламин М или С, хлорид аммония и уксусную кислоту, высушивается и подвергается термообработке при 140°C в течение 5 мин. При этом возможно снижение прочности материала на 15-20%, а устойчивость к истиранию повышается в 2-3 раза.

Хромолан, препараты 246Н и 101, *октадецилэтиленмочевина*, *фторсодержащие датексы* (БФ-1 и ГФ-1) – данные препараты известны достаточно давно, но не потеряли своего значения для гидрофобизирующей отделки волокнистых материалов.

Препараты хромолан, 246Н и 101 способны к химическому взаимодействию с волокнами, их применяют для отделки целлюлозных, шерстяных и шелковых материалов.

Хромолан – представляет собой комплексные соединения хрома со стеариновой кислотой в виде раствора в изопропиловом спирте. Используется по следующей технологической схеме: пропитка – сушка при 110-130°C. При этом происходит гидролиз хромолана с образованием четырех гидроксильных групп вместо атомов хлора, далее за счет молекулярного взаимодействия гидролизованного продукта образуется труднорастворимое высокомолекулярное соединение



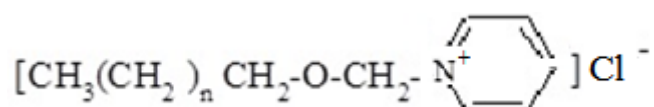
Для связывания выделяющейся соляной кислоты в состав аппрета вводится уротропин (гексаметилентетрамин) в количестве 6% от массы

хромолана. Эффект водоотталкивания достигается за счет формирования ориентированного слоя гидрофобных радикалов [$-C_{17}H_{35}$] на поверхности волокон.

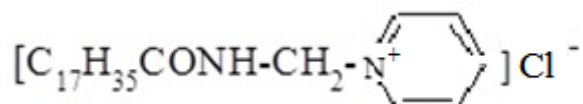
Преимуществом применения хромолана по сравнению с эмульсиями восков и парафинов является более высокая устойчивость полученного эффекта к стирке и отсутствие жесткой пленки на поверхности ткани.

Препараты 246Н и 101 – относятся к пиридинсодержащим производным высших жирных спиртов и кислот, способных к химическому взаимодействию с волокнообразующими полимерами.

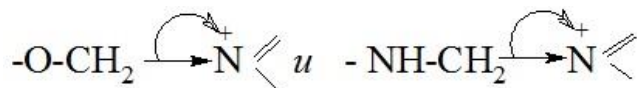
Препарат 246Н представляет собой смесь хлоридов цетил- и октадецилоксиметилпиридиния, строение которых можно представить следующим образом



Препарат 101 содержит хлорид стеариламидометилпиридиния

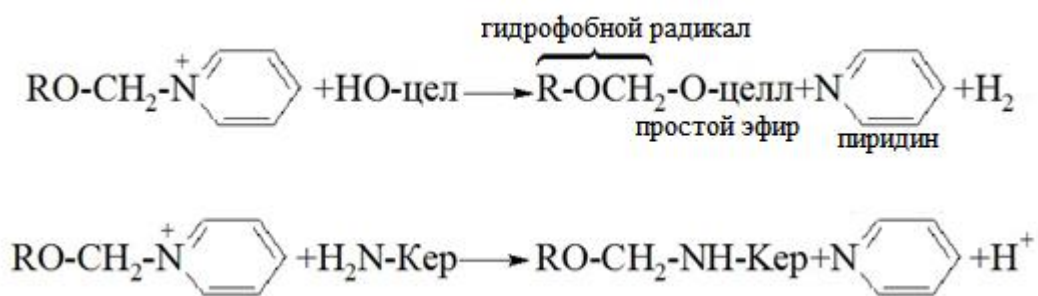


В обоих соединениях наблюдается, характерный для ониевых структур, эффект поляризации связей в функциональных группах

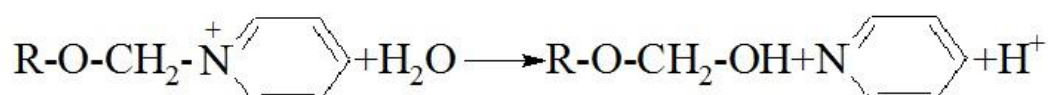


в результате смещения электронной пары от углеродного атома метиленовых групп $[-CH_2-]$ к четвертичному атому азота $[N^+]$. Связи $[N^+-CH_2]$ становятся активными к взаимодействию с нуклеофильными группами $[-\ddot{O}H]$ и $[-\ddot{N}H_2]$ целлюлозных и белковых волокон.

В присутствии воды препараты 256 Н и 101 являются алкилирующими агентами по отношению к целлюлозе или белкам при повышенной температуре. Гидроксильные группы целлюлозного или аминогруппы белкового волокна атакуют углеродный атом, связанный с четвертичным атомом азота с разрушением ониевой связи и образованием простого эфира целлюлозы или вторичной аминогруппы кератина шерсти (или фиброина шелка). На примере препарата 246 Н это можно представить следующей схемой реакций



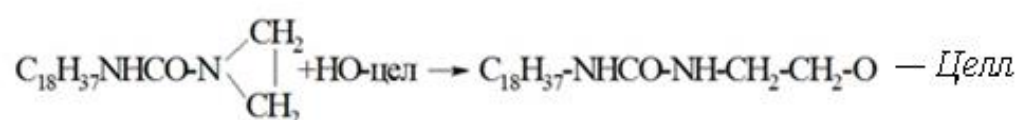
В присутствии воды и при высокой температуре протекает реакция гидролиза гидрофобизирующего препарата



Выделяющийся при алкилировании групп волокон протон (H^+) связывается ацетатом натрия для предотвращения гидролитической деструкции волокнообразующего полимера.

Препарат 246Н известен также под названием «Велан», а операцию обработки волокнистого материала – называют «веланированием». Она проводится следующим образом: ткань плюсуется водным раствором велана при $\text{pH}=6$, высушивается при температуре выше 100°C , подвергается термообработке при $130\text{-}150^\circ\text{C}$ в течение 5-6 мин и тщательно промывается для удаления пиридина.

Препараты на основе этиленмочевины являются более экономичными и безопасными с токсикологической и экологической точек зрения по сравнению с препаратами 246 Н и 101. Их взаимодействие с целлюлозным волокном происходит по схеме



Технология аппретирования достаточно простая: пропитка раствором препарата и сушка при температуре $80\text{-}90^\circ\text{C}$. Эта технология имеет следующие преимущества: протекание реакции в мягких условиях, исключение операций термообработки и промывки, отсутствие выделения токсичных побочных продуктов.

5.2.2. Сущность и технология противозагрязняемой отделки волокнистых материалов

Большинство загрязнений имеет гидрофобный характер и представляют собой аэрозоли в виде микрокапель и частиц пыли, покрытых масляной пленкой. С учетом состава и свойств загрязнений определяется загрязняемость

текстильного материала, которая также зависит от его структуры, вида волокна и заключительной отделки.

Изделия из гидрофобных синтетических волокон загрязняются быстрее, чем из гидрофильных натуральных, загрязняемость хлопко-лавсановых тканей увеличивается с ростом доли полиэфирного волокнистого компонента. Существенное влияние на загрязняемость оказывает наличие на материалах пленки аппрета на основе предконденсатов термореактивных смол, смягчителей, пластификаторов и других текстильно-вспомогательных веществ. Они усиливают олеофобные свойства субстрата и способствуют повышению его загрязняемости, а также затрудняют удаление загрязнений.

Вид противозагрязняемой отделки и нормативные требования к свойствам текстильного материала определяются в зависимости от назначения и условий эксплуатации текстильного изделия. Если волокнистый материал и вид основной заключительной отделки (несминаемая, водоотталкивающая и др.) отвечают уровню противозагрязняемых свойств, то специальная противозагрязняемая отделка не проводится. Обработки для снижения загрязняемости текстиля сводятся к образованию на поверхности материала защитного слоя или к экранированию функциональных групп на этой поверхности, способных притягивать и удерживать загрязнения.

Существует два основных вида противозагрязняемой отделки: грязеотталкивающая и грязеудаляющая.

Грязеотталкивающая отделка не устраняет возможности загрязнения, но способствует легкому и эффективному удалению загрязнений (отмываемости). В зависимости от вида загрязнения (сухое, жидкое, газообразное) различают три вида грязеотталкивающей отделки:

1. ГОС-отделка – грязеотталкивающая отделка по отношению к сухому загрязнению. Данная отделка предохраняет изделие от загрязнения домашней пылью, сажой, минеральными пигментами (оксиды железа, кальция, магния и др.), сухой земляной пылью, глиной, песком. Она предназначена для декоративных, портьерных, гардинных, мебельно-обивочных, фильтровальных, пальтовых, плащевых тканей и тканей для спортивной и специальной одежды. Такая отделка проводится также для некоторых артикулов обувных тканей.

2. ГОМ-отделка – грязеотталкивающая отделка по отношению к масляным загрязнениям, придает тканям масло- и жиротталкивающие свойства. Применяется для отделки технических тканей, спецодежды работников нефтеперерабатывающей промышленности, авторемонтных предприятий и т.д.

3. ГОВС-отделка – грязеотталкивающая отделка по отношению к загрязнениям водными суспензиями минеральных веществ. Снижает загрязняемость текстильных материалов глинисто-грунтовыми водными суспензиями, суспензиями минеральных пигментов и водными окрашивающими растворами (соки, чай, кофе и др.). ГОВС-отделке

повергаются материалы для уличной обуви и фильтровальные ткани для обезвоживания суспензий.

Из препаратов, рекомендуемых для защиты текстильных материалов от сухих загрязнений наилучшие результаты достигаются при применении алюмоорганилсиликонатов. Для хлопчатобумажных тканей высокую эффективность имеет алюмометилсиликонат натрия (АМСР-3) и алюмофенилсиликонат натрия. Препарат АМСР-3 представляет собой водный раствор метилсиликоната натрия с содержанием алюминия в количестве от 1 до 5% (повышение содержания алюминия увеличивает эффективность действия препарата). Хлопчатобумажные и шерстяные ткани пропитываются нейтральным или слабокислым (рН=6) раствором АМСР-3 (60 г/л) и подвергаются термообработке при 140-150°C в течение 4-5 мин.

Фторсодержащие сополимеры – менее эффективны, чем алюмоорганилсиликонаты, но обладают уникальной способностью к одновременному сообщению гидро- и олеофобных свойств, что делает их незаменимыми для ГОМ-отделки. Они защищают поверхность текстильного материала от контакта с водой и маслом, но не защищают от сухих загрязнений. Такие специфические свойства фторсодержащих соединений определяются их химическим строением. Водные растворы (суспензии) загрязнений имеют более высокие значения поверхностного натяжения по сравнению с дисперсиями (эмульсиями) фторсодержащих полимеров, поэтому эти дисперсии придают текстильным материалам высокие гидро- и олеофобные свойства и хорошо защищают их от водных и масляных загрязнений.

До настоящего времени еще не создан надежный препарат, придающий текстильному материалу грязеотталкивающие свойства в процессе длительной эксплуатации изделий. С этой целью используются текстильно-вспомогательные вещества, не обладающие ярко выраженным грязеотталкивающим эффектом, но значительно облегчающие удаление загрязнений в процессах мойки, стирки и выведения пятен.

Грязеудаляющая (ГУ) отделка предназначена для тканей, из которых изготавливаются изделия, часто подвергаемые стиркам, жирно-потовым и масляным загрязнениям (сорочки, рубашки, наволочки, простыни, покрывала, халаты и др.)

Грязеудаляющая отделка приобрела большое значение после освоения широкомасштабного выпуска сорочечных и плательных тканей с различными видами малосминаемой отделки («форниз», «стирай-носи»), облегчающими уход за изделиями. Это относится и к хлопко-лавсановым тканям, выпуск которых постоянно расширяется.

Данный вид отделки облегчает удаление загрязнений и затрудняет их обратную ресорбцию на волокно из моющего (стирального) раствора. Действие грязеудаляющих препаратов основано на гидрофилизации поверхности гидрофобных материалов или образовании полимерной пленки на поверхности гидрофильных волокон. С этой целью используются полимеры, содержащие гидроксильные, карбоксильные или оксиэтильные группы. Наиболее пригодны

для ГУ-отделки сополимеры акриловой и метакриловой кислот и различных мономеров винилового ряда (акрилаты, акриламиды, акрилонитрилы, N-метилолакриламид, эфиры малеиновой и фумаровой кислот, стирол, хлорвинил и др.) Грязеудаляющие свойства того или иного сополимера и устойчивость полученного эффекта зависят, как от количественного содержания в полимере акриловой кислоты, так и от соотношения и свойств находящихся в его составе мономеров.

Акриловые полимеры с кислотными свойствами (например, N-метилолметакриламид), имеющие реакционные группы, способны к прочному закреплению на волокнистом субстрате. В этом отношении хорошие результаты дает применение препарата на основе сополимера акриловой кислоты, мочевины и акриламида, который можно индивидуально или в сочетании с термореактивными смолами, использовать для обработки текстильных материалов, удаления жировых и масляных пятен. После метилолирования данный сополимер в присутствии кислого катализатора образует на волокне водонепроницаемую пленку, устойчивую к сухим загрязнениям и стирке.

Введение в аппрет на основе карбамола ЦЭМ и мягчителя сополимера полиакриламида и акриловой кислоты улучшает грязеудаляющий эффект хлопчатобумажных и хлопко-лавсановых тканей. Сформированная на ткани пленка легче «отдает» загрязнения под воздействием моющих средств.

Грязеотталкивающая и грязеудаляющая отделки могут совмещаться с другими видами заключительной отделки текстильных материалов. Определенный интерес в этом отношении представляют фторсодержащие соединения, имеющие в своем составе, наряду с перфторалкифатическими углеводородными радикалами, гидрофильные сегменты, содержащие гидроксильные, карбоксильные и другие группы. Подобные соединения в воздушной фазе образуют поверхности с низкой энергией, а в водной среде – с высокой, что обеспечивает, соответственно, низкую загрязняемость волокнистых материалов в сухом состоянии и легкую отстирываемость загрязнений в водной фазе (моющем растворе). Таким образом, обеспечивается одновременно грязеотталкивающие и грязеудаляющие свойства текстильных материалов различного волокнистого состава. Недостатком данного вида отделки является ее невысокая устойчивость к стиркам (5-7 стирок при температуре 60°C).

Частичная грязеудаляющая отделка может быть достигнута путем химической модификации волокон, в частности, поверхностного щелочного омыления триацетатного и полиэфирного волокон. В качестве примера можно привести также процесс мерсеризации хлопко-лавсановых тканей, когда образование на поверхности полиэфирного волокна карбоксильных групп за счет щелочного гидролиза сложноэфирных связей, приводит к гидрофилизации ткани и повышению эффекта грязеудаляющей отделки.

5.2.3. Огнезащитная отделка текстильных материалов

Вследствие органического происхождения натуральных волокнообразующих полимеров, текстильные материалы являются горючими и пожароопасными. Они способствуют распространению пламени и в процессе горения выделяют большое количество дыма, тепла и газов. Легко воспламеняются материалы и изделия из целлюлозных волокон, несколько труднее – из шерстяных. Синтетические волокна при нагревании усаживаются и плавятся, но после воспламенения горение происходит достаточно интенсивно.

В мировом масштабе воспламеняемость текстильных материалов строго регламентируется специальными нормами и стандартами. Повышенное внимание уделяется огнезащитной отделке обивочных материалов, используемых в авиа- и судостроении, автомобильной промышленности, в оформлении интерьеров общественных помещений, а также одежных и специальных тканей, предназначенных для форменной и рабочей одежды военнослужащих, сотрудников спецслужб, пожарных, рабочих горячих цехов, сварщиков и т.п.

Процесс горения текстильных материалов происходит в результате действия на них высоких температур в присутствии кислорода воздуха. На первой стадии процесса наблюдается термоокислительная деструкция волокнообразующего полимера с повышением температуры и выделением низкомолекулярных соединений. При выборе огнезащитных препаратов (антипиренов) и способа обработки текстильного материала учитывают специфику процесса его горения. Особенности горения определяются химическим составом волокон и структурой текстильного материала (чем легче материал, тем интенсивнее его горение).

Способы придания текстильным материалам огнезащитных свойств основаны на введении в состав аппретов антипиренов, позволяющих регулировать или исключить отдельные стадии процесса горения. Эти способы базируются на следующих принципах:

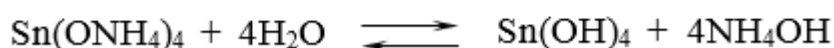
- использование веществ, разлагающихся при температуре горения с выделением негорючих газов;
- образование на поверхности материала негорючего расплава, защищающего от контакта с кислородом воздуха;
- химическая модификация макромолекул волокнообразующего полимера с целью повышения его устойчивости к термодеструкции;
- комбинированные способы огнезащитной отделки

В настоящее время не существует универсальных методов огнезащитной отделки, обеспечивающих ее устойчивость к мокрым обработкам и трению, светопогоде и другим физико-химическим воздействиям. Это связано с тем, что горение текстильных материалов протекает по разному и зависит от химического состава и характера продуктов, выделяющихся при термическом разложении волокон.

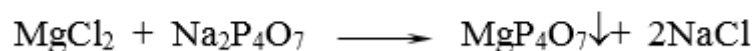
Для огнезащитной отделки целлюлозных волокнистых материалов используются химические соединения, содержащие атомы фосфора, азота, галогенов, соли металлов, а также синергетические смеси различных антипиренов. Огнезащитная отделка осуществляется, в основном, двумя способами:

- пропитка материала водными растворами антипиренов с последующей сушкой;
- последовательная пропитка материала одним, а затем другим веществом, образующим с первым нерастворимое соединение с дальнейшей промывкой и обработкой соединениями, химически взаимодействующими с волокнистым субстратом

Наиболее приемлемым способом придания временной огнестойкости является обработка волокнистых материалов минеральными солями: фосфатами, хлоридами, сульфатами, боратами, сульфатом, карбонатом и хлоридом аммония, вольфраматом и фосфатом натрия, бурой, силикатами, солями магния и др. При этом одновременно реализуются защитные принципы, связанные с выделением негорючих газов и созданием огнезащитных пленок на поверхности ткани. Однако полученный эффект неустойчив к мокрым обработкам. Повысить стойкость защитного действия антипиренов к влаге и свету возможно путем перевода растворимых солей в нерастворимое состояние непосредственно на волокнистом материале. Соли на материал наносятся методом импрегнирования (пропитки) с последующей сушкой или путем проведения реакций двойного обмена, в результате которых на субстрате оседает нерастворимое негорючее соединение. Например, материал пропитывается станнатом натрия, высушивается и обрабатывается раствором сульфата аммония



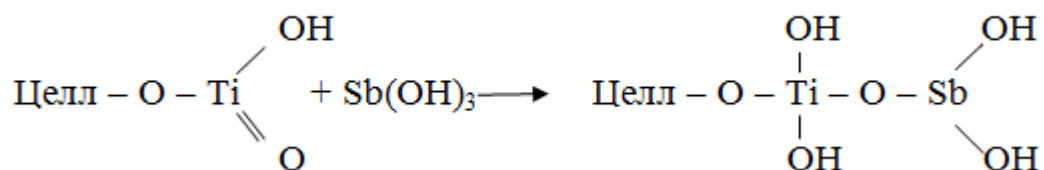
Возможен вариант пропитки раствором хлорида магния с последующей обработкой жидким стеклом или раствором тетрабората натрия (бурой)



Ткани после аппретирования при возгорании тлеют, но не образуют пламени. Способ придания огнестойкости путем обработки минеральными солями применим для мебельно-декоративных тканей, не требующих частых стирок.

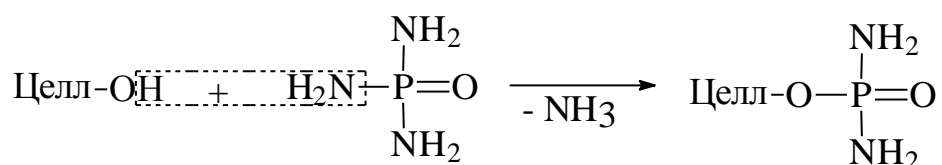
Устойчивый огнестойкий эффект может быть получен обработкой тканей из целлюлозных или искусственных волокон водным раствором, содержащим смесь дициандиамида, ортофосфорной кислоты и диаммонийфосфата.

Еще одним примером огнезащитной отделки может служить ограниченно устойчивый эффект, полученный с помощью двойной титано-сурьмяной соли, связанной с целлюлозным волокном по схеме

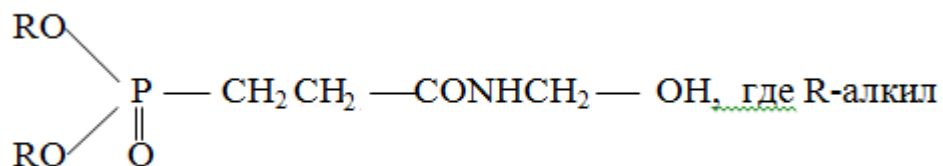


С целью упрощения фиксации водорастворимых солей на ткани рекомендуется введение в аппрет связующих полимерных веществ или предконденсатов термореактивных смол, например, карбамола ЦЭМ.

Перспективным методом придания огнезащитных свойств является обработка хлопчатобумажных и вискозно-штапельных материалов отечественным препаратом ТАФ (триамид фосфорной кислоты) совместно с метазинном, гликазином или карбамолом ЦЭМ для сохранения механической прочности обработанных тканей. Препарат ТАФ хорошо растворим в воде и при высокой температуре реагирует с гидроксильными группами целлюлозы с отщеплением аммиака по схеме

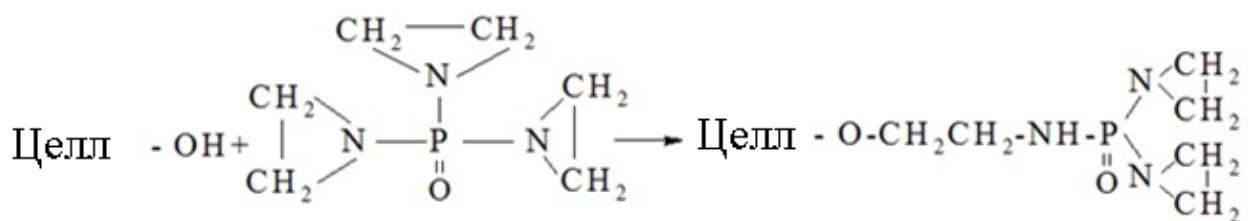


Некоторые фосфорсодержащие огнезащитные препараты («Pyrovatex CP», АРО) можно использовать для одновременного сообщения тканям свойств безусадочности, несминаемости и огнестойкости. Препарат «Pyrovatex CP» по химическому строению относится к метилоламидам диалкилфосфонкарбоновых кислот и содержит активную метилольную группу



Данное соединение способно к взаимодействию с целлюлозой и предконденсатами термореактивных смол в присутствии катализатора (NH_4Cl) с достижением высокого и устойчивого эффекта огнезащитности.

Препарат АРО (трисазиридирилфосфиноксид) является производным этиленимина и ортофосфорной кислоты, содержит активные этилениминовые группы, способные к реакции с целлюлозой в присутствии катализатора (тетрафторбората цинка)



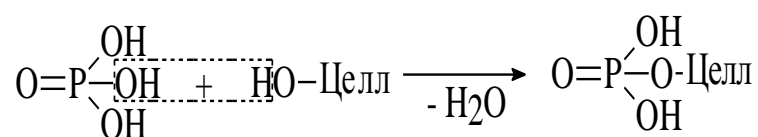
Обработанные данным препаратом хлопчатобумажные ткани приобретают свойства огнестойкости, несминаемости и безусадочности.

Для огнезащитной отделки синтетических и смесовых тканей чаще всего применяются фосфорсодержащие антипирены в совокупности с галогенсодержащими соединениями (для полиамидных и полиэфирных материалов), аммониевыми солями серной и фосфорной кислот, боратами фтора, силиконатами натрия и аммония (для полиакрилонитрильных материалов). В результате плюсования и сушки указанными композициями антипиренов показатели огнестойкости повышаются, но устойчивость полученного эффекта к стирке и химчистке остается неудовлетворительной.

Для огнезащитной отделки хлопчатобумажных тканей рекомендуется также применение полиэтиленовой эмульсии, дициандиамида $[\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4]$, метазина (смесь метиловых эфиров пента- и гексаметилолмеламина), препарата «Pyrovatex CP» (метиловые производные амида диметилфосфорнокарбоновой кислоты) и др.

Огнезащитные свойства могут быть сообщены путем осаждения на волокнистом материале оксидов металлов (SnO_2 , Sb_2O_3 , TiO_2), разлагающихся в процессе горения с выделением большого количества тепла и, тем самым, снижающих температуру пламени. Такая отделка надежно защищает материал от горения, но не предотвращает процессы тления.

К соединениям, которые повышают огнестойкость путем химической модификации волокон, можно отнести ортофосфорную кислоту $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ и гидрофосфат аммония $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$. При взаимодействии с целлюлозой они образуют сложные эфиры с пониженной способностью к горению.



Для огнезащитной отделки шерстяных тканей в качестве антипирена целесообразно использовать гексафторцирконат калия. Недостатком способа является возможность потери прочности шерстяных волокон.

Материалам на основе химических волокон эффект пониженной горючести можно сообщить на стадии их формирования путем введения антипиренов в прядильные растворы или расплавы.

Эффект огнезащитной отделки с высокой устойчивостью возможно получить при использовании композиции хлорированных углеводородов с оксидами металлов (сесквиоксид сурьмы, диоксид титана), выступающих в

роли катализаторов разложения хлоралканов с выделение хлороводорода, способного к выполнению функции пламегасителя.

Как отмечено выше, устойчивый огнезащитный эффект обеспечивают фосфорорганические соединения: препараты ВАР, «Pyrovatex CP», ТНРС (тетрагидрофосфонийхлорид)

Для регенерированных целлюлозных (вискозных) тканей предлагается огнезащитная отделка с помощью наночастиц диоксида кремния. В соответствии с рекомендациями, на поверхность не обработанных и обработанных 18%-ным раствором гидроксида натрия, вискозных волокон наносится слой SiO_2 толщиной, соответственно, 300-400 и 100 нм (2009 г.).

В этом же году для придания огнестойкости текстильным материалам разработан способ, предусматривающий их обработку при температуре не выше 130°C суспензией тетрабромбензилакрилата с размером частиц более $50 \cdot 10^{-6}$ м, полученной с использованием диспергаторов (контактные смолы, оксиэтилированные аллилаты ($n=5-36$), лаураты, диоктилфенолы, нафтилоксисульфонаты щелочных металлов).

Достаточно обширная информация имеется о применении широко распространенных зарубежных антипиренов «Pyrovatex CP», «Pyrovatim», «Flovon» и средств, используемых в процессах стирки и химчистки «Oleophobol» и «Phobotex» для огнезащитной отделки материалов из целлюлозных волокон, обеспечивающих высокий уровень целевого эффекта. Представлены сведения о нормативных показателях огнестойкости тканей и о степени экологичности указанных антипиренов и вспомогательных средств.

В работе Li Quang-Lin с соавторами (J. Appl. Polym. Sci., 2010, 117, N5-p. 3066-3074) с использованием методов ИК-Фурье-спектроскопии, ЯМР и элементного анализа исследовано влияние обработки тканей из смеси целлюлозных и полиэфирных волокон (70:30) 2,2-дигидроксиметилпропан-1,3-диаллилбисфенилфосфонитом на их огнестойкость. Показана высокая эффективность данного антипирена, даны рекомендации по освоению его промышленного производства.

На основании систематических исследований, выполненных в Институте химии растворов Российской академии наук под руководством проф. А.П.Морыганова разработана серия новых, экологически безопасных безгалогенных замедлителей горения под общим названием «Тезагран» (текстильный замедлитель горения Российской Академии наук), предназначенный для придания огнестойкости широкому спектру текстильных материалов (хлопчатобумажных, шерстяных, полиэфирных, смесовых, трикотажных и нетканых полотен) В период 2007-08 г.г созданы новые модификации антипиренов «Тезагран» для использования в составе полимерных композиционных материалов. На основе новых модификаций антипиренов данного типа объединением ООО «Наукоемкие технологии» изготовлены особопрочные трудногорючие панели из полимерных композиционных материалов, предназначенные для авиа-, судо- и вагоностроения. Для нетканых материалов из полипропиленовых волокон с

использованием антипиренов «Тезагран» с наноструктурными элементами достигнуты значения кислородного индекса (КИ), равные 42%, значительно превышающие нормативные требования (28%).

В связи с возросшей пожароопасностью в мировом масштабе научные и прикладные разработки новых видов эффективных антипиренов активно продолжаются.

5.2.4. Основы биоцидной и противогнилостной отделки текстильных материалов

Текстильные изделия из натуральных волокон наиболее подвержены повреждению и разрушению микроорганизмами. Более устойчивы синтетические материалы, среди которых к микробиологической деструкции в максимальной степени склонны полиэфирные.

Росту и развитию микроорганизмов (бактерий, грибов, плесени, актиномицетов и др.) способствуют определенные влажно-тепловые условия, наличие на материале минеральных солей и другие факторы. Особенно легко разрушаются текстильные изделия, хранящиеся в сырых, плохо вентилируемых складских помещениях и эксплуатируемые в аналогичных условиях или странах и поясах с тропическим климатом. Активно подвергаются микробному разрушению технические ткани: палатки, рыболовные сети, пожарные рукава, чехлы, плащевые материалы и др.

Разрушение целлюлозных материалов грибами, бактериями и насекомыми обусловлено выделением в процессе их жизнедеятельности энзимов, вызывающих гидролитическую деструкцию макромолекул целлюлозы. Характер разрушительного действия и степень повреждения текстиля специфичны для каждого вида грибов или бактерий и зависит от условий окружающей среды (температура, влажность, pH). Большинство микроорганизмов развивается при температуре 30-40°C и pH = 8-8.5 в условиях повышенной влажности.

Действие микроорганизмов на текстильное волокно носит селективный характер: например, целлюлозные волокна сильнее разрушаются грибами, а шерстяные – бактериями и личинками насекомых.

Биозащитной (биоцидной) отделке подвергаются, прежде всего, материалы, используемые в медицине (шовные, перевязочные, лечебно-профилактические), медицинское белье, одежды и др., что снижает опасность инфекционных заболеваний. Биозащитная отделка необходима также для изделий специального назначения.

Отделочные препараты на основе предконденсатов термореактивных смол, которые используются для малоусадочной и несминаемой отделки, обладают защитным действием по отношению к микроорганизмам, но более эффективны следующие специальные методы защиты:

1. Химическое воздействие на различные виды материалов специальными токсинами (бактерициды, фунгициды, пестициды, зооциды);
2. Химическая модификация текстильных волокон с целью потери ими чувствительности к действию микроорганизмов

К биоцидам относятся нерастворимые соединения меди и других металлов, производные фенола, четвертичные аммониевые соли, органические серосодержащие вещества.

Модификация волокон, например целлюлозных, производится соединениями, образующими лабильные связи с гидроксильными группами в макромолекулах целлюлозы. К таким соединениям относятся производные акридина (риванол и трипофлавин), хлорированные фенолы, присоединенные ионной связью к привитому сополимеру целлюлозы, некоторые гетероциклические соединения, типа поли-2-метил-5-винилпиридина и другие.

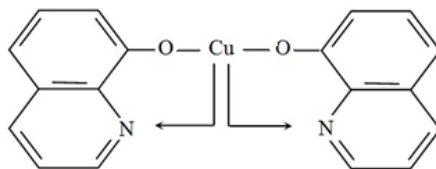
В настоящее время преобладают биоцидные обработки нового типа, предусматривающие использование бактерицидных веществ. По нарастанию бактерицидной активности катионы металлов располагаются в следующий ряд



Большинство соединений меди при содержании на целлюлозном материале в количестве не менее 0.4% защищают его от действия микроорганизмов, солнечного света, способствуют повышению прочности окрасок к мокрым обработкам.

Для противогнильной обработки целлюлозных материалов используется салициловая кислота, салициланилид, производные фенола и оксифенила. Повышенной эффективностью обладает салициланилид, который не ядовит, не имеет запаха, слабо растворим в горячей воде, устойчив к атмосферным воздействиям и не разрушает целлюлозное волокно. Используется в виде водно-спиртового или водно-аммиачного раствора.

Наиболее результативным является нанесение на материал композиции антисептиков, например, соединений меди и оксифенила, медно-хромовотаннидных препаратов или 8-оксихинолята меди



8-оксихинолят меди образуется при обработке материала водным раствором оксихинолята аммония с последующей пропиткой раствором сульфата меди. Для повышения устойчивости биоцидного эффекта к стиркам материал затем плюсуется дисперсией синтетического латекса (например, латекса СВХ) и высушивается.

Повышенной устойчивостью к свету и стиркам обладает аппрет на основе медно-хромово-таннидного комплекса. Технология его нанесения на волокнистый материал включает: пропитку в растворе таннида (10 г/л), сушку до 30%-ной влажности и вторичную пропитку раствором CuSO_4 (12 г/л) и бихромата калия (6 г/л) с последующей промывкой и сушкой. Выделение свободного металла при разложении комплекса приводит к гибели микроорганизмов и бактерий.

Несмотря на большое количество предлагаемых биоцидных препаратов, лишь немногие из них нашли устойчивое практическое применение. К ним относятся:

- гексахлорофен, предназначенный для антимикробной отделки материалов медицинского назначения;

- салициловая кислота, салициланилид («шерлан»), салициланизидин, салицилпаратолуидин, производные фенола и оксидифенила, например, «Preventol GD» (диокси-дихлор-дифенилметан).

Технология биоцидной отделки текстильных материалов одновременно предусматривает и санитарную обработку для устранения запаха и сдерживания развития болезнетворных микробов (вирусов), позволяющую содержать одежду в гигиеническом состоянии. Санитарная обработка включает антибактериальную и антифугальную, направленную против микроорганизмов, вызывающих деструкцию волокон. Антибактериальная обработка предназначена для дезодорации и гигиенической обработки одежды и направлена против болезнетворных организмов. Строгих разграничений в применяемых препаратах и условиях их использования для этих обработок не существует. Многие антибактериальные препараты способны подавлять рост определенных видов грибов и плесени, а ряд антифугальных средств тормозят развитие отдельных представителей бактериальной флоры.

Антибактериальные (антимикробные) и антифугальные препараты, используемые для обработки текстильных волокнистых материалов, должны отвечать следующим требованиям: не иметь запаха, быть бесцветными, нелетучими и безвредными для здоровья человека. Они не должны усложнять технологические процессы, иметь прочное закрепление на волокнистом материале и невысокую стоимость. Универсального препарата, соответствующего всем требованиям, не существует. Для каждого вида текстильного материала с учетом его назначения и условий эксплуатации подбирается препарат, наиболее полно отвечающий решению задач функционального назначения изделия.

Одним из эффективных способов придания биостойкости текстильным материалам является их обработка четвертичными аммониевыми соединениями (солями). Из препаратов этой группы наиболее известны *катамины АБ и Б и АТАХ (алкилтриметиламмонийхлорид)*. Катамин АБ и хинозол используются для противогнильной обработки хлопчатобумажных и вискозных трикотажных полотен, а также вискозных и вискозно-лавсановых тканей. Созданы антимикробные катаминсодержащие текстильные материалы для

подкладок и входных стелек обуви, предназначенные к использованию в условиях, вызывающих повышенное потоотделение.

Противогнилоостную обработку целлюлозных материалов четвертичными аммониевыми солями рекомендуется совмещать с несминаемой отделкой. Введение солей возможно после аппретирования предконденсатами термореактивных смол, так и непосредственно в процессе аппретирования.

Современной гигиенической нормой для текстильных материалов является их перманентная отделка антимикробными средствами с целью обеспечения минимально допустимого присутствия колоний бактерий на волокнистом субстрате. Препараты различного химического строения селективно действуют на микроорганизмы разного типа, содержащиеся на текстиле. Качество отделки оценивается широтой спектра действия антимикробного средства и прочностью его закрепления на волокнистом материале.

В настоящее время известны более сотни антимикробных препаратов, а также способов и технологий их применения для отделки текстильных материалов, как в индивидуальной форме, так и при совмещении с другими препаратами для заключительной отделки. Можно привести некоторые конкретные примеры соответствующих отделочных процессов.

Известен способ придания антимикробной активности (Л.С.Пинчук) волокнам из полиэтилентерефталата, состоящий из операции вытяжки волокон в контакте с коллоидным раствором серебра с последующей термостабилизацией и сушкой. Дисперсионной средой коллоидной системы служит водный раствор глицерина, содержащий хлорид цетилпиридиния и борат-анионы, а биметаллические коллоидные частицы состоят из серебра, на которых расположена осажденная медь. Коллоидный раствор имеет следующий состав, % масс.: коллоидное нуль-валентное серебро – 0.1-2.1; коллоидная медь – 0.1-3.0; хлорид цетилпиридиния – 0.01-0.03; борат-анионы-0.1-0.2; глицерин – 20-60; вода – остальное.

Предложена антимикробная отделка хлопчатобумажных тканей на основе их обработки экстрактами листьев растения *Oktimim Sautim* и стеблей *Pinicagrauatum*. С применением метода сканирующей электронной микроскопии дана оценка антимикробного эффекта и свойств обработанной ткани.

С целью повышения эффективности и расширения спектра антимикробной активности проведено сравнительное исследование композиций антимикробных препаратов, в том числе, содержащих кластерное серебро. Для определения антимикробной активности текстильных материалов использовался метод зон по отношению к тест-культурам *Staphylococcus*, *Bacillus cerius*, *Esherichia coli*, *Candidaalbicans*, что позволило выявить влияние отдельных компонентов на антимикробную активность композиции в целом.

В университете г. Аахен (Германия) совместно с фирмой «Lochmann and Ransher GMBX» разработан антиадгезионный перевязочный материал на основе целлюлозы, активированной обработкой аммониевой плазмой с

последующим покрытием гидрогелем на основе полиэтиленоксида и пропиленоксида с концевыми изоцианатными группами. Для повышения антибактериальных свойств материала в гидрогель вводится нитрат серебра. Испытания перевязочного материала показали существенное снижение его адгезии к поверхности тела, что делает процедуру перевязки менее болезненной для больного. Отмечено, что дальнейшая модификация гидрогелевого покрытия может идти в направлении введения в его состав антимикробных пептидных компонентов или хитозана.

5.2.5. Гидрофилизация гидрофобных волокнистых материалов

Текстильные материалы из синтетических волокон характеризуются высокой гидрофобностью, низкой гигроскопичностью, что затрудняет их пропитку и отделку и требует дополнительных обработок с целью повышения гидрофильности, которая может улучшить их антистатические свойства.

Для придания повышенной гигроскопичности полиакрилонитрильным (ПАН) волокнам предлагается сообщать им пористую структуру путем проведения процесса формования ПАН-волокна совместно с водорастворимыми полимерами или солями, которые удаляются после формирования системы пор волокнообразующего полимера. Полученные таким способом волокна близки к хлопку по показателю водопоглощения, причем количество сорбированной влаги можно регулировать степенью пористости волокна. Пористые ПАН-волокна можно использовать для изготовления детской и спортивной одежды.

Известны акриловые волокна с улучшенными гидрофильными свойствами, достигнутыми за счет поверхностной химической обработки катионоактивными смягчителями, регулирующими испарение поглощенной влаги до оптимального уровня. Повышению гигроскопичности ПАН-волокон способствует также их омыление растворами гидроксида натрия с внедрением в их структуру гидрофильных ионогенных групп. В табл. 5.2 приведены данные по влагосодержанию омыленных ПАН-волокон в зависимости от величины их статической обменной емкости

Таблица 5.2 Влагосодержание омыленных ПАН-волокон

Статическая обменная емкость волокна,	0.30	0.46	0.96	1.29	1.59	1.96	2.40
Влагосодержание, %	4.6	5.5	7.2	13.2	15.4	18.6	20.5

Недостатком данного способа повышения гигроскопичности ПАН-волокон является изменение его цвета (от светло-желтого до бурого) и снижение механической прочности.

И.А.Набиевой (2010 г.) изучена возможность получения авиважных растворов из нетекстильных отходов натурального шелка, пригодных для модификации свежесформованного волокна «нитрон». На основании проведенных исследований рекомендованы параметры растворения натурального шелка с подбором растворителя и параметров высокочастотной интенсификации процесса. Состав растворителя, обеспечивающего сохранность белка в нативном состоянии: хлорид кальция + глицерин (85:15) (25%-ный раствор). Концентрация отходов шелка – 1.0%, продолжительность растворения 35-45 мин, мощность высокочастотного излучения – 500 Вт. В этих условиях содержание аминокислот в растворе отходов натурального шелка сокращается в 3 раза по сравнению с термическим способом растворения.

В результате проведенных исследований рекомендована новая технология модификации гель-волокна «нитрон» вместо промышленной авиважной отделки: обработка раствором с концентрацией отходов натурального шелка – 0.5-1.0% при температуре $-25 \pm 5^\circ\text{C}$, в течение 5-10 с, отжим (110-120%), термообработка при $120-130^\circ\text{C}$ в течение 10-15 с., промывка и сушка при $80-90^\circ\text{C}$. Установлено улучшение физико-химических характеристик синтетического волокна, снижение его электризуемости и увеличение влагопоглощения. Предложен механизм фиксации фрагментов отходов натурального шелка на ПАН-волокне, показана возможность окрашивания модифицированного волокна не только катионными, но и активными, кислотными и дисперсными красителями.

Предложенная модифицирующая обработка ПАН-волокна растворами отходов натурального шелка позволяет заменить импортные отделочные препараты («Span», «Twin») и обеспечить синтетическому волокну антистатический эффект за счет введения в его структуру гидрофильных ($-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NH}_2$ -) групп (табл.5.3)

Таблица 5.3 Сравнительные показатели антистатического эффекта исходных и модифицированных ПАН-волокон

Тип волокна	Удельное электрическое сопротивление, Ом
Заводское волокно, не обработанное антистатиком	$0,2 \cdot 10^{11}$
Заводское волокно, обработанное антистатиком	$0,9 \cdot 10^9$
То же, после стирки	$2,0 \cdot 10^{10}$
Поверхностно-модифицированное ПАН-волокно 1%-ным раствором ОНШ	$0,6 \cdot 10^6$
Поверхностно-модифицированное ПАН-волокно после промывки в теплой воде (40°C)	$2,6 \cdot 10^6$

Эффект модификации устойчив к мокрым обработкам и антистатические свойства волокна сохраняются на всем протяжении процессов текстильной переработки. Рекомендуемая модификация дает возможность организовать технологический процесс получения волокна «нитрон» без операции антистатической обработки, так как достигнутое снижение электризуемости модифицированного волокна позволяет проводить его эффективную переработку и эксплуатировать изделия на его основе.

Известны способы химической модификации синтетических волокон в процессе их получения. Такие модификации проводятся посредством полимераналогичных превращений, прививки боковых радикалов или формования волокна из смеси полимеров. При этом введение второго полимерного компонента осуществляется при приготовлении прядильного раствора или непосредственно перед формованием путем эжектирования. Например, при модификации ПАН-волокна формованием из смеси полимеров в него могут вводиться эфиры целлюлозы, белки, алифатические или ароматические карбо- или гетероцепные полимеры. В качестве общего растворителя используется диметилформамид, диметилсульфоксид, диметилацетамид, этиленкарбонат, концентрированные растворы серной или азотной кислот и солей (NaCNS , ZnCl_2). Введение второго полимерного компонента не только снижает электризуемость, но и существенно расширяет спектр свойств модифицированного волокна, в том числе с повышением его гидрофильности.

Полиэфирным волокнам гидрофильные свойства, в большинстве случаев, придаются за счет повышения пористости в результате щелочной обработки или сообщения способности к поглощению и иммобилизации влаги, вследствие локального разрушения стенок капилляров в структуре волокна. Данный способ состоит в формовании композиции полиэтилентерефталата с полимерами, легко растворимыми в воде и щелочах. При последующем удалении растворенных модифицирующих полимеров полиэфирное волокно приобретает способность к впитыванию влаги.

Другим распространенным способом модификации (отделки) является обработка волокнистого материала препаратами, способными к образованию на его поверхности гидрофильной полимерной пленки. В качестве таких полимерных веществ используются виниловые, эпоксидные и полиалкилгликолевые соединения, а также смеси анионо- и катионоактивных водопоглощающих веществ, способных к пленкообразованию на поверхности волокон. Зарубежными фирмами выпускаются специальные гидрофильные смолы, образующие равномерную тонкую пленку на поверхности отдельных волокон. Основное внимание обращается на обеспечение долговечности сформированных покрытий, подвергающихся в процессе эксплуатации изделий воздействию трения, стирки и погодных условий.

Фирмой «Imperial Chemistry Industry» (Великобритания) разработан нетоксичный неионогенный препарат, совместимый с большинством химических компонентов в виде водной дисперсии полимера, содержащего

гидрофильные и гидрофобные группы. Гидрофобные группы обеспечивают закрепление препарата на полиэфирном волокне (подобно дисперсному красителю), а гидрофильные – сообщают полиэфирному материалу водопоглощающие и грязеотталкивающие свойства, мягкий гриф, способствуют удалению пятен при стирке и промывке. Отделка данным препаратом может быть совмещена с процессом крашения.

Для придания повышенной комфортности материалам из полиэфирных и полиамидных волокон их модификация посредством прививки гидрофильного мономера, осуществляется по схеме:

1. Пропитка раствором реакционного гидрофильного мономера;
2. Отжим;
3. Радиационное облучение;
4. Промывка для удаления незафиксированного мономера;
5. Заключительная обработка (при необходимости)

В зависимости от состава системы «полимер-мономер» и условий прививки мономера, распределение модификатора по волокну может происходить по его поперечному сечению или в тонком слое на его поверхности. В любом случае закрепление мономера должно быть прочным, чтобы он не удалялся в процессе стирки, химчистки и эксплуатации изделий.

Модифицирующие соединения должны обеспечивать получение конечного продукта с необходимыми свойствами, быть нетоксичным, не влиять на устойчивость окрасок и внешний вид изделий.

Наиболее распространенным гидрофилизующим агентом для полиэфирных и полиамидных волокон является акриловая кислота, обладающая способностью к диффузии вглубь субстрата и фиксации в его объеме под влиянием радиационного излучения. Необходимо учитывать токсичность акриловой кислоты, соблюдать меры предосторожности, использовать оборудование специальной конструкции, эффективно нейтрализовать и очищать сточные воды.

Прививка к гидрофобным волокнам акриловой кислоты производится из ее 4-6%-ных растворов с применением не только радиационного, но и химического инициирования. В качестве химического инициатора используется пероксид бензоила в концентрации 0,5%. В зависимости от параметров процесса, степень прививки акриловой кислоты к полиэфирному волокну составляет 10-15%. Максимальная гигроскопичность модифицированного гидрофобного волокна достигается при замене катионов H^+ в присоединенной акриловой кислоте катионами Na^+ . Процесс привитой модификации может производиться в аппаратах, предназначенных для крашения синтетических волокон периодическим способом.

Модифицированные полиэфирные волокна имеют более высокое сродство к дисперсным красителям по сравнению с исходными. Вследствие присутствия карбоксильных групп они также приобретают способность к окрашиванию катионными красителями. Полное прокрашивание модифицированных полиэфирных волокон дисперсными и катионными

красителями (при 10%-ной прививке акриловой кислоты) достигается уже при 70°C.

Эффективным способом сообщения гидрофобным материалам улучшенной смачиваемости, водопоглощения, грязеотталкивающих и антистатических свойств является их обработка низкотемпературной плазмой. Наибольшее повышение смачиваемости обеспечивает плазма на основе диоксида углерода, воздуха, кислорода и азота. Улучшение смачивания в результате действия такой плазмы является следствием протекания поверхностного окисления, например, полиэфирного волокна с образованием значительного числа активных центров фенольного и карбоксильного типа. Позитивный эффект действия плазмы азота обусловлен встраиванием атомов азота в структуру макромолекул полиэтилентерефталата в форме групп [-CO-NH-]. Гелиевая, аргоновая и аммиачная плазмы также улучшают смачиваемость полиэфирных волокон, но в данном случае эффект несколько ниже по сравнению с применением плазмы на основе воздуха, CO₂ и N₂. Полученный эффект смачивания стабилен во времени. Плазменная гидрофилизирующая модификация отличается «сухим» характером процесса, отсутствием загрязнения окружающей среды и относительно невысокой стоимостью.

О.В.Михайловой (2007 г.) с соавторами изучено влияние обработок солями хрома и олова на степень гидрофильности полиэфирных тканей по показателям гигроскопичности и капиллярности (ГОСТ 3816-81).. Установлена более высокая модифицирующая способность солей олова по сравнению с солями хрома: повышение гигроскопичности ткани составляет, соответственно, 0.9-2 и 0.9-1.5%. Также исследована возможность модификации полиэфирной ткани путем ее обработки хлоридом хрома с добавками органических пластификаторов (бензойной и салициловой кислот). Обработка индивидуальными органическими кислотами позволила повысить гигроскопичность полиэфирного материала до 1.33% (салициловая кислота) и 1.21% (бензойная кислота). Применение композиции солей металлов (CrCl₃) с органическими кислотами обеспечило более высокий уровень гигроскопичности и капиллярности модифицированной ткани (повышение гигроскопичности в 2-2.3 раза и капиллярности – в 8-9.3 раза).

Полиамидные волокна по гигроскопичности и сорбции водяных паров имеют лучшие показатели по сравнению с полиэфирными, что обусловлено наличием в их структуре амидных групп со слабыми гидрофильными свойствами, однако, они также нуждаются в дополнительной гидрофилизации. Способ радиационно-привитой сополимеризации позволяет присоединить к основной полипептидной цепи полиамидного волокна сополимеры с полярными гидрофильными группами. В качестве таких сополимеров могут быть акриламид, акриловая и метакриловая кислоты и их натриевые соли. Введение таких полимеров повышает гидрофильность и снижает электризуемость полиамидного волокна, сообщает хорошие гигиенические свойства изделиям на его основе.

Привитая сополимеризация осуществляется двумя способами: в соответствии с первым из них, полиамидный материал пропитывается 10-25%-ным раствором гидрофильного мономера при температуре 20-25°C и после 100%-ного отжима обрабатывается радиационным излучением во влажном состоянии. Согласно второму способу, материал после облучения погружается в ванну с 25%-ным раствором мономера при температуре 40°C. С целью удаления не зафиксированного мономера материал промывается холодной, горячей и снова холодной водой.

Влияние карбоксильных групп становится заметным при их присоединении к полиамидному волокну в количестве 20%, при содержании акриловой кислоты в количестве 22% гигроскопичность материала повышается до 14%, дополнительное увеличение эффекта модификации достигается при замещении ионов водорода в карбоксильных группах ионами натрия.

Метакриловая кислота обладает меньшим модифицирующим эффектом по сравнению с акриловой. Прививка 3% натриевой соли акриловой кислоты обеспечивает получение антистатического эффекта, устойчивого к многократным стиркам.

Известен способ прививки к полиамидным волокнам солей 2-метил-5-винилпиридина с повышением его гигроскопичности и снижением электризуемости при незначительном падении физико-механических показателей. Данный метод модификации сообщает материалу мягкий гриф, устраняет блеск, улучшает способность к окрашиванию кислотными красителями.

Модификация гидрофобных материалов с помощью присоединения гидрофильных соединений может осуществляться с использованием диметиламиноэтилметакрилата (ДМАЭМА) в присутствии химической иницирующей системы « $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$ ». При прививке ДМАЭМА с последующим алкилированием натриевой солью монохлоруксусной кислоты поглощение влаги синтетическим волокном увеличивается до 10%, а удельное электрическое сопротивление снижается в 10^5 раз.

Для гидрофильной отделки ацетатных волокон и материалов разработан способ повышения гигроскопичности и придания антистатического эффекта в среде органических растворителей, применяемых в процессах химической чистки изделий (трихлорэтилен, перхлорэтилен, четыреххлористый углерод). Способ предусматривает обработку ацетатной ткани 0.5-20%-ным раствором галогенуксусной кислоты при температуре 20-100°C. В результате такой обработки свободные гидроксильные группы ацетилцеллюлозы взаимодействуют с галогенметильной группой галогенацетата с химической фиксацией карбоксильных групп на поверхности субстрата. При этом величина удельного электрического сопротивления снижается на 3-5 порядков.

О.В.Михайловой осуществлена модификация полиэфирных волокон солями металлов с высокозарядными катионами с повышением гидрофильности волокнистого субстрата. Показано, что в процессе гидрофилизации волокна покрываются многослойной пленкой оксида металла,

толщина которой позволяет квалифицировать созданное покрытие как наноразмерное. В этом случае целевые эффекты имеют более высокий уровень по сравнению с формированием традиционных микро- и макроразмерных пленочных покрытий.

5.2.6. Теория и технология антистатической отделки волокнистых материалов

Все текстильные волокна и материалы, в той или иной степени, являются диэлектриками и при контакте с другими диэлектриками или проводниками за счет трибоэлектрического эффекта (появление электрического заряда при поверхностном трении твердых тел) способны приобретать устойчивый положительный или отрицательный заряд. Накопление электростатических зарядов оказывает негативное влияние на процессы переработки текстильных полуфабрикатов и потребительские свойства готовых изделий. В наибольшей степени вредное воздействие статического электричества проявляется в операции прядения, где, вследствие сильных фрикционных воздействий в узлах прядильных машин, волокна приобретают заряды, испытывают взаимное отталкивание, что значительно ухудшает их прядильные свойства. Аналогичная ситуация сопровождает процесс штапелирования (резки) химических волокон.

Электризуемость и накопление статического электричества на волокне определяется равновесием между процессами образования и рассеивания зарядов, которое характеризуется временем релаксации (полупериодом стекания) заряда (τ), которое прямо пропорционально диэлектрической постоянной (ϵ) и обратно пропорционально удельной проводимости (γ)

$$\tau = C\epsilon/\gamma \quad (5.1)$$

где C – абсолютная диэлектрическая постоянная

Отсюда следует, что удаление зарядов будет происходить тем быстрее, чем больше удельная электрическая проводимость волокна или чем меньше его удельное электрическое сопротивление (ρ_v и ρ_s – соответственно, объемное и поверхностное удельное электрическое сопротивление).

У гидрофильных волокон зависимость полупериода стекания заряда от относительной влажности воздуха (ϕ) выражается формулой

$$\tau = \tau_0 e^{-\beta\phi} \quad (5.2)$$

где τ_0 – значение τ при $\phi = 0$; β – постоянная

Анализ формулы (5.2) показывает, что быстрое удаление зарядов с поверхности гидрофильных волокон можно обеспечить повышением относительной влажности окружающего воздуха. Но для гидрофобных

синтетических волокон с высокими значениями поверхностного удельного сопротивления (табл. 5.4) необходима специальная антистатическая отделка.

Таблица 5.4 Диэлектрические свойства текстильных волокон

Характеристика поверхностной электропроводимости	τ , с	ρ_s , ом	Волокно
Отличная	< 0.5	$< 10^{10}$	Целлюлозное
Хорошая	0.5-2.0	10^{11} - 10^{12}	Белковые, ацетатные
Умеренная	2-10	10^{14}	Полиэфирное, ПАН
Плохая	10-100	10^{15}	ПВХ, олефиновые
Практически отсутствует	> 100	$> 10^{16}$	-

Для придания текстильным материалам антистатических свойств существует достаточно большое количество препаратов, которые наносятся на волокна и материалы на различных стадиях текстильной технологии (при формировании волокон, в процессах шлихтования, крашения или заключительной отделки).

Тетрамон С – катионоактивный препарат в виде пасты желтого цвета, совместим с неионогенными и катионоактивными текстильно-вспомогательными веществами, не совместим с оптическими отбеливателями. Может одновременно использоваться в качестве мягчителя при безусадочной и малосминаемой отделке.

Wolpurin F – соль алкиламина и алкилового эфира фосфорной кислоты, хорошо растворим в воде и галогенированных углеводородах. Отделка данным препаратом не изменяет грифа материала, но неустойчива к стиркам;

Wolpurin FA – соль алкиламина и алкилсульфата, хорошо растворим в воде, полученный антистатический эффект неустойчив к мокрым обработкам;

Wolpurin TS – натриевая соль эфира фосфорной кислоты. Используется для антистатической отделки, главным образом, полиамидных материалов, частично – полиэфирных и полиакрилонитрильных. Полученный эффект устойчив к термообработке, не вызывает снижения степени белизны и яркости окрасок светлых тонов на текстильных материалах;

Marvelan F – эффективный катионоактивный мягчитель на основе четвертичных аммониевых соединений, обладающий антистатическими свойствами. Сообщает материалам мягкий гриф и гладкую поверхность;

Смотилон О – неионогенный мягчитель и антистатик на основе оксиэтилированной жирной кислоты, хорошо растворим в воде и галогенированных углеводородах;

Синтанол ДС-10 – продукт оксиэтилирования высших жирных спиртов фракции C_{10} - C_{18} , степень оксиэтилирования $n = 8-10$. Хорошо растворим в воде при нагревании. Применяется в качестве смачивателя, эмульгатора, СМС и антистатического средства. При применении в качестве антистатика рекомендуется аэрозольное нанесение в количестве 0.5-1 % от массы обрабатываемого материала.

Также аэрозольным методом обрабатываются камвольные ткани из смеси шерстяных и полиэфирных волокон (55:45). В данном случае высокий антистатический эффект достигается при применении препаратов Marvelan SF, ОС-20, тетрамон С, эпамин 06, оксифосм А и олеокс 5, которые снижают величину удельного электрического сопротивления до 10^7 - 10^{10} ом см.

Более высокие результаты антистатической отделки могут быть получены при обработке разогретой синтетической ткани на выходе из термостабилизационной машины ($\rho_s = 10^8$ ом см). Возможно, что при нанесении аппрета на горячую ткань на ее поверхности происходит образование прочной пленки антистатического препарата, устойчивой к стиркам и химической чистке.

Антистатическая отделка является важной операцией для тканей из ацетилцеллюлозных волокон. В этом случае хорошие результаты дает применение катионоактивных (алкамон ОС-2) и некоторых неионогенных (стеарокс 6) препаратов в сочетании с полиэтиленовой эмульсией, придающей мягкость обработанной ткани. Для антистатической отделки ацетатных тканей с эффектом устойчивым к стирке, используется препарат эпамин 06. Ткань при 25°C пропитывается на плюсовке аппретом, содержащим, г/л: эпамин 06 -40-60; стеарокс 6 – 5-6; кальцинированная сода – 5-6 с последующей сушкой при температуре 100-120°C и термостабилизацией при 180-225°C в течение 35-40 с. Аналогично обрабатываются ткани из полиамидных волокон.

Антистатическая отделка тканей из текстурированных капроновых нитей производится по следующему технологическому режиму:

1. Предварительная сушка на завесной сушильной машине;
2. Плюсование раствором, содержащим, г/л: эпамин 06 – 60-120; карбонат натрия – 5-9.5;
3. Сушка при 90-100°C;
4. Термостабилизация с постепенным подъемом температуры от 90 до 175°C в течение 1.5 мин.

В настоящее время антистатическая отделка текстильных изделий выполняется, преимущественно, аэрозольным методом, а обработка текстильных полуфабрикатов и материалов – способом аппретирования на стадии заключительной отделки или в условиях совмещенных процессов.

5.2.7. Заключительная отделка шерстяных материалов

Шерстяные волокна обладают высокоэластическими свойствами, обусловленных наличием поперечных дисульфидных связей между

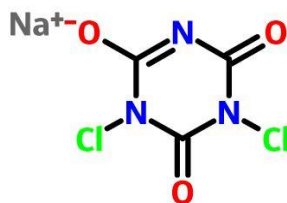
макромолекулами кератина, поэтому для чисто шерстяных тканей не требуется проведения малосминаемой отделки.

При обработке шерстяных тканей в водной среде наблюдаются их усадка и свойлачивание, что связано со специфическими свойствами чешуйчатого слоя шерстяного волокна, обладающего извитостью и упруго-эластическими качествами. Данные специфические свойства шерстяного волокна дают возможность проведения операции валки, обеспечивающего теплоизоляционные свойства суконных тканей, фетра, валяной обуви, но, с другой стороны, способность шерсти к свойлачиванию создает проблемы в процессах стирки и эксплуатации шерстяных изделий, ухудшает их внешний вид, образуя войлочный застил, закрывающий ткацкий рисунок, структуру трикотажа и изменяющий размеры чулочно-носочных изделий.

С учетом механизма свойлачивания шерсти, базирующегося на трех главных свойствах шерстяного волокна (чешуйчатость, извитость, эластичность) разработаны способы придания малосвойлачиваемости шерстяным материалам и изделиям, основанные на частичном разрушении чешуйчатого слоя при сохранении других качеств шерсти, ответственных за комплекс ценных потребительских свойств. С этой целью предлагаются следующие методы:

- обработка шерсти щелочами, окислителями или ферментативными препаратами;
- обработка низкотемпературной плазмой коронного разряда;
- комбинированный метод

Для окислительного способа придания шерсти малосвойлачиваемости используются газообразный хлор и его водный раствор, водный раствор гипохлорита натрия (NaClO), хлорамин Т [$\text{CH}_3 \text{C}_6\text{H}_4 \text{SO}_2\text{NHCl}$], натриевая соль дихлоризоциануровой кислоты,



пероксид водорода (H_2O_2), пероксомоносерная кислота (H_2SO_5), перманганат калия (KMnO_4). Поскольку среди этих окислителей наибольшее применение находят хлор и хлорсодержащие соединения, операцию малосвойлачиваемой отделки называют «хлорированием шерсти». В результате окислительной обработки и разрушения чешуйчатого слоя шерсти, наряду со снижением свойлачиваемости, повышается ее диффузионная проницаемость по отношению к красителям, что позволяет снизить температуру крашения и лучше сохранить ценные свойства шерстяных волокон.

Противосвойлачиваемая отделка может проводиться для шерстяного топса (75%), готовых изделий (23%), редко для шерстяных тканей (2%). Малоусадочная противосвойлачиваемая отделка шерстяного топса осуществляется по непрерывной схеме на линии барабанного типа с

прохождением ленты топса вокруг перфорированного барабана с просасыванием рабочего раствора через структуру ленты.

Для шерстяного топса технология отделки «Hercosett» выглядит следующим образом



Недостатком данной технологии является возможность повреждения шерсти, выделение хлора, пожелтение белой и изменение оттенка цвета окрашенной шерсти. В связи с этим, более перспективными и современными являются методы, основанные на использовании биоактивных (ферментативных) препаратов и низкотемпературной плазмы. Промышленные плазмотроны созданы в России, Японии, Италии, Китае и позволяют осуществить обработку шерстяных материалов в среде низкотемпературной плазмы коронного, тлеющего или барьерного разряда по периодической технологии.

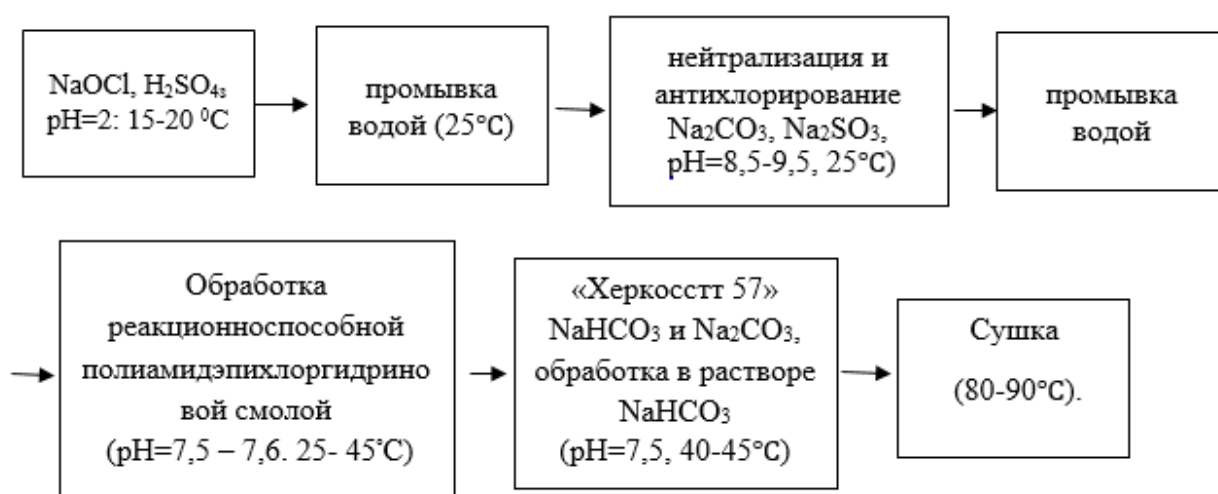
Среди кислородных окислителей большое практическое значение имеет мягкий и нетоксичный гидроперсульфат натрия [NaHSO₅], выпускаемый фирмой «Clariant» (Швейцария) в виде белого порошка, хорошо растворимого в воде (до 250 г/л), pH 10%-ного водного раствора -2.5. Применяется по периодической и непрерывной технологии с последующей восстановительной обработкой гидросульфитом натрия [NaHSO₃] с целью прекращения протекания окислительной реакции.

Среди многочисленных протеолитических ферментов, способных к разрушению, преимущественно, кутикулярного слоя кератина шерсти, фирмой «Clariant» предлагается продукт «Baktazol WO» для различных видов облагораживания шерсти, в том числе, разрушения кутикулы чешуек шерсти.

С целью обеспечения высокого и устойчивого эффекта малосвойлачиваемой отделки частичную деструкцию кутикулярного слоя совмещают с обработкой шерсти полимерной композицией, образующей, в определенных условиях, прочную пленку на волокнах шерсти, сглаживающую их частично разрушенную поверхность. При этом полимеры-пленкообразователи должны соответствовать следующим требованиям: высокая адгезия к шерсти, хорошие физико-механические свойства,

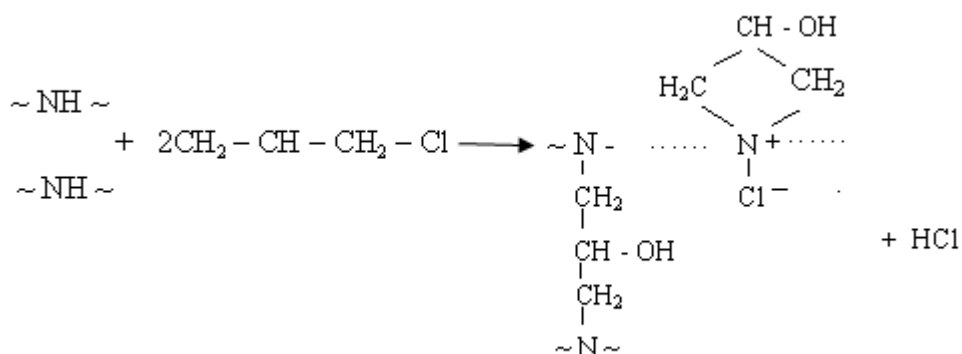
хемостойкость, бесцветность, свето- и погодоустойчивость, нетоксичность. Различными фирмами рекомендуются следующие полимеры данного целевого назначения: сополимер этилена и хлорвинилацетата, полиамиды, полиуретаны, смесь полиэфиров и полиуретанов, аминополисилоксаны, олигомеры, способные в определенных условиях, к полимеризации на волокнистом субстрате. Активные группы олигомеров и полимеров образуют ковалентные связи между пленкой и кератином шерсти с обеспечением высоких физико-механических показателей и прочности закрепления на шерстяном материале.

Помимо обработки шерстяного топса, о которой сказано выше, способ противосвойлачиваемой отделки «Hercosett» на примере обработки шерстяной гребенной ленты гипохлоритом натрия в кислой среде может быть представлен в виде следующей технологической схемы



Такая обработка обеспечивает полную безусадочность шерстяного волокна. Смола «Hercosett-57» образуется при взаимодействии полиамида Т с этиленхлоргидрином $[\text{ClCH}_2\text{CHCH}_2]$, который не только сшивает цепи

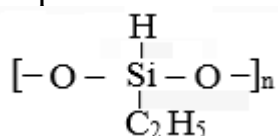
полиамидного полимера, но способствует возникновению положительных центров в виде ацетидимиум-катионов (смола «Hercosett-iV»)



Данная смола фактически является предконденсатом, растворимым в воде. При реализации отделочного процесса шерстяной материал

пропитывается в ванне, содержащей смолу «Hercosett-iV», карбонат натрия и смягчитель. На стадии сушки при температуре 80°C происходит формирование тонкой полимерной пленки сетчатой структуры, ковалентно связанной с –NH₂ и –SH-группами кератина шерсти и обеспечивающей эффект безусадочности и малосвойлачиваемости с высокой устойчивостью к стирке и химчистке. К проблемам применения технологии «Hercosett» относится некоторое снижение устойчивости шерстяного материала к истиранию и возможность его пожелтения.

Для придания малоусадочности и несминаемости материалам из смеси шерсти с другими волокнами из большого количества препаратов наиболее распространены полиалкилгидросилоксаны, в частности, гидрофобизирующая кремнийорганическая жидкость ГКЖ-94 в виде 50%-ной эмульсии



$n = 15-20$. Препарат ГКЖ-94 малорастворим в воде и используется в форме эмульсии с эмульгатором (алкамон ОС-20) .

Наряду с ГКЖ-94 находит применение полиуретановый латекс «Латур 10-52-3Ф», который зарекомендовал себя как один из лучших препаратов для придания малоусадочности и несминаемости шерстьсодержащим текстильным материалам.

И.Ш.Абдуллин и В.В.Хаматова (2011 г.) для повышения несминаемости шерстяных и смешанных тканей рекомендуют обработку низкотемпературной плазмой.

М.Периалатто и другие (2013 г.) для заключительной отделки шерстяных тканей, устойчивой к стиркам предлагают их пропитку раствором хитозана в уксусной кислоте с его прививкой к волокну путем УФ-облучения в присутствии фотоинициатора. Доказано, что прививка 2% хитозана к шерстяным тканям придает им эффект малосвойлачиваемости, повышенное сродство к кислотным красителям и антимикробные свойства.

Специальные виды заключительной отделки шерстяных материалов.

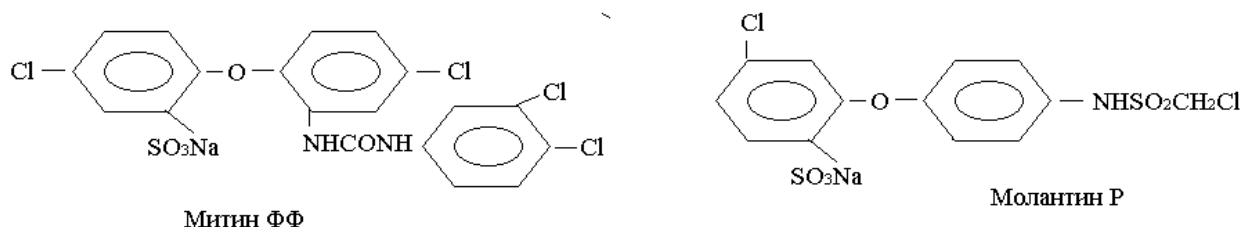
Молеустойчивая и биоцидная отделка. Молестойкая отделка требуется для предохранения шерстяных изделий, в том числе, войлочных и технических сукон, от личинок моли, коврового и мехового жучков.

Существует два основных способа молестойкой отделки:

1. Обработка материала препаратами, отпугивающими (реппеленты) или поражающими (инсектициды) личинки моли;
2. Химическая модификация кератина шерсти с целью повышения ее устойчивости к воздействию моли.

Препараты для молестойкой отделки должны прочно фиксироваться кератином шерсти, трансформировать шерстяное волокно в несъедобное для личинок моли, сохранять внешний вид шерстяного материала, его гриф, прочность, оттенок цвета и устойчивость окрасок. Не должны обладать летучестью и вызывать аллергию или воспаления на коже человека.

В качестве репелентов используются препараты на основе нафталина типа «Эвланов», а в качестве инсектицидов - хлор- и фторсодержащие соединения, например, «Митин ФФ», представляющий собой хлорированное ароматическое производное карбамида. Широко применяется также препарат «Молантин Р» (хлорметилсульфамид хлорированного тетра- и пентасульфодифенилоксида)



Хлорсодержащие препараты растворимы в воде и обработка ими проводится совместно с крашением шерсти кислотными красителями или после процесса крашения в слабокислой среде (до $\text{pH}=5$), создаваемой уксусной кислотой, при температуре $40-45^\circ\text{C}$ в течение 15-20 мин (количество наносимого препарата 1-3 % от массы шерсти).

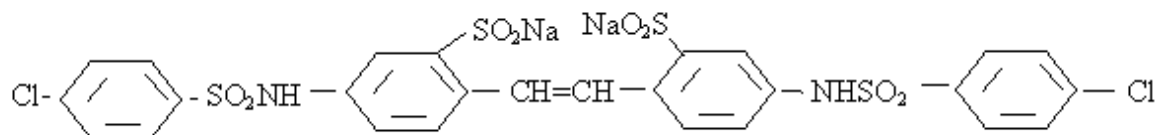
С целью молеустойчивой отделки известно применение некоторых алкалоидов: хинин, никотин, бруцин, кофеин. Перспективными считаются соединения класса терпенов, например, α -карвон, который получают из природных эфирных масел (укропного, тминного, мятного), он нетоксичен, обладает приятным запахом и пролонгированным действием.

Для защиты шерсти используются также составы, содержащие салициловую кислоту, N,N-диэтиламид бензойной кислоты, изопропиловый спирт, перхлорэтилен, уайт-спирит. В качестве молезащитных средств находят применение неорганические вещества, в частности, соединения общей формулы $[\text{X}(\text{HF})]$, где X – неорганическая или органическая соль, не содержащая фтора или фториды, например Na_2SiF_6 , KHF_2 . На основе таких соединений производится ряд промышленных препаратов. Имеются сведения об использовании для молезащитной отделки фторида хрома $[\text{CrF}_3]$ в концентрации на шерстяном материале не менее 0.55%. Также возможно применение фторантимоната аммония, синтетических органических инсектицидов, дифениловых эфиров и соответствующих препаратов различных фирм.

Природные аналоги синтетических молезащитных средств (пиретрины) содержатся в цветках некоторых видов ромашки и представляют собой сложные эфиры хризантемовых кислот. С помощью пиретринов защиту от насекомых удобно и экономически оправдано осуществлять в процессе крашения, вводя их в ванну вместе с красителем и отделочными препаратами. Нанесение препаратов данной группы в количестве 0.05% от массы шерстяного волокна обеспечивает высокий эффект защиты от моли. Следует иметь в виду, что у них выявлены значительные потери активности в начале экспозиции с

последующим замедлением потерь и постепенным достижением постоянной величины. Очевидно, что деструкция природного инсектицида на поверхности волокна и вблизи нее идет быстрее, чем в его объеме.

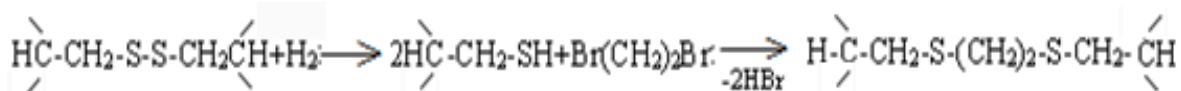
Наряду с молантином Р, хорошие результаты молестойкой отделки шерсти дает применение препаратов на основе фосфорорганических эфиров, а также дихлорбензолсульфамидстильбендисульфокислоты



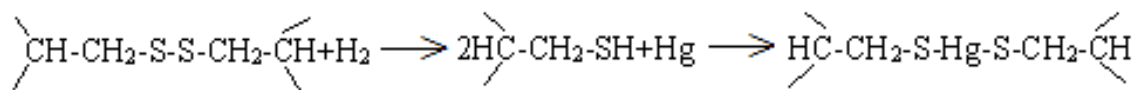
Присутствие в структуре данного препарата сульфогруппы придает ему растворимость в воде. При обработке шерстяных изделий в кислой среде рассматриваемые соединения фиксируются на шерстяном волокне прочными гетерополярными (солевыми, ионными) связями, что обеспечивает повышенную устойчивость целевого эффекта отделки.

Как отмечено выше, обработку молеядовитыми веществами целесообразно совмещать с крашением водорастворимыми анионными красителями при их введении в красильную ванну в количестве 10-12 г/л.

Устойчивость шерсти к действию моли можно обеспечить путем химической модификации волокна. В частности, один из методов молестойкой отделки основан на восстановлении дисульфидных групп кератина шерсти до сульфгидрильных с последующим алкилированием, например, такими агентами, как метилен- и этиленбромиды. Восстановление дисульфидных групп производится меркаптанами, в частности, тиогликолевой кислотой. В результате реакции образуется новая, более устойчивая связь между полипептидными цепями



При внедрении в структуру дисульфидных связей кератина шерсти атомов ртути



шерсть обладает не только молеустойчивостью, но и антибактериальными свойствами. Однако, такая обработка вызывает частичную деструкцию шерстяного волокна.

Для молезащитной отделки шерстяных материалов можно использовать разбавленные растворы глиоксаля $[\text{O}=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}]$, который в результате взаимодействия с концевыми аминогруппами кератина шерсти осуществляет сшивку полипептидных цепей, что сопровождается повышением устойчивости шерсти к воздействию личинок моли.

В отличие от хлопчатобумажных, шерстяные материалы более чувствительны к биоразрушению под действием бактерий, микробов, грибов и плесени. В связи с этим, материалы и изделия, содержащие шерстяные волокна, подвергаются биоцидной обработке и такая отделка широко используется в медицинских целях для профилактики распространения инфекционных заболеваний. На основании проведенных исследований установлено, что микроорганизмы образуются на шерсти, проникая через микротрещины чешуйчатого слоя, которые возникают в процессах химической отделки (щелочная промывка, беление, крашение и др.) Наряду с этим, существует микрофлора, характерная только для шерсти и выделяемая протеолитическими ферментами (в основном трипсином) и ускоряющая гидролитическую деструкцию кератина шерсти. Деструкция протекает по пептидным связям с образованием, в конечном итоге, смеси аминокислот.

Разрушение шерсти под действием микроорганизмов происходит следующим образом: первоначально идет деструкция чешуйчатого слоя, через повреждения которого микроорганизмы проникают в корковый слой, где их питательной средой служат межклеточные вещества, расположенные между веретенообразными клетками. Далее происходит разделение чешуйчатого и внутреннего слоев шерсти, что приводит к полному разрушению структуры волокна, причем в большей степени шерсть разрушается под действием внешних микроорганизмов по сравнению с микроорганизмами собственной микрофлоры.

Существует два способа антимикробной (противогнилостной) отделки волокнистых материалов:

1. «Пассивный», предусматривающий изменение поверхности волокнистого материала в результате чего он перестает быть питательной средой для микроорганизмов;
2. «Активный»- связанный с химической модификацией волокнистого материала соединениями, токсичными для микроорганизмов

З.А. Роговиным с целью придания шерсти антимикробных свойств предложены метод привитой сополимеризации с поли- 2-метил-5-пиридином и метакриловой кислотой, а также обработка шерсти солями серебра и меди.

С.Е.Козлова исследовала антимикробные свойства хромовых и кислотных металлокомплексных красителей (комплексов 1:1 и 1:2). Установлено наличие антибактериальных свойств у ряда кислотных металлокомплексных красителей (желтого 4KM, розового M, оранжевого НКМ). Отмечено, что краситель хромовый желтый K дополнительно обладает противогрибковым эффектом. Показано, что некоторые марки прямых красителей (главным образом, производных салициловой кислоты) проявляют антимикробные свойства, но биоцидный эффект неустойчив к мокрым обработкам (стиркам).

Антимикробные свойства шерстяному материалу придает обработка 2%-ным раствором нитрофлакромина и солями ртути.

Новый вид антибактериальной и противомолевой отделки заключается в микрокапсулировании препарата пиретрина эпоксидными смолами (2010 г.)

Изучено влияние размеров гранул препарата и толщины их стенок на эффективность защитного действия.

Разработана технология (Б.В.Заметта, 2010 г.) антимикробной отделки шерстяных материалов и изделий с использованием коллоидного раствора, содержащего мицеллы комплекса «катамин АБ + иодид калия». Путем изменения соотношения между компонентами мицеллярной системы и их концентраций возможно регулирование антимикробной активности обработанных материалов.

Б.А.Измайловым (2011 г.) создан метод химической модификации шерстяных волокон путем формирования на их поверхности ковалентно закрепленных микро- и наноразмерных органосилоксановых покрытий с биоцидными 3,5-дихлорпиридиновыми $[C_5H_3NCl_2]$ группами. Показана возможность их использования для защиты волокнистого материала от биоповреждений.

Рекомендовано (Э.Н.Радловская, 2011 г.) практическое применение бигуанидинбутил- и 4-аминобутилсодержащих органосилоксановых полимерных покрытий, ковалентно связанных с функциональными группами волокон, для защиты текстильных, в том числе шерстяных, материалов от биоповреждений грамм-положительной и грамм-отрицательной микрофлорой и насекомыми кератофагами.

Выполнено исследование (Г.Махмуд, 2011 г.) по оценке влияния обработки шерстяных тканей с использованием плазменного магнетрона на их окрашиваемость природными красителями и антимикробные свойства.

В работе А.Н.Тасымбековой с соавторами (2016 г.) представлены результаты исследований совмещенного способа низкотемпературного крашения и антимикробной отделки шерстяных волокон с использованием кислотных красителей, цитрата серебра и акриламида. Установлено, что для совмещенного процесса, проводимого при $80^{\circ}C$ с концентрацией акриламида 120 г/л, оптимальная концентрация ионов Ag^{+} составляет 0.025 г/л независимо от концентрации кислотного красителя. Доказано, что образованная на поверхности волокна тонкая полимерная пленка обеспечивает шерстяному материалу высокую износостойкость и антибактериальные свойства.

5.2.8. Заключительная отделка материалов из натурального шелка

В отличие от заключительной отделки тканей из целлюлозных волокон, для шелковых тканей, обладающих комплексом ценных свойств, до недавнего времени не предусматривались процессы обработки, связанные с модификацией структуры фиброина. Их заключительная отделка ограничивалась сообщением легкого блеска, мягкости, эластичности и малоусадочности с использованием механических способов.

Традиционно (с XVII века) для восполнения удаленного из шелка клея-серицина предусматривались операции, проводимые не на стадии заключительной отделки, а в процессах подготовки шелковых тканей к крашению и печатанию, называемых «утяжелением» и «суплированием». Для утяжеления шелка использовались обработки растительными дубильными экстрактами, солями тяжелых металлов или комбинированная пропитка. С.Г.Серафимов и др. (1964, 1970 г.г) создали способ утяжеления шелка с применением предконденсатов термореактивных смол (мочевино-формальдегидных, триметилолмеламиновых) с приращением массы ткани на 15-25%. Японскими специалистами с этой целью рекомендуются моно- и диэпоксисоединения в виде растворов фенил- и бутилглицидинового эфира глицерина в среде органического растворителя, обработка которыми проводится при 70°C в течение 90 мин с приращением массы ткани до 15%. При крашении обработанной таким образом ткани формируются окраски только светлых и средних тонов.

Еще одним способом утяжеления шелка является процесс ковалентного присоединения 8-12% серицина к фиброину с помощью бифункциональных соединений, который носит название «суплирования». Существовавшие ранее рекомендации для использования в процессе суплирования шелка таких бифункциональных соединений, как гексаметилендиамин, формальдегид, препарат ДЦУ, диметилольные производные мочевины или тиомочевины утратили свое практическое значение, вследствие высокой концентрации (15-100 г/л), токсичности указанных веществ и их отрицательного влияния на показатели светопрочности окрасок шелковых тканей.

Д.Б.Худайбердиевой (Ташкентский институт текстильной и легкой промышленности, 2010 г.) решена проблема суплирования шелка с сохранением его ценных свойств за счет применения менее токсичного, низкоконцентрированного этиленхлоргидрина. В данном случае шелк обрабатывается в варочном растворе, содержащем, г/л: мыло -0,8; сода – 0,2; этиленхлоргидрин – 0,3 при температуре 95°C в течение 20-25 мин. При этом на фиброине происходит ковалентная фиксация 10,5% серицина. Суплированный таким образом шелк лучше окрашивается различными классами красителей (прямыми, активными, кислотными, основными) с повышением степени фиксации прямых и активных красителей на 10-65%, основных и кислотных – на 15-65% с увеличением прочности окрасок на 1-2 балла.

В конце XX века в патентной литературе появляются сведения о малоусадочной и несминаемой отделке шелковых тканей. По аналогии с отделкой целлюлозных материалов предлагались предконденсаты термореактивных смол, содержащие N-метилольные группы, композиция меламиновой смолы и неионогенного силиконового эластомера. Имеются также рекомендации по применению полиэтиленгликоля, полидиметилсилоксана, эпоксисоединений, ди-, три- и поликарбоновых кислот, 1,2,3,4 –бутантетракарбоновой или лимонной кислоты в совокупности с

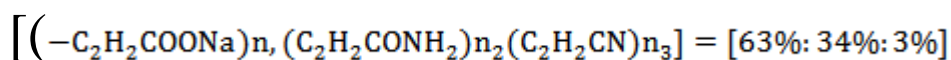
эпоксидными соединениями, ангидридов двухосновных кислот, малеинового ангидрида с наночастицами SiO_2 (Япония, Китай, ТИТЛП, 1990-2001 г.г).

В Японии для малосминаемой отделки шелковых тканей предлагается их обработка полиэтиленгликолем и диметилакрилатом, а также диглицидиловым эфиром этиленгликоля (2004 г.).

Среди рекомендуемых препаратов для заключительной отделки материалов из натуральных, в том числе, шелковых волокон, особое место занимают ди-, три- и поликарбоновые кислоты, не содержащие токсичного формальдегида и способные к сшивке макромолекулярных цепей волокнообразующего полимера с образованием эфирных связей в слабощелочной среде ($\text{pH}=9-10.5$).

С.Х.Хасановой (ТИТЛП, 1999 г.) разработан совмещенный способ крашения и малоусадочной отделки шелковых тканей с применением смеси основных и активных красителей и низкоформальдегидной смолы АЦФ. Реализация способа позволяет получить насыщенные прочные окраски при колористическом оформлении национальных шелковых тканей «Хан-атлас» и «Адрас» (патент РУз. № 1АР 03396 от 27.04.2004).

Учеными Ташкентского института текстильной и легкой промышленности впервые доказана возможность успешного применения водорастворимого препарата К-4 на основе гидролизованного полиакрилонитрила, выпускаемого в производственном объединении «Навоiazот» (ТУ Уз.6.1-53-95) и имеющего следующий состав



для использования в совмещенном процессе крашения шелка активными красителями и заключительной отделки. Внедрение разработанной технологии в производство позволяет обеспечить экономию дорогих красителей и других видов материальных ресурсов, замену импортных химических материалов отечественными, выпуск высококачественных шелковых тканей (патент № 1АР 03397 от 27.07.2004).

На основании цикла исследований, выполненных М.Х. Мирзахмедовой, рекомендован следующий состав аппрета для отделки шелковых тканей, г/л: препарат К-4 – 50; поливинилацетатная эмульсия – 25; катализатор (NaH_2PO_4) – 10; гидроксид натрия – до $\text{pH} = 9,5-10$. После пропитки и отжима (90%) шелковая ткань высушивается при 105°C в течение 5 мин и термообрабатывается при 140°C в течение 10 мин.

Несминаемость обработанной ткани по значениям суммарного угла раскрытия складки повышается на 48 град., приращение массы составляет 9-14%, усадка снижается в 2,5 раза, а показатели капиллярности и воздухопроницаемости – увеличиваются, соответственно, в 1,3-2 и 1,7 раза. Креповый эффект и мягкий гриф ткани сохраняются полностью.

Совмещенные способы крашения и заключительной отделки шелковых тканей. В периодической и патентной литературе практически отсутствуют сведения о совмещенных технологиях колорирования и заключительной

отделки шелковых тканей. Шелк, в основном, окрашивают в мотках или в виде тканого полотна периодическим способом на оборудовании, исключающем повышенное натяжение текстильного материала. Агрегаты для заключительной отделки также работают без натяжения, обеспечивая одно- и двухстороннюю пропитку материала.

Возможность совмещения процессов крашения и отделки шелковых тканей с решением задач ресурсосбережения и повышения производительности труда (на 30-50%), predetermined близостью технологий крашения активными красителями по термофиксационному способу и заключительной отделки.

В Ташкентском институте текстильной и легкой промышленности в период 2004-14 гг. создана однованная совмещенная технология крашения и заключительной отделки креповых шелковых тканей с использованием активных красителей и аппрета на основе препарата К-4. Как показало ее практическое применение, недостатком разработанного процесса является необходимость проведения длительной интенсивной промывки обработанного материала.

В связи с этим, разработана и рекомендована к практическому использованию двухванная совмещенная технология крашения активными красителями и заключительной отделки шелковых тканей аппретом на основе препарата К-4 с исключением операций промывки и последующей сушки. С применением методов ИК-спектроскопии, рентгенографического, термического и сорбционного анализа установлена функциональная роль препарата К-4 и поливинилацетатной эмульсии, которые являются, соответственно, связующим и пленкообразующим компонентами. Показано, что значения pH аппретирующей ванны существенно влияют на процесс пленкообразования и взаимодействие пленки аппрета с шелковой тканью. Доказано, что исключение операций промывки и сушки не оказывает отрицательного влияния на качество полученных окрасок и уровень отделочных эффектов. При использовании дихлортриазиновых активных красителей наблюдается увеличение значений СУРС (суммарного угла раскрытия складки) шелковой ткани на 14-26 град. по сравнению с тканью, аппретированной по традиционной технологии и на 63-75 град. - по сравнению с исходной тканью. Снижение усадки ткани имеет сопоставимые значения. Интенсивность окрасок, полученных по совмещенной технологии, в 1,5 раза выше, чем при отдельном крашении по термофиксационному способу и зависит от строения хромофорной системы активных красителей. Например, для дихлортриазиновых красителей интенсивность окраски повышается на 63-130%, для монохлортриазиновых – на 10-70% и для винилсульфоновых – на 20-40%. Количество ковалентно фиксированного красителя увеличивается, соответственно, от 25 до 92%, от 13 до 41% и от 10 до 37%.

Таким образом, совмещенная технология повышает качество колорирования шелковых тканей и одновременно улучшает их потребительские

свойства, а также показатели ресурсосбережения и экологической безопасности текстильно-отделочного производства.

5.2.9 Заключительная отделка смесовых текстильных материалов

При отделке текстильных материалов из смеси различных волокон следует учитывать индивидуальные свойства каждого волокнистого компонента и количественное соотношение между ними. Определенное значение имеет структура материала (вид переплетения, плотность по основе и утку, поверхностная плотность, величина и тип крутки пряжи и др.).

Придание свойств безусадочности, малосминаемости и формоустойчивости зависит от волокнистого состава смеси. Например, эти показатели имеют хорошие значения для изделий из смеси полиэфирных и целлюлозных волокон в соотношении 67:33, при изменении этого соотношения должны изменяться и технологические режимы заключительной отделки.

Антистатическая отделка осуществляется аналогично процессам, проводимым для изделий из одного вида волокон. В данном случае целевой эффект достигается обработкой антистатиками, волокна, пряжи или готовой ткани, а также введением в волокнистую смесь электропроводящих волокон (металлизированных целлюлозных или модифицированных синтетических). Считается целесообразным смешивать волокна, образующие при трении электростатические заряды противоположного знака, которые нейтрализуют друг друга и блокируют их возникновение на готовых изделиях.

Перспективным направлением в развитии отделочных технологий является создание и применение процессов комплексной отделки, когда в условиях однократного аппретирования материалу одновременно сообщается несколько необходимых, новых и ценных свойств. Примером может служить придание тканям и изделиям из смеси полиэфирных и полиакрилонитрильных волокон антистатических свойств, гидрофильности и грязеотталкивания в результате однократной обработки водным раствором, содержащим 1-12% эпокси соединений в присутствии кислого катализатора.

Свойства гидрофобных смесовых материалов имеют ряд недостатков: повышенную загрязняемость, электризуемость, снижение комфортности изделий. Данные недостатки устраняются путем модификации волокон, их сбалансированным подбором и проведением специальных видов отделки.

Гидрофилизация материалов из синтетических волокон достигается их обработкой производными полиамидов, полигликолевых эфиров, диалкилдиметиламмония, ароматических сульфокислот, эпоксилированными ароматическими карбоновыми кислотами, глицеридами жирных кислот и др. С целью обеспечения устойчивости гидрофилизирующего эффекта к стиркам данную обработку, как правило, совмещают с другими видами заключительной отделки. Гидрофобность и накопление электростатических зарядов на изделиях, содержащих синтетические волокна, вызывает их повышенную загрязняемость и требует специальной обработки с целью удаления

загрязнений и облегчения их отстирываемости. Эта задача эффективно решается при аппретировании хлопко-полиэфирных тканей модифицированной полиакриловой кислотой. Доказано, что гидрофилизация поверхности тканей из полиэфирных и целлюлозных волокон посредством прививки к ним акриловых сополимеров, является перспективным и надежным методом сообщения указанным тканям высоких антистатических и грязеудаляющих свойств.

Загрязненность смесовых текстильных материалов зависит от соотношения волокнистых компонентов. Сухие загрязнения сильнее загрязняют ткани из полиэфирных и триацетатных нитей, а также не хлорированные шерстяные ткани, вискозные ткани загрязняются больше по сравнению с хлопчатобумажными.

Гидрофилизирующая, грязеотталкивающая и антистатическая отделка тканей из смеси гидрофильных и гидрофобных волокон достигается обработкой гидрофильным неионогенным препаратом «Пермазоль TG», содержащим оптимальное количество оксиэтиленовых групп. Возможно совмещение данного препарата с предконденсатами термореактивных смол для придания эффекта несминаемости.

Для смесовых материалов, содержащих полиэфирные, триацетатные и целлюлозные волокна, улучшение противозагрязняемых, антистатических и гигиенических свойств обеспечивается проведением операций щелочного омыления и мерсеризации. Грязе- и водоотталкивающая отделка полушерстяных тканей эффективно проводится с использованием кремнийорганических эмульсий.

Смесовые ткани, включающие вискозные штапельные волокна, подвергаются малоусадочной и малосминаемой отделке предконденсатами термореактивных смол. В отличие от хлопкового волокна, увеличение количества смолы внутри вискозного волокна до 8-10% от его массы приводит к повышению его прочности за счет сшивки поперечными связями.

Для тканей из смесовой лавсано-вискозной пряжи для полиэфирного компонента необходимо устранение пиллинга и электризуемости, а для гидратцеллюлозного – придание малоусадочности. В этом случае для тканей с содержанием 67% полиэфирных и 33% вискозных волокон предлагается следующая технологическая проводка на стадии заключительной отделки: опаливание (устранение пиллинга) → обработка на линии несминаемой отделки термореактивными смолами → сушка → термообработка → промывка → сушка.

Для жесткой отделки с наполненным грифом смесовая ткань аппретуруется составом, состоящим из 50%-ной эмульсии ГКЖ-94, поливинилацетатной эмульсии и сульфата аммония. С целью получения эффекта водоотталкивания на тканях из лавсано-вискозной пряжи их обрабатывают композицией, включающей: препарат «Phobotex FTC», уксусную кислоту и сульфат алюминия с последующей сушкой (100-128°C) и термообработкой (180-190°C).

Необходимо отметить, что спектр текстильно-вспомогательных веществ для заключительной отделки, выпускаемых мировыми фирмами-производителями красителей и ТВВ, достаточно широк для того, чтобы обеспечить получение необходимых и улучшенных эффектов на текстильных материалах из индивидуальных и смесовых волокон. В последнее время обозначилась тенденция к исследованиям и производству наноразмерных отделочных препаратов, позволяющих сообщить текстилю новые, в ряде случаев, уникальные потребительские и специальные свойства.

ГЛАВА VI. НАНОСИСТЕМЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ В ИНДУСТРИИ ТЕКСТИЛЯ

6.1. Общие понятия о наносистемах и нанотехнологиях

Интерес к модификации волокнообразующих полимеров, используемых при производстве текстильных материалов и изделий с применением наноразмерных систем обусловлен раскрытием широкого спектра дополнительных возможностей в приобретении ими комплекса новых, в ряде случаев, уникальных свойств.

Объекты, рассматриваемые в данной главе, относятся, главным образом, к областям коллоидной и нанохимии, так как их структурные единицы имеют такую массу, что их эквивалентный диаметр остается в пределах наноинтервала (0.1-100 нм). Общей причиной появления специфических функций в наноинтервале является сопоставимость размера нанобъекта с радиусом действия межатомных сил.

Наносистемы исследуются с целью установления закономерностей изменения свойств отдельной наночастицы в ее взаимодействии со свойствами среды, а также выявления характера связи функции распределения наночастиц и участков среды в процессе эволюции системы в целом. Основные объекты подобных исследований представлены в табл. 6.1

Таблица 6.1. Основные объекты исследования наносистем

Наночастицы	Наносистемы
Фуллерены	Кристаллы, растворы
Тубулены	Агрегаты, растворы
Молекулы белков	Растворы, кристаллы
Полимерные молекулы	Золи, гели
Нанокристаллы неорганических веществ	Аэрозоли, коллоидные растворы, осадки
Мицеллы	Коллоидные растворы
Наноблоки	Твердые тела
Пленки Ленгмюра-Блоджетт	Объекты с пленкой на поверхности
Кластеры в газах	Аэрозоли
Наночастицы в слоях веществ	Наноструктурные пленки

В настоящее время развитие нанотехнологий признано самым перспективным направлением XXI века. Сформировалась новая междисциплинарная область – *нанонаука*, рассматриваемая как совокупность знаний о фундаментальных свойствах вещества в нанометровом масштабе. Ее результаты реализуются в нанотехнологиях путем создания новых материалов, структур и устройств, использующих атомный, молекулярный и наноразмерный уровень. На достаточно многих объектах показано, что переход

от микрообъектов к частицам с размером 1-10 нм приводит к качественным изменениям свойств соединений, материалов и полученных на их основе систем. Развитие нанонауки связано, прежде всего, с разработкой новых способов получения и модификации наночастиц и наноструктур, что в полной мере можно отнести к области текстильной химии и технологии.

Как правило, развитие наносистем включает два основных этапа. На первом из них, когда преобладает зарождение и рост наночастиц, к системе активно подводятся вещества и энергия. На втором этапе – при доминировании процессов агрегирования и совершенствования структуры агрегатов, концентрационные и энергетические факторы минимизируются. В результате этого, скорость эволюции системы

$$F = d\varphi(x_i, t)/dt \quad (6.1)$$

при переходе от первого этапа ко второму уменьшается.

Использование гетерогенных объектов дает возможность приблизиться к синтезу ультрадисперсных систем с близкими свойствами наночастиц (монодисперсные системы), которые имеют широкие перспективы применения, в том числе, для модификации текстильных материалов и сообщения им принципиально новых свойств. Наночастицы с идентичными свойствами можно получать на поверхности полимерного (волоконистого) материала методом молекулярной сборки. При этом вещество адсорбируется на подложке с образованием ультратонких наноразмерных слоев (пленок) с различными свойствами.

При классификации наносистем их следует отнести к ультрадисперсным коллоидным системам с размером частиц в интервале 1-100 нм, что не противоречит общепринятому наноразмерному диапазону. Эта область размеров соответствует предельной степени дисперсности, при которой коллоидные системы сохраняют гетерогенность как одно из своих основных свойств. По оценке П.А.Ребиндера предельно малый размер фазовых дисперсных частиц составляет 3-5 молекулярных диаметров (около 1 нм). Современная приборная техника в области высокоразрешающей электронной микроскопии позволяет дать точное представление о строении и свойствах ультрадисперсных коллоидных систем, к которым, в частности, относятся наноэмульсии с размером капель дисперсной фазы в несколько нанометров.

По геометрическим параметрам наночастицы можно разделить на три группы:

- трехмерные (объемные) наночастицы с малым радиусом кривизны, у которых все три размера находятся в наноинтервале (золи, микроэмульсии, зародышевые частицы, кристаллы, капли, газовые пузырьки, сферические молекулы ПАВ в водных и неводных средах);

- двумерные наночастицы, у которых только один размер (толщина) соответствует наноинтервалу, а два других могут быть гораздо больше. К ним относятся: тонкие жидкие пленки, адсорбционные моно- и полислои на поверхности раздела фаз, пластинчатые мицеллы ПАВ. Тонкие жидкие пленки, в свою очередь, подразделяются на эмульсионные, пенные (симметричные) и смачивающие (не симметричные). Толщина симметричных пленок, стабилизированных молекулами ПАВ, составляет от нескольких единиц («ньютоновские черные пленки») до нескольких десятков нанометров;

- одномерные наночастицы, у которых поперечные размеры расположены в наноинтервале, а размер длины не ограничивается (ультратонкие волокна, капилляры, поры, цилиндрические мицеллы ПАВ, нанотрубки, линии трехфазного контакта)

По номенклатуре международного Союза теоретической и прикладной химии (IUPAC): «наночастицы» - это частицы, размер которых, по крайней мере по одному измерению, не превышает 100 нм.

По энергии взаимодействия дисперсной фазы и дисперсионной среды дисперсные системы подразделяются на лиофильные и лиофобные. Устойчивые лиофильные системы образуются в результате самопроизвольного диспергирования макрофазы до частиц коллоидных наноразмеров (d). При этом термодинамические условия самопроизвольного диспергирования описываются уравнением

$$\sigma d^2 < \beta kT \quad (6.2)$$

где σ – межфазное поверхностное натяжение, мДж/м²; β – коэффициент, учитывающий форму частиц и изменение энтропии системы при диспергировании за счет вовлечения частиц в тепловое движение ($\beta = 15-30$); k – постоянная Больцмана; T – температура, °К

Из уравнения (6.2) следует, что для получения коллоидных наносистем с размерами частиц в интервале 1-100 нм необходимо снижение величины межфазного поверхностного натяжения до $10^{-2}-10^{-3}$ мДж/м². Этому требованию отвечает образование микроэмульсионных систем, критических эмульсий и мицеллярных комплексов. По Т.Сведбергу методы получения ультрадисперсных наносистем разделяются на диспергационные (механические, термические, электрические, измельчение, распыление) и конденсационные (физическая или химическая конденсация).

Среди возможных методов получения и стабилизации наночастиц можно также указать: химическое восстановление, осуществление реакций в мицеллах, эмульсиях и дендримерах, физико- и химико-радиационное восстановление, криохимический синтез, получение пленок и частиц различной формы.

Наносистемы с наноразмерными структурными единицами могут использоваться в следующих базовых направлениях:

- технологическое;

- материалo-синтетическое;
- биомедицинское;
- экологическое

В настоящее время наиболее развита *материало-синтетическая* область применения наночастиц. Разработаны методы получения и даны характеристики многим материалам с особыми электрическими, магнитными, оптическими и каталитическими свойствами. Большим разнообразием отличаются методы получения нанокомпозитов, а также материалов на основе нанотубуленов. Сегодня удастся получить не только наноматериалы, но и изделия с заранее заданными свойствами. Например, найден путь развития наночастиц (наноблоков) в металлическом образце за счет его механической деформации с возникновением структурных дефектов, собранных в межблочные границы без разрушения базового объекта, благодаря его равномерному и всестороннему сжатию.

Биомедицинское направление предполагает разработку способов воздействия на клетки биологических тканей наноманипуляторами, а также методов создания нанокомпонентов, внедряемых в биологические ткани с лечебными целями. Показано, например, что при введении в раковую ткань растворов реагентов, образующих некоторые слаборастворимые вещества, наблюдается зарождение, рост и агрегация наночастиц этих веществ на клеточных структурах ткани. При этом они не оказывают влияния на функционирование раковых клеток, но делает их чувствительными к воздействию внешнего акустического поля, которое приведет к замедлению развития злокачественной опухоли. Механизм данного явления еще не ясен, но продвижение подобных эффектов следует отнести к перспективным векторам биомедицинского направления.

Экологическое направление базируется на исследовании поведения наночастиц в окружающей среде, в которой значительная часть компонентов находится и перемещается в виде наночастиц и их агрегатов. В атмосфере и гидросфере непрерывно образуются природные и технические аэрозоли и коллоиды, которые формируются и мигрируют в однофазных системах при циклическом изменении функциональных свойств среды. Выявление роли многофазности и цикличности, наряду с решением задачи миграции ультрадиспергированных частиц в окружающей среде – основная цель экологического направления. К задачам данного направления относится также проблема очистки воздуха от аэрозолей и водных бассейнов от коллоидных загрязнений. Существующие в настоящее время способы обеспечивают значения коэффициентов очистки на уровне 10^3 - 10^4 , но, например, для обезвреживания аварийных выбросов на химических производствах и АЭС эти значения должны составлять 10^5 - 10^6 . Установлено, что глубокую очистку от коллоидных и наночастиц можно обеспечить с помощью специальных фильтров, химически связывающих наночастицы или путем их самоосаждения со специальными носителями. Показано, что частицы иодида цезия [CsI], образующиеся при авариях на АЭС, могут быть извлечены из воздуха с

помощью хлорида аммония. Если воздух, содержащий эти частицы, смешать с газообразным HCl и NH_3 , то в смеси сформируются частицы NH_4Cl , которые захватывают наночастицы с последующим быстрым осаждением, позволяющим обеспечить эффективную очистку воздушной среды.

В области использования наносистем для модификации и повышения качества текстильных материалов еще много не изученного и исследования по этому направлению следует рассматривать как современные, актуальные и перспективные, как с научной, так и прикладной точек зрения.

Переходя к рассмотрению определений, развития и особенностей нанотехнологий, можно сказать, что они продвигаются вперед достаточно стремительно и информация в данной области постоянно обновляется. Из изданий на русском языке можно выделить монографию «Нанотехнологии в ближайшем десятилетии. Прогноз направлений исследований», представляющую собой перевод доклада межотраслевой группы по науке, нанотехнике и нанотехнологиям (IWGN) Национального совета по науке и технике при Президенте США. На основании этого доклада в 2001 году принята программа ННИ («Национальная нанотехнологическая инициатива»), которая дала старт нанотехнологическому развитию во многих странах мира. О состоянии исследований и внедрении нанотехнологий в России имеется информация в тематическом номере «Российского химического журнала им. Д.И.Менделеева».

В литературе встречается много различных определений понятия «нанотехнология», данных известными учеными и научными центрами: Э.Дрекслером, М.Роно, Г.Пулом и Ф.Оуэном, Н.Кобаяси, Р.Фейнманом, Ж.И.Алферовым, объединением «Роснанотех», институтом “Hochenstein” (Германия) и др. в период 1980-2007 г.г.

Выделяя особенности нанотехнологий, можно указать следующие моменты:

1. При построении нанотехнологий следует иметь в виду, что поверхностные свойства в наносистемах играют более значимую роль по сравнению с объемными. При этом, чем меньше размер частиц тем больше общая поверхность структуры при постоянном объеме, то есть

$$S/V = f(\text{size}) \quad (6.3)$$

где «size» - размер (диаметр условно сферической частицы

2. Квантовые эффекты возрастают с уменьшением размера частиц;
3. Нанотехнологии относятся к междисциплинарной науке, включающей положения, прежде всего, физической химии, так как рассматривает вопросы комбинаторики и рекомбинации атомов, молекул, димеров, олигомеров и т.д. При этом нанотехнология обеспечивает возможность контроля за организацией (самоорганизацией) частиц размером от 100 до 1 нм с целью получения материалов с новыми свойствами;

4. Формирование наноматериала в нанотехнологическом процессе происходит только в том случае, если реализуется строгая организация наночастиц идентичной химической природы. Свойства материала зависят от размера его структурных единиц, а также от их геометрии и характера расположения (рис. 6.1)

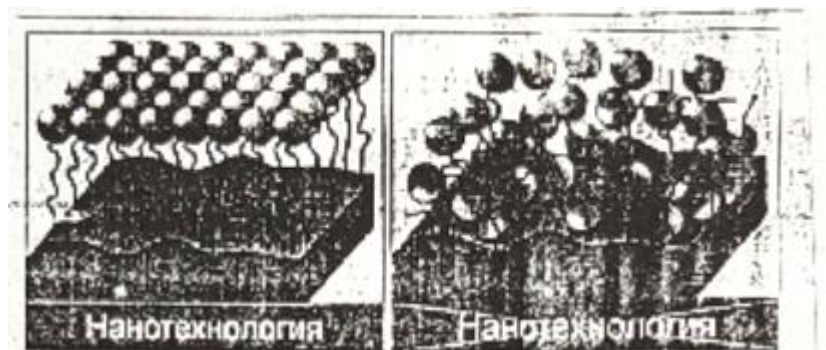


Рисунок 6.1 Соответствие понятия «нанотехнология» строгой структурной организации наночастиц

Подобный взгляд вполне оправдан, поскольку с уменьшением размера частиц и выравнивания среднего расстояния между ними (в результате структурной организации) увеличиваются отношения S/V и S/m и растут силы межмолекулярного взаимодействия между частицами с проявлением новых эффектов (квантовых, оптических, цветовых и др.)

На базе фундаментального закона, определяющего взаимосвязь структуры и свойств объекта, можно проследить как меняются (или возникают новые) свойства при переходе к наноразмерным системам (табл. 6.2)

Таблица 6.2 Взаимосвязь между размерами элементов структуры и свойствами объектов $[(\text{Свойства}) = f(S/V) = f(S/m)]$

Свойства	Характеристика нанообъекта
Физические [Прочность= $f(ES)$]	Наноструктурированные материалы обладают сверхвысокой прочностью, вследствие усиления межмолекулярного взаимодействия между частицами ультрамалого размера
Оптические [Размер = $f(\lambda)$, нм]	Формирование структурной окраски при размере частиц, соизмеримых с длиной волны света
Химические [$V_{кр}=f(\text{size})$] Диффузионные $D=f(\text{size})$	Резкое повышение концентрации взаимодействующих частиц и скорости реакций, увеличение диффузионной активности (закон Стокса-Эйнштейна)
Каталитические [$V_{кат}=f(S/V)$]	Увеличивается каталитическая активность и скорость катализа за счет развития рабочей

	поверхности катализатора
Электрические	При переходе в наноразмерную область возможна обратимая трансформация в системе «диэлектрик-проводник»
Квантово-электронные	Возникновение «туннельного эффекта», на базе которого строится современная микро- и наноэлектроника и микроскопическая техника
Теплозащитные [Q=f(пористость)]	Усиление теплоизоляционного эффекта, благодаря увеличению внутренней поверхности и объема воздуха, заполняющего микropоры объекта

Основные этапы развития нанотехнологии можно проиллюстрировать следующей хронологической информацией (табл. 6.3)

Таблица 6.3 Основные этапы развития нанотехнологий

Год	Сущность открытия	Автор(ы) открытия	Страна
1905	Расчет размера молекулы углеводного вещества, близкого к 1 нм, что привело к трактовке нанотехнологии как молекулярной технологии	А.Эйнштейн	США
1928	Теория «туннельного переноса заряда» - основа квантовой микро- и наноэлектроники	Г.А.Гамов	СССР
1931	Конструкция электронного микроскопа для наблюдения частиц в наноразмерном интервале	М.Кнолл, М.Руска	США
1942	Создание ультрадисперсного металла с повышенной проводимостью	Ю.Вагнер	США
1943	Формулировка принципов построения искусственных нейронов и нейронных сетей	У.Маккелан, У.Питс	США
1953	Установление структуры ДНК как передаточного звена в процессах «сборки» живых организмов	Д.Уотсон, Ф.Крик	США
1959	Идея о теоретической миниатюризации электромеханических устройств записи, снятия и хранения информации (основа современной наноэлектроники)	Р.Фейнман	США
			271.
1966	Принцип миниатюрного пьезодатчика	Р.Янг	США

	для перемещения острого зонда сканирующего туннельного микроскопа		
1968	Принцип формирования поверхности с наношероховатостью	А.Чо, Д.Артур	США
1974	Введение термина «нанотехнология», отнесение термина «наночастицы» к объектам с размером менее 10^{-6} м	Н.Танигучи	Япония
1980	Разработка теории универсального квантового компьютера	Ю.Мамин, П.Бенев, Д.Лойг	СССР, США, Англия
1981	Защита диссертации в области молекулярной нанотехнологии	Э.Дрекслер	США
1983	Создание технологии прессования ультратонких порошков для получения нанокристаллического никеля	Е.Яковлев	СССР
1984-86	Разработка конструкции сканирующего и растрового туннельного микроскопа, позволяющего наблюдать отдельные молекулы и атомы. Создание сканирующего атомно-силового микроскопа для изучения наноповерхностей и процессов «сборки» наноструктур	Г.Биннинг, Г.Рорер	Швейцария
1991	Получение фуллеренов с помощью лазерного испарения графита в вакууме, представляющих собой объемный нанокластер из 60-ти атомов углерода	Р.Смолли	США
1995	Создание нанопленочного датчика для анализа состояния атмосферы	Л.Трахтенберг	Россия
1998	Создание первого транзистора на основе нанотехнологий	С.Деккер	Нидерланды
1999	Создание бионаномотора на основе фермента АТФ	Корнельский университет	США
2000	Цикл работ в области полупроводниковых микро- и наноструктур. Создание методом молекулярной сборки «молекулы-переключателя» (нанодиода)	Ж.И.Алферов	Россия
2001	Получение конденсата Бозе-Эйнштейна при охлаждении вещества до температуры, близкой к	Международная группа ученых	

	абсолютному нулю, что сопровождается потерей самостоятельности атомов и переходом вещества в новое состояние с другими свойствами		
2002-2010	Изучение свойств однослойной структуры графита. Разработка нанотранзисторов, квантовых компьютеров, создание устройства квантового хранения информации «Millipede»	А.Гейм, К.Новоселов, компании «IBM», «Intel»	Россия США
2007	Создание госкорпорации «Роснано»		Россия

Большой вклад в развитие нанонауки и нанотехнологий внесли видные Российские ученые В.А.Каргин, П.А.Ребиндер, Б.В.Дерягин, И.В.Тананаев, В.Б.Алесковский, Н.Д.Морохов, Ю.Д.Третьяков и др.

Развитие нанотехнологий привело к революционному прорыву, прежде всего, в области электроники и информационных технологий. Происходит проникновение этих технологий в сферу механики, химии, энергетики, биологии, медицины и экологии. При переходе к нанометровому диапазону существенным образом меняются многие важнейшие свойства веществ, в частности: электропроводность, коэффициент преломления, прочность, магнитные свойства, термостойкость и др. На основе материалов с этими новыми свойствами создаются и новые типы преобразователей энергии, солнечные батареи, экологически безопасные продукты. Уже сегодня можно говорить о возникновении новой науки – «нанобиотехнологии», имеющей огромное значение для жизни будущих поколений.

В 1990 году начата реализация международного проекта по определению последовательности укладки около трех миллиардов нуклеотидных остатков в записи генетической информации (проект «Геном человека»), ставшего прорывом в биологии и медицине. Реализация этого проекта позволила установить генетическую информацию о человеческом организме и привела к созданию принципиально новых лекарственных средств и развитию фармацевтической промышленности.

В прикладных задачах нанотехнологии основное внимание концентрируется на вопросах био- и информационных технологий, решении медицинских и общечеловеческих проблем (борьба со старостью, лечение опасных заболеваний и др.). Некоторые примеры практического применения нанотехнологий показаны на рис. 6.2

Примеры практического применения нанотехнологий



Рисунок 6.2 Прогноз экономических и социальных последствий внедрения нанотехнологий

Основные закономерности развития нанотехнологий показаны на рис. 6.3

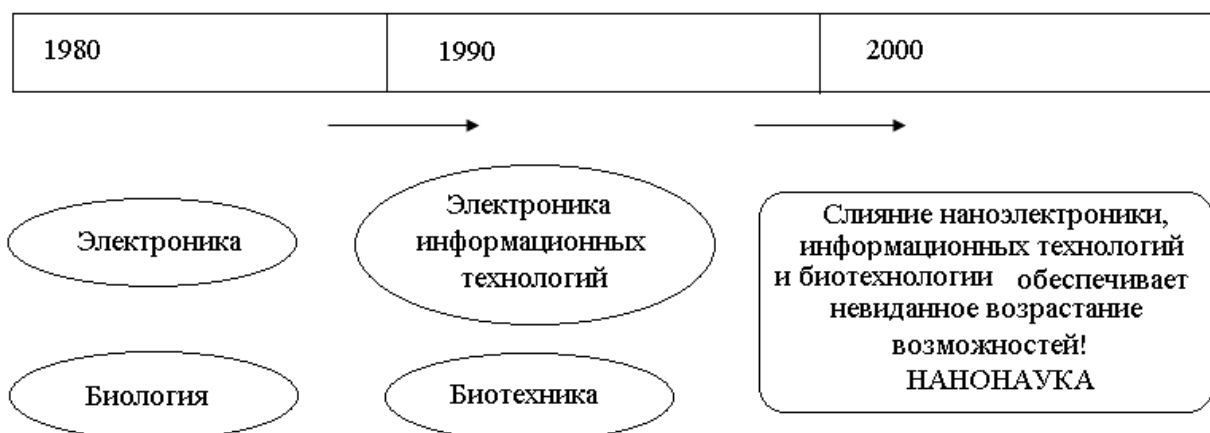


Рисунок 6.3 Современные направления развития нанотехнологий

В последние десятилетия наметились тенденции внедрения нанотехнологий в «среду обитания» человека, включая отрасль текстильной и легкой промышленности, ответственной за улучшение условий жизни общества. По данному направлению проводятся поисковые исследования, разрабатываются технологические рекомендации, создаются образцы нанопродукции бытового и специального назначения.

В фундаментальной монографии проф. Г.Е.Кричевского «Нано,био-, химические технологии и производство нового поколения волокон, текстиля и одежды» (2011 г., 528 с.) дана трактовка терминов и определений, а также физико-химических принципов нанотехнологических процессов, приведены примеры их коммерциализации при практическом применении. Впервые подробно описаны принципы и технологии производства нановолокон, «умного» текстиля и одежды. Раскрыты принципиальные понятия бионики и биомиметики, отражена специфика подходов к их использованию в производстве новых видов текстильной продукции. Содержатся сведения о медицинском текстиле, принципах и методах контроля наноматериалов и нанотехнологий, а также информация об экологической составляющей нанотехнологических процессов.

Если выделить общие черты нанотехнологий, то можно отметить следующее:

- нанообъекты могут быть природного или искусственного происхождения (наноматериалы, наноустройства, наносистемы);
- взаимодействие между подобными материальными объектами следует рассматривать как междисциплинарное, имеющее, в том числе, электромагнитную (электростатическую) природу;
- физико-механические свойства нанообъектов, определяются, главным образом, близко действующими силами взаимодействия (силы ван-дер-ваальса, водородные связи, гидрофобные и индукционные взаимодействия и др.)

Для развития нанотехнологий основной является концепция о двух принципиально разных подходах к обработке материала и созданию нанопродукции. Подход «сверху-вниз» базируется на уменьшении размера физических тел посредством механической или какой-либо другой обработки до момента формирования объекта с ультрамикроскопическими или нанометровыми параметрами. Принцип технологии «снизу-вверх» состоит в том, что «сборка» создаваемой наноструктуры осуществляется непосредственно из элементов «низшего порядка» (атомов, молекул, структурных фрагментов, биологических объектов и др.), располагаемых в строго определенном порядке.

Для текстильных технологий могут быть реализованы оба указанных подхода. Например, подход «сверху-вниз» имеет место при получении отделочных наноэмульсий, чернил для струйной печати и др., а подход «снизу-вверх» - при формировании нанопокровов на поверхности текстильного волокнистого субстрата в процессах комплексной заключительной отделки.

Наиболее близко нанотехнологии подошли к следующим направлениям науки и техники:

- сверхмощные и сверхминиатюрные компьютеры. В ближайшее время можно ожидать значительного уменьшения размеров ЭВМ с ростом диапазона их рабочих характеристик, что позволяет создать сверхкомпактные (вплоть до микроскопических) вычислительные системы на основе квантово-электронной механики;

- сверхчувствительные биодатчики, действие которых основано на специфических реакциях с участием кислорода, которые регистрируются соответствующими электрическими сигналами. Нанотехнологии позволяют создать «искусственные» молекулы, реакции которых не будут связаны с окислительными процессами;

- во всем мире ведутся активные поиски новых источников энергии с целью замены топлива в двигателях внутреннего сгорания, поскольку выхлопные газы автомобилей относятся к основной причине возникновения «парникового эффекта» и загрязнения окружающей среды. Перспективным решением данной проблемы является использование водородных топливных элементов, так как при сгорании водорода образуется экологически безопасная вода. Развитие данного направления сдерживалось его невысокой эффективностью, но с появлением новых кристаллических форм углерода (наноуглеродные трубки), способных сорбировать значительное количество водорода, наметился значительный прогресс в возможности практического использования водородного топлива.

В заключении данного раздела целесообразно привести наиболее распространенные в настоящее время определения:

«нанонаука» - междисциплинарная наука, относящаяся к фундаментальным физико-химическим исследованиям объектов и процессов с масштабами в нанометровом диапазоне ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$);

«нанотехнология» - совокупность прикладных исследований в рамках нанонауки и практическое применение их результатов, включая промышленное производство и социальные приложения

Далее представлен анализ современного состояния в применении наносистем и нанотехнологий в сфере индустрии текстиля.

6.2. Анализ современного состояния и перспектив применения нанотехнологий для модификации и повышения качества текстильных материалов и изделий

В настоящее время, когда остро стоит вопрос о производстве отечественной конкурентоспособной текстильной продукции, необходим синтез традиционных (механических, химических) и инновационных нано-, био-, информационных и когнитивных (NBIC) технологий, которые могут служить основой для создания принципиально нового поколения многофункциональных («умных» или «интеллектуальных») текстильных материалов и изделий. При этом невозможно обойти стороной процессы, построенные на базе специфической структуры и свойств наноразмерных систем и нанообъектов, составляющих сущность современных нанотехнологий.

О повышенном интересе нанотехнологий в индустрии текстиля свидетельствует факт ежегодного 10%-ного прироста мировой нанотехнологической продукции, объем которой приближается к 1 триллиону долларов США. Рубеж XXI века – период революционного развития мировой индустрии текстиля. Наряду с появлением новых видов волокон (минеральных, синтетических, модифицированных, ультратонких, углеродных, молочных и др.) возникают и принципиально новые технологии. Все чаще современный текстиль опирается на принципы бионики, биомиметики, связывается с новыми видами коммуникаций, все большее внимание уделяется влиянию современной одежды на психо-физиологические аспекты человека. В индустрии текстиля и одежды на первый план выдвигаются инновации, способные сообщить им новые потребительские свойства (самоочищение, защита от излучений, увлажнение, мембранные и электропроводящие эффекты, терморегулирование, ароматизация, гидрофильно-липофильный баланс и др.).

В настоящее время ведущие фирмы и предприятия по выпуску текстильной продукции, прогрессивные дизайнеры текстиля и моды используют оригинальные технологии с соответствующим ростом коммерциализации нанотекстиля и изделий на его основе. В 2016 году объем нанопродукции составил 18% от общего мирового выпуска всех видов конкурентоспособной текстильной продукции. Применение нанотехнологий дает возможность сообщить текстильным изделиям новые и значительно улучшить известные свойства (мягкость, гидро- и олеофобность, противозагрязняемость, «память формы», нанокапсулирование, самоочищение, мониторинг состояния организма и окружающей среды, структурная окраска по оптическому механизму и др.) К несомненным успехам нанотехнологий в данной области следует отнести:

- электроформование нановолокон, наполнение волокон стандартного диаметра наночастицами (образование нанокомпозитов);
- обработка текстильного материала низкотемпературной плазмой с целью модификации его поверхности на нанометровом уровне;

- использование наночастиц в составе нанодисперсий и наноэмульсий для модификации текстиля с целью сообщения новых и улучшенных свойств;

- формирование нанопокровов и получение нанокомпозитов, включая образование на волокнистом субстрате слоя жидкого полимера, процесс послойного отложения и золь-гель процессы, нанесение слоев из газовой фазы и др.

Ведущими фирмами («Adidas», «Hugo Boss», «Brook and Sons», «R.Stewart» и др.) в моделях современной одежды используются самоочищающиеся ткани, способные к отторжению бытовых загрязнений без ухудшения основных потребительских качеств изделий (износостойкость, мягкость, драпируемость, воздухопроницаемость и др.) Эффект самоочищения тканей достигается фотокаталитической деструкцией органических соединений, а также путем формирования на поверхности текстиля нанопористой пленки на основе кремнийорганических соединений или политетрафторэтилена. Для производства высококачественной спортивной одежды с комфортным пододежным пространством предлагаются специальные ткани со способностью к быстрому поглощению и десорбции влаги с поверхности волокнистого материала.

Определенный интерес представляют, так называемые, «косметические» ткани на основе целлодекстрина в форме наноконтейнера, в полость которого инкорпорированы наночастицы веществ заданного функционального назначения (отдушки, парфюмерные средства, витамины, лекарственные препараты и др.) с фиксацией контейнера на волокнистом субстрате. Материал наноконтейнера целесообразно изготавливать из хитозана, который смягчает кожу, предохраняет ее от обезвоживания, а в необходимый момент разрушается под механическим или термическим воздействием с выделением активных соединений. Фирмой «Miss Sixty» подтверждено получение высокого противоцеллюлитного эффекта при введении в хитозановый контейнер ретинола.

Эффект терморегулирования достигается при внедрении в структуру текстильного материала микрокапсул с активным полимером, способным к изменению фазового состояния в зависимости от температуры окружающей среды. При пониженной температуре такой полимер находится в твердом состоянии и выполняет функцию защиты от холода, а при повышенной – переходит в жидкую фазу и способствует охлаждению организма посредством облегчения выделения тепла.

Распространенным нанотехнологическим направлением является использование наночастиц металлов (Ag, Pd, Cu, W, V и др.) для сообщения текстильным материалам антимикробных и некоторых других свойств.

В настоящее время в литературе имеется достаточно много информации научного, научно-популярного и рекламного характера, отражающей внедрение нанотехнологий в процессы модификации, колорирования, отделки и облагораживания текстильных материалов. Некоторые примеры о применении наносистем и нанотехнологий по данному направлению приведены в табл. 6.4

*Таблица 6.4 Использование нанотехнологических процессов
в индустрии текстиля*

Наименование процесса (объекта)	Сущность процесса	Достигаемый эффект
1	2	3
Полимеры (волокна и ткани)	Структурирование тканей с помощью наночастиц, синтез полимеров и волокон с заданными свойствами, МЭМС и НЭМС-датчики контроля текстильного материала	Получение полимеров и волокон нового поколения, создание интеллектуального («умного») текстиля с новыми и уникальными свойствами
«Умный» текстиль и одежда	Текстильные материалы, содержащие в своей структуре наноэлементы, наночастицы и нанопокрывтия (нанопленки), на основе которых создаются изделия с новыми свойствами	Достижение новых эффектов применительно к индустрии текстиля, включая дисплеи и носители информации, микродатчики состояния организма и окружающей среды, беспроводная связь, наноактюаторы, сверхпрочные композиты и материалы, электро- и токопроводящие ткани, тканевые солнечные панели и др.
Биосовместимая одежда	Создание биактивного текстиля и его модификаций с помощью целенаправленной обработки наноразмерными биоактивными препаратами (энзимы, бактериальные культуры и др.).	Биомиметические материалы, бактериальные культуры, конструирование текстиля с помощью микроорганизмов, биомаркеры и др.
Импрегнирования стиля	Формирование поверхностных нанопленок особой структуры на текстильном материале при импегнировании нанодисперсиями (наноэмульсиями), преимущественно на основе аминокремнийорганических соединений	Достигаемые эффекты: антистатический, поглощение излучений, огнестойкость, водо-, масло-, грязеотталкивание, износостойкость, огнезащита, самоочищение и др.

1	2	3
Нанообъекты в системах производства и контроль текстиля	Повышение скорости, точности и надежности регулирования протекания физико-химических, биологических, производственно-технологических процессов	Интеграция НЭМС-датчиков, акустических систем, «нанофабрик синтеза и биосинтеза», нанокатализ полимеризационных процессов, спецдатчики контроля качества текстильных материалов
Новые материалы	Использование специфических свойств наносистем для создания принципиально новых видов материалов с широким спектром функционального назначения	Материалы спецназначения для военнослужащих, структур ГО, МЧС, ткани на основе углеродных нанотрубок с алмазоидными включениями на базе дендромеров с наночастицами, металлизированные ткани, резины, пластики, композиционные материалы и др.
Формирование структурной окраски (окраски без красителя) по оптическому механизму	Образование окраски на базе явлений интерференции, дифракции и рассеяния световых лучей	Проявление радужных, опалесцирующих и других эффектов окраски при прохождении света через наноразмерные слои оксидов металлов, кремния солей, щелочноземельных аммонитов с различными значениями коэффициентов преломления.
Колорирование текстиля с помощью наночастиц золота	Фиксация золота при восстановлении $\text{Au}^{3+} \rightarrow \text{Au}^0$ на аминокислотном составе кератина шерсти	Получение широкой гаммы окрасок (розовые, пурпурные, серые, синие) на шерстяных материалах с высокой устойчивостью (4-5 баллов)
Антимикробные ткани	Использование наночастиц серебра и других металлов для биоцидной отделки текстильных материалов	Защита целлюлозо-содержащих материалов от грибков, бактерий, вирусов, сообщения антимикробных свойств за счет внедрения наночастиц серебра и других металлов в структуру волокон

1	2	3
Одежда маскирующая капли пота	Охлаждение зон потовыделения	Отсутствие пятен пота на одежде
«Электронный текстиль»	Токопроводящие волокна и нити, кодированные тканые структуры, электрохромные красители, токопроводящие печатные составы, защитные экраны	Термоизолированная одежда, мобильная связь, интернет, мониторинг состояния организма и окружающей среды, отражение чувств и эмоций человека, изменение цвета текстильного материала.
«Ткани-хамелеоны»	Применение термохромных красителей для трансформации цвета, основанной на жидких кристаллах с нематической, строго ориентированной и холестериновой структурой с изменяющейся ориентацией. Изменение цвета при варьировании условий формирования слоев и их расположения. Возможна реализация принципа кислотно-основного взаимодействия с проявлением цвета ахроматических соединений. Использование различных растворителей с разными температурами плавления (например, лактон кристаллический феолетовый в бисфеноле А) позволяет получить окраски при различных температурах	Изменение цвета текстильного материала (одежды) при изменении температуры окружающей среды.
Оптические эффекты одежды	Внедрение в структуру текстиля (одежды) микропроцессоров, способных к излучению света (свечение в темноте)	Изменение линий одежды (фигуры) посредством «невидимых» линий и «виртуального камуфляжа»

1	2	3
«Cloth-Climate-Control» (одежда с прогнозом погоды)	Формирование структуры текстильного материала, содержащей нанодатчики, фиксирующей значения влажности, температуры и атмосферного давления	Удобство и планировании использования одежды в зависимости от погодных условий
Термоодежда	Внедрение в структуру текстильного материала микрокапсул (микротрубок) с активным терморегулятором, изменяющим фазовое состояние при изменении температуры окружающей среды	Модели одежды (нижнее белье, специальная, защитная), обеспечивающей комфортные условия для человека в широком диапазоне температур (-70 - + 60 ⁰ С) окружающей среды
Самоочищающиеся ткани и одежда («Эффект лотоса»), «Одежда для линивых»	Супергидрофобизация поверхности волокон и нитей при обработке нанодисперсиями определенного химического состава. Формирование на поверхности субстрата нанопористой пленки на основе аминосиликоновых соединений с гидрофильными группами и группами с атомами фтора.	Одежда и другие изделия с высокими противозагрязняемым эффектом и другими улучшенными свойствами (несминаемость, мягкость, маслоотталкивание, мембранный эффект, быстрое поглощение и десорбция влаги, отсутствие необходимости в стирке, глажении, длительное сохранение формы и прочности изделия.

Переход к нанотехнологиям в индустрии текстиля начал формироваться практически сразу после формулировки концепции наноматериалов, выдвинутой Г.Глейтером, из которой позже выделились нанокристаллические, наноструктурные, нанофазные, нанокомпозитные и другие материалы. Достижения в области молекулярных композитов позволили создать новое поколение текстильных материалов – «нанотекстиль». Если традиционная обработка текстиля, как правило, предусматривает внедрение химических соединений (красителей, поверхностноактивных и текстильно-вспомогательных веществ) в его структуру, образованную волокнами и нитями, то нанотехнологическое воздействие не затрагивает подобной макроструктуры. Принципиально новые свойства нанотекстиля проявляются на микроуровне. Известна, например, нанотехнология получения сверхпрочного текстильного волокна, нити на основе которого имеют диаметр $5 \cdot 10^{-7}$ м и образованы

десятками миллионов нанотрубок, склеенных между собой полимерным связующим веществом. Из таких нитей изготавливают облегченные бронежилеты, спортивный инвентарь, одежду и белье с улучшенными потребительскими и повышенными функциональными свойствами.

В институте электрохимии РАН методом биохимического синтеза наночастиц металлов в обратных мицеллах получены коллоидные растворы, содержащие наночастицы серебра, обладающие высокой антибактериальной активностью. Применение таких растворов для обработки материалов медицинского назначения (лечебно-перевязочных) резко повышает эффективность лечебного процесса. Созданная технология перспективна и для изделий бытового назначения, требующих наличия биоцидных свойств.

Для оформления интерьеров общественных помещений и салонов транспортных средств разработан новый вид текстильного наноматериала в виде ткани из модифицированного полиэфирного волокна «Trevira CS», имеющего повышенную устойчивость к возгоранию, обусловленную изменением структуры волокнообразующего полимера на молекулярном уровне. Одновременно такие ткани обладают формоустойчивостью, высокой воздухопроницаемостью и грязеотталкивающими свойствами, что отвечает требованиям к их целевому назначению.

В мебельной промышленности созданы образцы продукции с обивкой, способной к изменению цвета при контакте с телом человека и выделению приятного запаха, аромат которого выбирается по желанию заказчика и сохраняется в течение длительного времени.

Компанией «France Telecom» разработаны беспроводные дисплеи, размещаемые на элементах одежды и способные к регистрации уровня эмоционального состояния ее владельца. Во время презентации инновационной технологии «Communication Clothes» демонстрировался эффект ускорения пульсации красного «электронного» сердца на женском костюме при позитивных эмоциях и ее замедление – при переходе к негативным ощущениям. Возможна передача изображения с датчика, расположенного на одежде в форме нашивки, в виде MMS на мобильные телефоны. Известна попытка изготовления тканей или футболок, полностью состоящих из структурных дисплеев на основе «электронной» пряжи, полученной из покрытых специальными чернилами токопроводящих и не проводящих нитей, способных к проявлению термохромного эффекта. Нагрев таких нитей под действием слабого (безопасного) тока приводит к изменению цвета чернил с визуальным проявлением рисунка в форме конфигурации нитей в структуре ткани в соответствии с творческим замыслом дизайнера текстиля.

Фирмой «International Fashion Machines» созданы ковровые полотна со встроенными экранами мониторов, а также предложено оформление одежды с участием микроламп с термохромным эффектом, который проявляется в диапазоне температур человеческого тела. Фирмой «Electronic Group» сконструирована одежда, по сути дела, представляющая собой локальную компьютерную сеть, способную к взаимодействию с системой «Internet». Для

интегральных микротранзисторов в структуру текстильного материала включены тонкие армированные нити со специальным покрытием, а также композиционные материалы, состоящие из нескольких слоев хлопка и матричных нитей, содержащих миллионы транзисторных микроэлементов. Ведется поиск путей создания более экологичной одежды данного типа и назначения.



В России также проводятся исследования по созданию интеллектуального текстиля. Одним из важных свойств тканей данной категории является их способность к изменению окраски под воздействием внешних энергетических факторов. Данное свойство имеет особенное значение для «живых» камуфлированных (защитных) тканей, которые должны обладать окраской, способной изменяться и адаптироваться под преобладающую окраску окружающей местности.

насыщенностью и чувствительностью к проявлению цвета. Термохромные красители для цветовых переходов требуют значительного количества энергии, поэтому трансформация цвета происходит в интервале температур 100-200°C. Этот интервал не соответствует условиям бытового применения текстиля, поэтому были разработаны другие системы в виде жидких кристаллов, среди которых выделяют строго ориентированные нематические и холестериновые системы с послойно, постепенно изменяющейся, ориентацией. Рассматриваемые системы являются ахроматическими соединениями, молекулы которых расположены в среде растворителя. В холестериновых системах цвет проявляется и изменяется при температурных воздействиях в результате нагрева растворителя и изменения расстояния между слоями. Подбором условий формирования слоев, их взаимного расположения и природы растворителя можно с большой точностью влиять на проявление цвета при заданной температуре. Известна также система термохромных красителей, построенная на принципе кислотно-основного взаимодействия, когда проявление цвета происходит в результате реакции ахроматической формы с проявителем, имеющим кислый характер. Примером такой бинарной системы может служить взаимодействие лактона кристаллического фиолетового с бисфенилом А при температуре, соответствующей температуре плавления растворителя. Путем целенаправленного изменения этой температуры можно добиться различных порогов проявления и исчезновения окрасок различных, в том числе, текстильных, материалов. При этом значение температурного порога может быть достаточно низким и соответствовать температуре человеческого тела (36-37°C).

Ассоциацией «Цемесс» (Москва) под руководством д.х.н. А.М.Андреевского реализован проект по продвижению на рынок текстиля с колористическими эффектами, основанными на применении красителей, изменяющими свой цвет при изменении температуры. Значительную часть этого проекта составляет производство «джинсов-хамелеонов», инновационная привлекательность которых состоит в том, что в местах соприкосновения тела и материала джинсов, окрашенных термохромными красителями, последние обесцвечиваются с проявлением подложки другого цвета (рис. 6.5).

Таким образом, интеллектуальные ткани для производства джинсовой и других видов одежды обладают спектром принципиально новых свойств: они изменяют окраску, светятся в темноте («ткани-люминофоры»), защищены от УФ-излучения, обладают мембранным, ароматизирующим и лечебным эффектами, улучшают физиологическое состояние и самочувствие человека. Имеется информация о создании, так называемых, «амино-джинсов», которые являются источником аргинина – аминокислоты, способной к полимеризации с образованием длинных молекулярных цепей, связанных пептидными мостиками. Присутствие аргинина омолаживает кожу человека с одновременными эффектами ароматизации и антибактериальной отделки, которые сохраняются в течение двух лет в условиях достаточно интенсивной эксплуатации изделия.

Одним из распространенных приемов при создании интеллектуального текстиля является процесс микро- (нано-) капсулирования. Микрокапсулы представляют собой микроконтейнеры для твердых веществ, жидкостей или газов, что обуславливает возможность их широкого применения в процессах

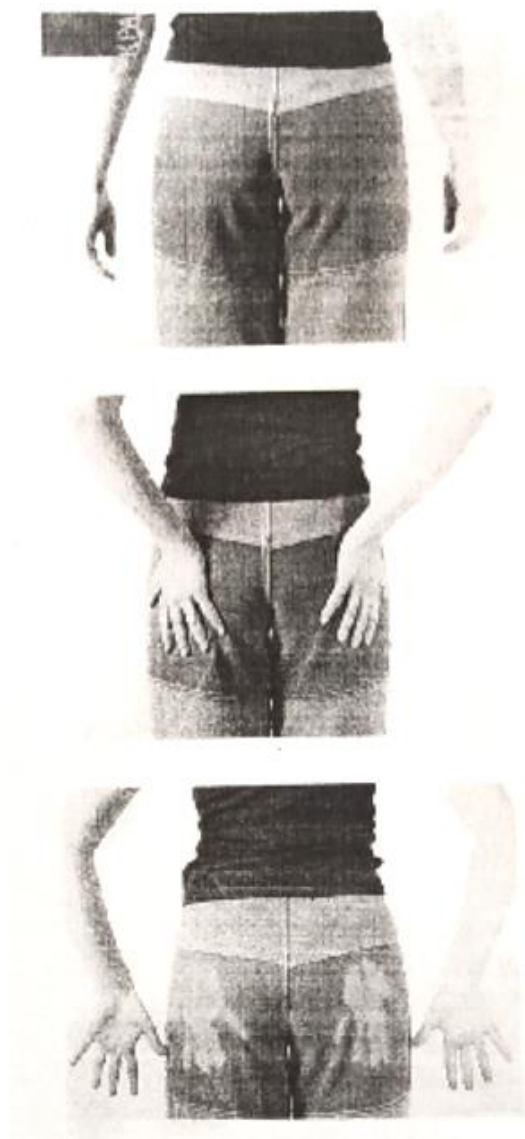


Рисунок 6.5 Проявление термохромного эффекта на «джинсах-хамелеонах» (Ассоциация «Цемесс», Москва в процессах колорирования и отделки текстильных материалов. Микрокапсула имеет сферическую форму (для жидкости и газа) или форму твердой частицы. Размеры контейнеров лежат в диапазоне $1-1000 \cdot 10^{-6}$ м (соответственно для нано- и микрокапсул, для обработки текстиля может использоваться весь размерный ряд капсул. Микро- и нанокапсулированные системы применяются для ароматизации текстиля, одежды, мебели и других предметов интерьера, а также для активирующих (тонизирующих) отделок одежды и спортивных изделий. Одним из направлений в развитии нанотехнологий в сфере индустрии текстиля является создание, так называемых, «сигнальных» текстильных материалов с защитными функциями. Для этой цели, как правило, используются одежные ткани из полиэфирных или хлопко-полиэфирных волокон, окрашенные дисперсными, активными или флуоресцентными краси-

телями, устойчивыми к коагуляции при высоких температурах и обладающими повышенной красящей способностью. Новые марки дисперсных флуоресцентных красителей способны качественно окрашивать смесовую ткань (85% полиэфирного и 15% целлюлозного волокон) без участия активных красителей. В настоящее время сигнальная одежда оснащается покрытиями, содержащими неорганические люминофоры, вызывающими свечение в темноте (“Glow in Dark”). После освещения любым источником света в течение 7-10 минут одежда с таким покрытием излучает свет в течение всей ночи, что соответствует требованиям Европейского стандарта. В Ассоциации «Цемесс» разработана технология нанесения люминофоров длительного послесвечения на ткани для сигнальной одежды. Одновременно ткани с такими покрытиями

обладают водо- и маслоотталкивающими свойствами, устойчивы к многократным стиркам и отвечают нормативам гигиенического сертификата. Производство сигнальных тканей осуществляется по технологии текстильной печати на стационарном оборудовании. В этой же Ассоциации создана джинсовая ткань «люмоденим» со способностью самосвечения в темноте. При этом воспроизведение модных «рвано-потертых» эффектов достигается растворением в определенных местах целлюлозных волокон с десорбцией красителя «индиго» и сохранением полиэфирной волокнистой составляющей со светящимся люминофорным покрытием. Светосигнальная одежда имеет большое значение для работников дорожных, аварийных и пожарных служб, сотрудников МЧС, МВД, ЖКХ, медицинских и детских учреждений.

Еще одним примером создания сигнально-защитных элементов является средство для маркировки товаров и конструкций с повышенным уровнем защиты от огня и фальсификаций. В данном случае, маркировочный элемент выполняется в виде тканой ленты, образованной переплетением основных нитей белого (стекловолокно малого диаметра) и черного (ультратонкое углеродное нановолокно) цвета, формирующих полосы с заданной комбинацией чисел или рисунка, считываемых сканером. Использование в такой ленте огнестойких нитей дает преимущество в надежности хранения информации, в том числе, в случае возникновения пожара или стихийных бедствий.

Среди научно-технических направлений, развиваемых российскими учеными и специалистами, модно выделить процесс модификации текстильных материалов нанесением нанопокровов методом магнетронного ионно-плазменного напыления (руководитель, проф. Б.Л.Горберг, Иваново). В качестве примера можно рассмотреть получение металлизированного материала «Нанотекс», предназначенного для экранирования электромагнитных излучений в широком диапазоне длин волн. Такая экранирующая ткань может использоваться для локальной защиты помещений офисов, изготовления защитной одежды, чехлов для приборов и оборудования, в качестве защитных средств для предотвращения утечки информации, а также при выпуске декоративных изделий. Материал «Нанотекс» обеспечивает надежную защиту от электрических, магнитных, электромагнитных и инфракрасных излучений за счет нанесения тонкого слоя наночастиц металлов, обладающих высокой прочностью связи с субстратом. Материал под металлизацию состоит из синтетических монофиламентных нитей диаметром $30-50 \cdot 10^{-6}$ м, плотностью 30-160 нитей/см и поверхностной плотностью 10-50 г/м² с отверстиями между основными и уточными нитями в интервале $[d-9d]$, где d – диаметр нити.

Металлизация материала «Нанотекс» производится методом магнетронного напыления наночастиц в вакууме с регулированием толщины нанопокровов на ткани. Этот метод используется для производства изделий медицинского назначения, дезинфицирующих салфеток, в конструкциях фильтров для очистки воды и воздуха. Процесс изготовления антимикробного

текстильного материала осуществляется следующим образом: материал помещается в вакуум-камеру с разрежением $7 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст., куда подается технически чистый аргон и напряжение на магнетрон, которым является активная пластина из металла (Ag, Ti, Cu), обеспечивающая распыление металла. Толщина нанесенного слоя регулируется скоростью перемотки рулонов с материалом. По окончании процесса металлизации аргон в камере заменяется воздухом, на электроды подается напряжение частотой 50-20 Гц для образования плазмы тлеющего разряда, которой производится обработка материала для придания высокой капиллярной смачиваемости и гидрофильности при сохранении полноценного антимикробного эффекта, что имеет значение для изделий бельевого и одежного ассортимента, а также медицинского назначения.

Хорошо зарекомендовали себя «золотые» и «серебрянные» ткани с напыленными нанослоями металлов, которые используются для изготовления нарядных праздничных платьев и аксессуаров.

Данный вид нанотекстиля может быть использован также для защиты объектов в темное время суток, изделий специального назначения, подготовки шерстяных материалов к процессу колорирования, изготовления многослойных, в том числе, теплоизоляционных материалов, получения материалов, отражающих ИК-излучения.

Еще одна нанотехнология, нашедшая применение в колорировании и облагораживании текстильных, меховых и кожевенных материалов, базируется на использовании низкотемпературной плазмы, генерируемой тлеющим, барьерным или коронным разрядами. Низкотемпературная плазма представляет собой частично ионизированный газ, стационарное состояние которого поддерживается подводом энергии внешнего электромагнитного поля. Степень ионизации газа в неравновесной низкотемпературной плазме относительно невысокая (10^{-6} - 10^{-4}), концентрация электронов составляет 10^{15} - 10^{18} ед/м³, а их средняя энергия при температуре $10^4 - 8 \cdot 10^5$ °К имеет величину 1-10 эВ. При воздействии низкотемпературной плазмы на волокнистый материал наблюдается два основных эффекта: изменение поверхностного слоя (толщиной 5-10 нм) и «глубинный эффект», состоящий в образовании радикалов, вызывающих протекание процессов дегидрирования и сшивки в слое толщиной $5 \cdot 10^{-6}$ м.

На примере шерстяного материала можно констатировать, что его обработка низкотемпературной плазмой позволяет достичь эффекта малосвойлачиваемости, улучшения смачиваемости, окрашиваемости, физико-механических, адгезионных и некоторых специальных свойств.

Для реализации плазмохимической технологии крашения и отделки создано специальное оборудование: комплексы КПП-180, КПП-270.

Помимо обработки текстиля, высокочастотные разряды пониженного давления находят применение для модификации и повышения качества кожевенных и меховых материалов. Плазмохимические процессы в кожевенном производстве в 5-6 раз ускоряют операцию отмоки, в 1.5

разазоления, в 6-7 раз – обеззоливания и в 2 раза – пикелевания. Сокращается расход кислот и щелочей, повышается сортность кожи и качество ее окрашивания, улучшаются показатели экологической безопасности производства.

В меховом производстве высокочастотная плазменная обработка уменьшает продолжительность процесса дубления в 2-4 раза, температуру сваривания – на 5-10°C, потребление химических материалов (кроме хлорида натрия) – на 10%. Повышается интенсивность, ровнота и глубина прокрашивания ворса меха, улучшается его гладкость и блеск.

В ассортименте современного текстиля выделяются образцы одежды итальянского модного дома “Copro Nove”, обладающей специфической «памятью формы». Такая одежда способна к изменению линейных размеров при колебаниях температуры, не мнется даже при сильных воздействиях и восстанавливает форму после 30 с после снятия нагрузки. Одновременно «рубашки для ленивых» не загрязняются, не электризуются, обладают гидро- и олеофобностью при сохранении воздухопроницаемости и высокого уровня санитарно-гигиенических свойств. Подобные изделия не требуют стирки, глажения, химической чистки в течение длительного времени.

Имеются сведения об одежде с эффектом терморегуляции, позволяющей при тесном облегании согревать тело человека и, напротив, обладающей способностью к самоохлаждению за счет введения в структуру текстильного материала тонких трубок, длиной до 50 м, содержащих специальную нетоксичную охлаждающую жидкость. Термоодежда предназначена, например, для работников атомных станций, где температура в зоне обслуживания реакторов достигает 70°C. Известны также образцы костюмов под общим названием «Абсолютный ноль», которые согревают человека независимо от температуры окружающей среды, благодаря тому, что их материал имеет структуру наноаэрогеля с воздушными прослойками (98% воздуха), обеспечивающих согревание при температуре ниже -80°C. Для работников транспортной отрасли и авто-мото любителей разработаны костюмы с локальным нагревом в диапазоне температур 35-43°C, при этом выбор участка обогрева осуществляется микрокомпьютером в зависимости от желания водителя транспортного средства.

Производство нановолокон реализуется, главным образом, за счет наполнения традиционных волокнообразующих полимеров нанонаполнителями различной природы и конфигурации, а также путем выработки ультратонких (в нанометровом диапазоне) волокон. В качестве наполнителей широко используются углеродные нанотрубки с одной или несколькими стенками, в результате чего волокна приобретают уникальные свойства: например, они в 6 раз прочнее стали и в 100 раз легче нее. Наполнение волокон наночастицами в количестве 5-20 % масс. придает им свойства хемостойкости и электропроводности, сравнимой с медными проводниками. При заполнении углеродными нанотрубками, например, поливинилспиртового волокна, полученного по коагуляционной технологии

прядения, оно становится в 120 раз выносливее стальной проволоки и в 17 раз легче волокна «Кевлар», используемого для производства бронежилетов. Нановолокна данного вида применяются для производства взрывозащищающей одежды и материалов для защиты от электромагнитных излучений.

Наполнение химических волокон наночастицами глинозема в форме мельчайших хлопьев обеспечивает высокую тепло- и электропроводность, химическую активность, защиту от УФ-излучений, огнестойкость и механическую прочность. У наполненных волокон, содержащих 5% наночастиц глинозема на 40% повышается показатель разрывной нагрузки, на 60% - прочности на изгиб. Неожиданный эффект относится к полипропиленовым волокнам, введение в структуру которых 15% наночастиц глинозема позволяет получить интенсивные окраски глубоких тонов при применении различных классов красителей.

Достаточно интенсивно развиваются исследования и производство синтетических волокон, наполненных наночастицами оксидов металлов (TiO_2 , Al_2O_3 , ZnO , MgO и др.) Такие модифицированные волокна приобретают комплекс новых свойств: фотокаталитическую активность, электропроводность, грязеотталкивание и антимикробные качества, фотоокислительную способность в различных химических и биологических процессах, защиту от электромагнитных излучений. Нанопоры таких волокон могут быть заполнены веществом в различном агрегатном состоянии с проявлением дополнительных эффектов (биозащита, ароматизация, медицинские функции).

Еще один тип нановолокон относится к ультратонким волокнам с диаметром не более 100 нм, обладающих высокой сорбционной способностью и каталитической активностью.

Известны разработки, направленные на создание синтетических белковых волокон, имитирующих структуру паутины и имеющих не превзойденные физико-механические показатели. На основании некоторых растений и микроорганизмов получены полимерные белковые волокна толщиной 80-90 нм, которые, обладая мягкостью и одновременно сверхпрочностью, могут заменить арамидные нити в бронежилетах, использоваться в качестве хирургических нитей, при изготовлении спортивного инвентаря и других изделий, требующих сочетания мягкости и прочности.

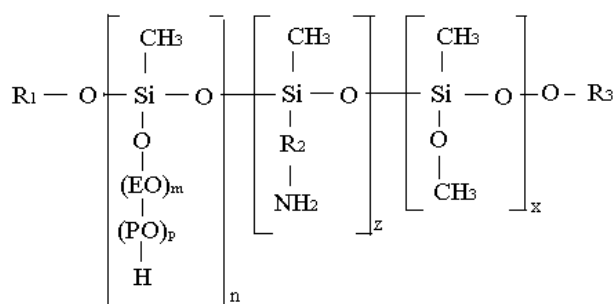
Повышенный интерес представляет информация о применении нанотехнологий в процессах модификации и отделки текстильных материалов с использованием нанодисперсий и наноэмульсий. При этом текстильные материалы приобретают свойства гидро- и олеофобности, пониженной горючести, мягкости, формоустойчивости, термостойкости, противозагрязняемости и самоочищения, пониженной электризуемости и биостойкости. Например, отделка текстиля наноэмульсиями фторуглеродных сополимеров (отделка «Teflon») обеспечивает ему свойства водо-, масло- и грязеотталкивания. При расположении на внешней поверхности волокна гидрофобные наночастицы образуют новую специфическую поверхность

(«зонтик»), которая, в отличие от традиционных пленочных покрытий, не перекрывает капиллярно-пористой структуры субстрата, оставляя ее открытой для активного воздухообмена («дышащая» ткань).

Нанотехнологическая отделка способна придать изделиям из химических волокон хлопкоподобный вид, а хлопчатобумажным материалам – свойства малосминаемости и формоустойчивости.

Известно направление по созданию самоочищающегося текстильного материала с помощью наноразмерных материалов, формирующих на волокнистом субстрате ультратонкие гиперразветвленные структуры, способные к эффективному отталкиванию воды, масла и частиц загрязнений («эффект лотоса» или «супергидрофобный эффект»).

Примером применения наноэмульсий служат силиконовые препараты, выпускаемые компанией «Prochimica Group», которые получают модификацией химической структуры аминокремнийорганических полимеров. В результате такой модификации образованная система приобретает способность к самоэмульгированию и имеет размер частиц дисперсной фазы, соответствующий переходу из области микроэмульсий в наноразмерную область (20-30 нм). При эмульгировании в присутствии молекул ПАВ образуется гидрофильная силиконовая наноэмульсия, содержащая в своей структуре гидрофильные реакционные amino- и другие группы с аналогичными свойствами (рис. 6.6)



а

б

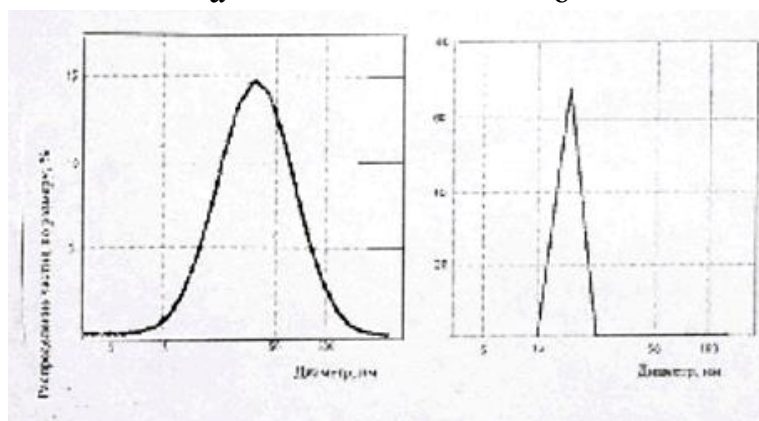


Рисунок 6.6 Структура гидрофильной аминокремнийорганической гидрофильной наноэмульсии (а) и переход системы в наноразмерную область в процессе самоэмульгирования (б).

Отличительной особенностью рассматриваемых препаратов является их способность к гидрофилизации гидрофобных (синтетических) текстильных материалов, что позволяет интенсифицировать процессы их колорирования с формированием более ярких и прочных окрасок, благодаря повышению гигроскопичности и сорбционной способности субстрата и более глубокому проникновению красителя в его структуру.

Применение гидрофильных наноэмульсий характеризуется комплексным действием, когда в результате однократного аппретирования текстильному материалу сообщается несколько новых, необходимых и улучшенных свойств. При обработке хлопчатобумажных материалов наноэмульсиями возможно сообщение, так называемого, «мембранного эффекта», когда лицевая сторона ткани обладает водо-, масло- грязеотталкивающими свойствами, а изнаночная, оставаясь гидрофильной, способна к поглощению влаги и влаговыделений (пота) человека..

Нанотехнологии имеют значение при производстве токопроводящих текстильных материалов. Первые ткани с напылением наночастиц серебра были выпущены фирмой «Du Pont» (США), причем эти частицы предварительно осаждались на нити с последующей переработкой на ткацких станках. В настоящее время частицы наносеребра заменены более доступными и дешевыми металлами. Известны рекомендации по сообщению электропроводящих свойств гидратцеллюлозным волокнам «лиоцелл» путем введения в их структуру наночастиц электропроводящей сажи, варьированием концентрации которой можно изменять уровень проводимости материала. Такие ткани широко применяются при производстве электротранзисторных элементов.

Для создания термоодежды могут использоваться не только токопроводящие ткани, но и материалы, включающие микрокапсулы парафина, способные к поглощению тепла и, напротив, к его отдаче при перепаде температур со снижением общего баланса теплообмена.

Компанией «Infineon Technologies» (Германия) разработаны новые виды тканей и напольных покрытий, имеющих в своей структуре соединительные волокна и самоорганизованную сеть кремниевых чипов, представляющих собой сенсоры и светодиоды, реагирующие на изменение освещенности, температуры, влажности и давления. Напольные покрытия данного типа в помещениях с большим количеством людей могут, в случае необходимости, путем образования светящихся дорожек и знаков, указывать маршруты движения, в том числе, к аварийным выходам при возникновении опасных ситуаций. Датчики данного типа, при нахождении в структуре пряжи, могут определять уровень температуры, давления, вибрации, а в случае пожара – предоставлять информацию о распространении огня.

В США разработаны специальные жилеты для пилотов сверхзвуковых самолетов, позволяющие ускорить ориентацию в пространстве в критических ситуациях. Принцип действия спецжилета основан на чувстве осязания при использовании вшитых тактильных стимуляторов, вызывающих в нужный

момент вибрацию, препятствующую дезориентации пилота и способствующую концентрации его внимания на фиксации пространственного положения. Применение таких жилетов резко снизило число авиакатастроф в практике действия сверхзвуковой истребительной авиации.

Интеллектуальные ткани широко используются фирмами-лидерами спортивной индустрии. Спортивная одежда участников соревнований высокого уровня становится все более специализированной и усложненной, способной заметно влиять на результаты спортсменов. Например, технология «Zoneed Aerodynamic» используется при изготовлении костюмов для конькобежцев и лыжников на основе шести различных материалов, сочетание которых оптимизирует аэродинамические свойства спортивной одежды. При этом каждый вид материала используется для прикрытия определенной части тела, а швы обработаны таким образом, что обеспечивается минимальное сопротивление внешней среды.

Фирмами «Adidas» и «Speedo» созданы облегающие и водоотталкивающие костюмы «Акуляя шкура» для пловцов, в соответствии с гидродинамическими требованиями, которые облегчают скольжение в воде со значительным повышением скорости движения.

Фирма «Woolmark», лидер по производству изделий из мериносовой шерсти, выпустила на рынок новую категорию товаров с маркировкой «Woolscience», в которых шерстяное волокно обладает принципиально новыми свойствами (активный и комфортный влагообмен, прочность, термостойкость, негорючесть), что обуславливает целесообразность их применения для изготовления одежды, постельных принадлежностей, а также для оформления салонов транспортных средств. Известна также нанотехнология безусадочной отделки шерстяного топса «Total Easy Care», гарантирующая 100%-ное сохранение линейных размеров шерстяных изделий с обеспечением повышенной носкости и привлекательного внешнего вида.

При участии фирмы «Imperial Chemistry Industry» создана технология «Sensory Percention Technology TN», открывающая широкие возможности для производства ароматизированного экотекстиля методом нанокапсулирования одорантов с обеспечением высокой устойчивости к стирке и химчистке. Активизация нанокапсул с выделением приятного запаха происходит при движении материала или при механическом воздействии на него (одевание или снятие одежды, чистка ковров и мебели и др.).

К категории интеллектуального текстиля следует отнести волокнистые материалы с селективным выделением лекарственных средств, которые в сочетании с биосовместимыми разлагаемыми полимерами нашли применение в создании изделий медицинского назначения.

Биоразлагаемые волокна используются в качестве хирургических имплантов, для перевязки ожоговых ран, изготовления хирургических шовных нитей и др. В настоящее время широко распространены лечебные перевязочные, аппликационные материалы и гель-композиции, содержащие лекарственные препараты пролонгированного действия с регулируемым

массопереносом, позволяющие повысить эффективность и улучшить условия проведения лечебного процесса при излечении широкого спектра различных заболеваний (хирургия, ревматология, урология, онкология, комбустиология, косметология). В данном направлении в России плодотворно работают научно-производственные комплексы «Колетекс» (Москва, научная школа проф. Н.Д.Олтаржевской) и «Линтекс» (Санкт-Петербург, научная школа проф. В.А.Жуковского). Устойчивую нишу занимает медицинский текстиль с ультратонкими слоями наночастиц серебра и других металлов на его поверхности.

Нанесение на текстиль покрытий, модифицирующих его в микронном и субмикронном размерном диапазоне дает возможность реализации энергосберегающей технологии фотокатализа с самоочищением поверхности материала без применения химических реагентов и подвода энергии, исключительно под действием света, влаги и нанокатализаторов, нанесенных с помощью традиционного оборудования. В частности, японская компания «Toray Industries» предложила новую технологию обработки текстиля с образованием покрытия по методу самосборки наноструктур. Данная технология, известная под названием «Nanomatrix» позволяет сформировать на монофиламентном волокне пленку, толщиной 20-30 нм. При этом отдельные волокнистые элементы не повреждаются, обеспечивая сохранность текстуры обработанного материала. Изделия из целлюлозных и полиэфирных волокон, выпускаемые этой компанией, приобретают уникальные эластические, водо-, масло-, грязеотталкивающие и антистатические свойства.

Известны исследования в области создания самоочищающихся нанопокровов при низких (20-25°C) температурах без опасения высокотемпературных воздействий. Примером может служить ткань, покрытая слоем химических соединений титана толщиной 50 нм, экспонирование которой солнечным светом или другими источниками освещения в присутствии влаги приводит к разложению органических веществ (загрязнений), бактерий, неприятных запахов, токсичных соединений. Такие нанопокровы обладают максимальной адгезией к хлопчатобумажным и синтетическим материалам, а эффект самоочищения проявляется на протяжении всего «жизненного цикла» текстильного изделия.

Необходимо сказать и о, так называемых, «биомиметических системах», которые можно рассматривать как новые структуры (материалы), полученные в результате реализации стратегии «воспроизводящего синтеза», подобного синтезу, осуществляемому в природных биологических системах (живых организмах).

Специальная технология формирования и особые условия фильерного продавливания и осаждения волокон обеспечивают им не только повышенную плотность, но и определенную периодичность структуры поверхности (волокна «Shin-Gossen»). Такие волокна, благодаря проявлению эффектов интерференции, преломления и рассеяния световых лучей, приобретают необычные оптические свойства («структурную окраску») и повышенную

гидрофильность. Известны также «микроратерные» волокна, поверхность которых имеет множество углублений диаметром 100-300 нм и это трансформирует световые лучи таким образом, что внешний вид волокна соответствует черному цвету с металлическим блеском («ультра черные волокна»).

В настоящее время очевидны практические и коммерческие преимущества выпуска волокон со свойствами «паучьего шелка», которые успешно применяются для производства бронежилетов, парашютных строп, «тросов-ловушек» для экстренного торможения самолетов, шовных нитей, противоожоговых повязок и лечебных аппликаций.

Использование принципа «лапки геккона» лежит в основе получения материалов с суперадгезией к различным поверхностям. Принципиальным отличием подобного материала является увеличение силы его сцепления с поверхностью по мере роста действующей нагрузки. Теоретически адгезию выше «эффекта геккона» (до 500 н/см^2) можно получить при использовании материала на основе многостенных углеродных нанотрубок диаметром 20-30 нм и плотностью структуры 10^{11} - 10^{12} нт/см^2 . Однако, достичь такого уровня адгезии пока практически не удается, вследствие неполного или неоднородного контакта нанотрубок с поверхностью приклеивания. Работы в этом направлении продолжаются.

В целом, открываются новые пути создания полимерных (в том числе, текстильных) материалов, когда принципы биомиметики позволяют решать задачу замены токсичных химических технологий на экологически безопасные биопроцессы.

В области колорирования текстильных материалов все шире используются неорганические, наноразмерные интерференционные пигменты, представляющие собой слои оксидов металлов (TiO_2 , Fe_2O_3 , MnO , Al_2O_3 , MgO и др.) толщиной 50-60 нм, нанесенные на подложку из слюды (диоксид кремния) и способные к формированию структурной окраски («окраска без красителя») по оптическому механизму.

В работах проф. В.В.Сафонова с сотрудниками (2011 г.) проведены исследования по разработке способа печати текстильных материалов с использованием фотополимеризующейся композиции на основе акрилового олигомера с более, чем одной метакриловой группой, красителя (катионного, прямого, активного кислотного или дисперсного) и неионогенного ПАВ, нанесенной на наноструктурированные частицы модифицированного монтмориллонита или гидрошалкита. Печатный состав наносится на материал и фиксируется на нем в процессе УФ-облучения.

Заслуживают внимания результаты исследований, выполненных на кафедре «Химических технологий им. проф. А.А.Хархарова» Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна (проф. А.М.Киселев, доцент Н.В.Дашенко, 2015-19 г.г), которые направлены на создание технологий формирования структурной окраски с помощью наноразмерных интерференционных пигментов, процессов отделки и

облагораживания текстиля с использованием гидрофильных наноэмульсий и способов самоочищения и защиты текстильных материалов от излучений путем нанесения нанопокровов на основе гибридных композиций наночастиц диоксида титана и других элементов с повышенной фотокаталитической активностью.

В настоящее время в текстильной отрасли экономически и промышленно развитых стран обозначилась тенденция постепенной замены традиционного текстиля интеллектуальным (бытового, технического, медицинского, информационного и специального назначения), для производства которого необходимы инновационные наукоемкие технологии. Освоение нанотехнологий в индустрии текстиля требует создания принципиально новых видов красителей, текстильно-вспомогательных веществ, устройств для контроля качества текстильных материалов с новыми эффектами и видами отделок, современного оборудования для производства текстиля нового поколения.

При условии решения указанных задач возможен прогноз выпуска отечественной конкурентоспособной текстильной продукции, отвечающей требованиям инновационного содержания, качества и безопасности.

Использованная литература

1. Кричевский Г.Е. Химическая технология текстильных материалов. Том 1. Волокна, подготовка. М.: Легпромбытиздат, 2000. 545 с. Учебник.
2. Кричевский Г.Е. Химическая технология текстильных материалов. Том 2. колорирование текстильных материалов. М.: Легпромбытиздат, 2001. 540 с. Учебник.
3. Кричевский Г.Е. Химическая технология текстильных материалов. Том 3. Заключительная отделка. М.: Легпромбытиздат, 2001. 298 с. Учебник.
4. Кричевский Г.Е., Корчагин М.В., Сенахов А.В. Химическая технология текстильных материалов. -М: Легпромбытиздат. 1985. 640 с.
5. Мельников Б.Н., Захарова Т.Д., Кириллова М.Н. Физико-химические основы отделочного производства. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1982. - 280 с.
6. Кричевский Г.Е., Никитков В.А. Теория и практика подготовки текстильных материалов. -М: Легпромбытиздат. 1989. 208 с.
7. Петерс Р.Х. Текстильная химия. М: Химия. 1972. 980 с.
8. Киселев А.М., Епишкина В.А., Целмс Р.Н., Буринская А.А. Экотехнология отделки текстильных материалов. СПб: ФГБОУВПО, СПГУТД. 2016. 327 с.
9. Киселев А.М. Основы пенной технологии отделки текстильных материалов. - СПб: ГУПТД. 2003. 551 с.
10. Abdukarimova M.Z., Xamraev A.L., Mirataev A.A. Toqimachilik materiallarini kimyoviy pardoqlash kimyoviy texnologiyasi, Toshkent, Mehnat, 2004, 382 b.
11. K. Ergashev, M. Abdukarimova. Pardoqlash korxonalari texnika va texnologiyasidagi yangiliklar, O‘quv qo‘llanma, Toshkent.-«Talqin». 2006.- 120с.
12. Отделка х/б тканей, В 2^х ч. Ч.1. Технология и ассортимент х/б тканей; Справочник под ред. Мельникова Б.Н. - М. Легпромбытиздат, 1991, 432 с.
13. Журнал «Проблемы текстиля», Ташкент. 2000-2019 гг.
14. Рефератив Журнал “Химия” 2000-2019 гг.
15. Рефератив Журнал “Легкая промышленность” 2000-2019 гг.
16. Шиканова И.А. Технология отделки шерстяных тканей. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1983. 352 с.
17. Мельников Б.Н., Блиничева И.Б. «Теоретические основы технологии крашения волокнистых материалов, М. Легкая индустрия, 1978, 304 с.
18. Мельников Б.Н., Кириллова М.Н., Морыганов А.П. Современные состояние и перспективы развития технологии крашения текстильных материалов. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1983. 232 с.
19. Технологические расчеты в химической технологии волокнистых материалов. – М.: Высшая школа. 1985. 240 с.
20. Сафонов В.В., Чалая Н.Е. Сорбция красителя в текстильных волокнах. МГТУ. 2009. 160 с.
21. Виккерстаф Т. Физика химия крашения. – М.: Гизлегпром. 1956. 568 с.

22. Коляганова О.В., Дербишер Е.В., Тенденция красильно-отделочной технологии текстильных материалов /Ж."Современная наука и технология текстильных материалов" 2007, №10, с.84-85.
23. Улесова А. В., Садова С.Ф., Кувалдина Е. В., Иванов А.Н. Плазменная модификация при крашении ткани из натурального шелка: кинетические закономерности процессов. Хим. Технол. 2008, № 10, с. 499-505.
24. Sin J. Han Yu-Zhen, Chen Ving. Исследование крашения тканей из шелка. J.Wool Text, 2006. № 6. с. 9-12.
25. Коновалова М.В., Тиунов В.А. Технология отделки и чистки текстильных изделий: Сборник научных трудов. Моск. гос. текстил.ун-т. М. 2009, с. 21-27.
26. Reddy G.Kathari V.P., Reddy A., Das S. Stretch and growth properties of mulberry woven silk fabrics. Indian J. Fibre and Text. Res. 2011. 36, № 3, с. 248-252.
27. Ключкова И.И., Сиротин П.А., Сафонов В.В. Изучение влияния обработки хитозаном на процесс непрерывного крашения хлопчатобумажных тканей активными красителями. Изв. вузов. Технол. текстил. пром-сти. 2008. №2, с. 63-65.
28. Одинцова О.И Кротова М.Н., Мельников Б.Н. Использование катионных препаратов для упрочнения окрасок текстильных материалов. Ж. Прикладной химии. 2009. 82, №3, с. 467-471.
29. Bemska Jadwiga, Bluz Kazimierz Barwn. Process barwienia włókien celulozowych barwieniem Reaktywnym typu Kayaceloh react wobec niejohowych związkow powierzchniowo – czynnych. Srodki pomoch. 2008. № 4, с. 126-135.
30. Nirolaidis N., Mouxliou E., Eleftheriadis I. Refaole dyeing of sellulosic fibers: use of catiohic surfactants and their interactionh with reactive dyes. Appl. Polym. Sci. 2008. № 2, с. 1209-1215.
31. Шаламова А.И. и др. Изучение свободно-радикальной фиксации основных и кислотных красителей на натуральном шелке и капроне в присутствии перекиси водорода // Изв. Вузов технол. текст. пром-сти, 1970. № 6. с. 96-68
32. А.С. №1381220, Груз НИИТП, Способ крашения натурального шелка // Зактрегер Л.П. и др.
33. Пичхадзе Ш.В. Интенсификация процесса крашения тканей из натурального шелка прямыми красителями // Шелк -1986, №3, с 27-29.
34. Степанцова Н.П. и др. А.С. №1168638 опубл. 23.07.85. Состав для крашения белковых волокон.
35. А.С.852983. Степанцова Н.П. и др. Способ крашения текстильного материала из натуральных или синтетических ПА- волокон. Бюллетень Изобретений, 1981, №21
36. Wucham P.F., Rossi S., The colloid archeological properties of bentohite suspensiohs // Advanges in colloid a/ Interface Sciens, 1999. №82, - p 43.
37. Rytwo G. all, Adsorbtion a interaction of methyl green with montmorillonite a sepiolite // J. Colloid Interface Sci. 2000, 222, p 12-19

38. Harris R.G., Johnson B.B., Wells J.D. Studies on the adsorption of dyes to kaoline// *Caly cley Miner*, 2000, 54, p.435-448.
39. Аминов С.Н., Шамсиев Ш.Ш., Расулова С.А. Перспективы создания лекарственных препаратов на основе Узбекистанских монтмориллонитовых глин// сб. руд. Меж. научн. конф. Гос. мед. Университет –Запорожец. 2004, с. 233-234.
40. Буадзе Б.П., Лекишвили Г. Возможность модификации натурального шелка // *J.Georg. Eng.News*, 2004, -N2, -p.137-139.
41. Бочаров С.С. и др. Использование бентонитовых глин в качестве загустителей для текстильной печати, // Душанбе, 1995-9 с. Ден. в НПИ центре Таджикистане N4210-19.
42. Бочаров С.С. и др. Использование Na-монтморилловых бентонитов в качестве загустителей для текстильной печати//. *Текстильная химия*, М. 1997, №2.
43. Jsci S., A.All, The influence of DTA Br Surfactant on the elektrokinetic and rheological properties of sodaactivated bentohite dispersiohs// *Materials Letters*, 2008,62, p. 81-84.
44. Ихтиярова Г.А. Интенсивность окрасок напечатанных тканей с использованием загустителей на основе бентонитовых глин и синтетических полимеров // *Ж. Проблема текстиля*. Ташкент, 2008, №1, с. 53-55.
45. Бабаханова Т.С. Изучение процесса модификации натурального шелка диизоцианатами. Автореф. дисс. канд. техн. наук. Л., 1967, 17с.
46. Вайнбург В.М. Изучение возможности ковалентного закрепления на волокнистых материалах неактивных красителей с помощью галогенанилов. Автореф. дисс. канд. техн. наук, 1969, 20 с.
47. Massafra M.R.,Beretta S. Possibilita di migliorare le solidita dei colori agli agenti umidi//*Seta*-1985-№5, p. 47-51.
48. Милованов А.Д., Абдукаримова М.З. Влияние бифункциональных соединений на фиксацию Родамина С при крашении натурального шелка // *Ж. Шелк-Ташкент*, 1992, №2, с.24-25.
49. Ковжина Л.П. Модификация основных красителей с целью придания или способности к образованию ковалентной связи с окрашиваемыми материалами. Автореф. дисс. канд. техн. наук, 1967-17 с.
50. Абдукаримова М.З., Ташпулатов Ю.Т. Модификация натурального шелка// *Ж. Химия природных соединений – Ташкент*, 2000. №2, с.66-68.
51. Fang K.,Zhang L.,Xu Y.,Zhang X.J. Pigment dyening of polyamide-epichlorohydrin cationized cotton fabrics. *Appl. Polym. Sci.* 2011. 118, № 5, 2736-2742.
52. Lee Shin-Hee, Kim Min-Ji, Park Heungsup. Characteristics of cotton fabrics treated with epichlorohydrin and chitosan. *J. Appl. Polym. Sci.* 2010. 117, № 2, с. 623-628.
53. Абдукаримова М.З. Разработка эффективной химической технологии производства тканей «Хан-атлас» из натурального шелка. Автореф. дисс. д.т.н. Ташкент. 1998, 42 с.

54. Шкурихин И.М. Разработка технологии крашения текстильных материалов из природных волокон с применением ферментов. Автореф. Канд. техн. наук. -М: 2003. с. 10.
55. Белокурова О.А., Щеглова Т.Л. Перспективные технологии, материалы и оборудование для текстильной печати. Иваново, 2008, -72 с.
56. Пузикова Н.П., Курочкина Т.А., Щукина Е.Л., Горчаков В.М., Калачаева А.В. Исследование свойства сополимерных латексов различной природы с целью использования их в пигментной печати. Изв. Вузов. Технол. Текстиль. пром-сти. 2012, №1, с. 67-71.
57. Закрепляющая композиция для печати тканей пигментами. Патент. 2190053. Россия. МПК D 06 P 1/46. Липатова И.М, Макарова Л.И., Юсова А.А.
58. Состав для печатания пигментами текстильных материалов. Патент RU 2387748 C1. Козлова О.В., Алёшина А.А., Рудыка В.И.
59. Краска для пигментной печати на текстильных материалах. Патент UA 46436 A Шершуков В.М., Рязанцев В.И., Рогожин А.В.
60. Traub Armin. Печатание пигментами текстильных материалов. Textilveredlung, 2004, 39, № 17-21154. Рус.
61. Ихтиярова Г.А. Особенности физико-химических свойств загусток на основе карбоксиметилкрахмала и синтетических полимеров. Узбекский химический журнал 2010. №5. с. 25.
62. Ихтиярова Г.А. Исследование химических и реологических свойств дисперсии минеральных глин в присутствии синтетического полимера Ж. Проблемы текстиля. Ташкент. 2009, №35, с. 40-45
63. Ихтиярова Г.А. Влияние активных красителей и мочевины на реологические свойства композиционной загустки в печатной краске. Докл. Акад. наук Респ. Узбекистан. 2010, №5, с. 60-62.
64. Некрасова В.Н., Щеглова Т.Л., Белокурова О.А. Эффективные загустители для активных красителей. Изв. вузов. Технол. Текстиль. про-сти. 2010, №2, с. 49-52.
65. Степанов А.С. Загустители и печатные краски. М. Легкая индустрия, 1972.- 150 с.
66. Мельников Б.Н Современное состояние и перспективы развития печатания, М.Легкая индустрия, 1980, 218 с.
67. Мелников Б.Н., Захарова Т.Д. Заключительная отделка текстильных материалов, М., Легкая индустрия, 1980, 300с.
68. Худайбердиева Д.Б. Механизм суплирования натурального шелка этиленхлоргидрином. Изв. Вузов Технол. Текстиль. Пром-сти, 2009, №2. с.65-69
69. Худайбердиева Д.Б. Суплирование натурального шелка этиленхлоргидрином. Изв. Вузов Технол. Текстиль. Пром-сти, 2009, №3.
70. Японская заявка № 1-139868. Противоусадочная и несминаемая отделка шелковых тканей // По РЖ «ИСМ», 1990, вып.78, №6, с.48.
71. Патент Японии. №1-22392. Способ обработки для предотвращения усадки шелковых тканей // По РЖ «ИСМ», 1990. вып.78, №2, с. 48

72. Тзукадо М., Шиозаки Н. Химическая модификация белка ангидридами двухосновных кислот // I. Appl. Polym. Sci. 1989, 37, №9, p. 2637-2644. По РЖ «Химия», 1990, 12Ф167.
73. Cong Xuaо Kuу и др. Влияние концентрации наночастиц и времени нагревания при обработке для получения немнущегося шелка // I. Jilin Inst. Technol. Natur. Sci, 2001, 22, №1, p. 24-27.
74. Song Xiaoqi Gao Dong – mei Zha. Wei, Li Hong – too. Влияние температуры и концентрации малеинового ангидрида на эффективность обработки шелка для придания несминаемости // J. Cangchun Univ. Technol. 2003, 24 №1 p.4-6.
75. Arai Takayuki, Freddy Giuliano, Innocenti Ricardo, Tsukado Masuhiro. Preparation of water-repellent silks by a reaction with octadecenylsuccinic anhydride // J. Appl. Polym. Sci. 2003.89, №2, p.324-332.
76. Дитта Б.Б., Тарапорева К.С. Новое повторное использование серицина после обесклеивания отходов шелка // Man-made Text. India, 1997, 40, №9, p. 379-380.
77. Козлова О.В., Ярынина Т.В, Смирнова О.К. Применение низкоформальдегидных отделочных препаратов в заключительной отделке вискозных штапельных тканей // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности.–1994.– № 6.–С.45–47.
78. Трифонов А.И., Виноградова Г.И., Мельников Б.Н. Бесформальдегидная заключительная отделка сорочечных тканей. Изв. Вузов Технол. Текст. Пром-сти, 1997, №1, С. 58-61.
79. Журавлева Н.В., Камилова Т. А., Балашова Т.Д. Малосминаемая бесформальдегидная отделка тканей из целлюлозных волокон. Изв Вузов Технол. Текст. Пром-сти, 1997, №1, С. 58-61.
80. Mehta R. D. Salame P. A. Малосминаемая отделка сминаемых тканей // Text / Technol / Dig.-1995 52. №6 p. 61.
81. Schramc O., Rinderer B., Bobleter O. Количественное определение 1,2,3,4-БТКК связанной с целлюлозными материалами Text. Res. J. -1998. v.68 / №11. p. 821-827.
82. Хасанова С.Х., Абдукаримова М.З., Анастасовски Т.В. Разработка технологии заключительной отделки х/б ткани с применением ПМА латекса и АЦФ смолы. Узб. Хим. Ж. 1999, №3, 25-27
83. Хасанова С.Х., Абдукаримова М.З., Гараева И. Разработка технологии заключительной отделки х/б ткани. Шелк, 1999, №3, 25-27
84. Абдукаримова М.З., Салихова М.Х., Хасанова С.Х Отделка шелковых тканей малоформальдегидной композицией на основе АЦФ смолы. Ж. Проблемы текстиля, 2004, №4, 18-23с.
85. Wang Hao, Zhao Weitao, Chen Yuyue, Huang Chen. Effect of alkali pretreatment and selective oxidation on sericin cotton // China Text. Sci. - 2012. - № 3. - С. 19-22.

86. Uehabadi Vahid Ameri, Buschmann Hans-Jiirgen, Gutmann Jochen Stefan. Прочная несминаемая заключительная отделка хлопковых тканей полиаминокислотами. Carbohydr. Polym. 2012. №2, с. 558-563.
87. Yang Charles O., Chen Dongzhong, Guan Jinping, He Qingliang. Сшивка хлопковой целлюлозы малеиновой кислотой в присутствии гипофосфита натрия. 1. Повышение несминаемости. Ind. and Eng. Chem. Res. 2010. 49, № 18, с. 8325-8332.
88. Peng Huitao, Yang Charles Q, Wang Shanyuan. Nonformaldehyde durable press finishing of cotton fabrics using the combination of maleic acid and sodium hypophosphite. Carbohydr. Polym: Scientific and Technological Aspects of Industrially Important Polysaccharides/ - 2012, -87, №1. p. 491-499
89. Peng H., Yang C.Q., Wang X., Wang S. Комбинирование итаконовой кислоты с гипофосфитом натрия как новая система сшивки хлопковых изделий. Ind. And Eng. Chem. Res. 2012. 51. №35, -с. 11301-11311.
90. Захарченко А.С., Козлова О.В. Бесформальдегидный состав для заключительной отделки целлюлозосодержащих текстильных материалов. Заявка на патент 2011132751/05. 03.08.2011
91. Блиничева И.Б., Шарнина Л.В., Технология совмещенного крашения и заключительной отделкой х/б тканей, // Изв. Вузов, Технол. и Текст. пром-ти 2010, №1
92. Захарченко А.С., Меленчук Е.В., Козлова О.В. Эффективная технология совмещенного крашения и отделки текстильных материалов, // Изв. Вузов. Технол. текст. пром-сти, 2010, №6, с.41-45
93. Пат. №2294415 (Россия). Способ совмещенного крашения с малосминаемой бесформальдегидной отделкой. Сафонов В.В. и др. Зарегистрирован 27.02.2007.
94. Safonov V.V., Tretyakova A.E. Combined dyeing technology for formaldehyde free and low-shrinkable finishing of linen and silk fabrics// Textile Industry Technology-2011, N7 (336), p. 92-95.
95. Третьякова А.Е., Сафонов В.В., Молчанова Е.В. Синегретический эффект в процессах малосминаемой отделки льна в присутствии поликарбоновых кислот // Изв. Вузов. Технол. текст. пром-ти, 2013, №5, с. 56-60.
96. Третьякова А.Е., Сафонов В.В., Ситникова У.В. Модифицирование целлюлозного волокна комплексообразующими препаратами. // Изв. Вузов. Технол. текст. пром-ти, 2016, №2, с. 132-138.
97. Третьякова А.Е., Сафонов В.В. Исследование влияние поликарбоновых кислот на состояние целлюлозосодержащих материалов. // Изв. Вузов. Технол. текст. пром-ти, 2016, №4, с. 76-81.
98. Жук Л. А. Разработка составов для совмещенного способа печатания и заключительной отделки с использованием наноразмерных интерференционных пигментов / Инновации молодежной науки: Тезисы докладов Всероссийской научной конференции молодых ученых, Санкт-Петербург, 2013. - СПб, 2013. - С. 139. – Рус

99. Садова С. Ф. и др. Интенсификация процессов колорирования природных волокнистых материалов, обработанных низкотемпературной плазмой. 2009, № 4, с. 91-94.
100. Kale K., Palaskar S., Hauser P., Elstiafer A. Atmospheric pressure glow discharge of helium-oxygen plasma treatment on polyester/cjttjn fabric. Indian J. Fibrel. Text. Res. 2011, 36, №26 p. 137-144.
101. Никитина А.А. и др. Модификация х/б трикотажного полотна с целью улучшения качество крашения. Сб. статей I-Всеросс. Науч.прак. конф. Казань, 2011, с. 93-95.
102. Абдуллин И.Ш., Нуруллина Г.Н., Азанова А.А. О возможности применения неравновесной низкотемпературной плазмы в процессах крашения трикотажных полотен. 40 Международная Звенигородская конференция по физике плазмы и УТС, Звенигород, 11-15 февр., 2013: Тезисы докладов. - М., 2013.-с. 211.
103. Sun Jie, Nan Yu- zhen, Chen Ying. Исследование крашения тканей из шелка/кашемир в одной ванне с использованием ультразвука //J. Wool Text., 2006, N6, p.9-12
104. Коновалова М.В., Тиунов В.А. О применении магнитноактивпропаванной воды при крашении хлопчатобумажных тканей активными красителями. Технология отделки и чистки текстильных изделий: Сборник научных трудов. Моск. гос. текстил. ун-т. М. 2009, с. 21-27.
105. Колчанова Н.А. Способ крашения текстильных материалов. Текстиль. пром-сть. 2011, №5, с. 48-49.
106. Bliattiljaz Ahmad и др. Повышение прочности окраски и устойчивость окраски хлопка, гамма – облученного и окрашенного активным чёрным красителем-5. 2012. 81. На 3.с. 264-266.
107. Тихомолова М.П. и др. Изучение γ - радиационной фиксации некоторых кислотных и основных красителей на натуральном шелке // Изв. Вузов. Технол. Текст. Пром-сти – 1970, №6, - с.9698
108. Максимов В.В. и др. Физико-химические и адсорбционные свойства бентонитов месторождения Узбекистана. Узб. Хим. Журнал, 2012, №2, с. 3-6.
109. Isci S., Gunister E., Alemdar A., Ece O.I., Gungor N. The influence of DTABr surfactant on the electrokinetic and rheological properties of sodaactivatedbentonite dispersions // Materials Letters 62.2008., pp.81-84.
110. Rusa Chiristan и др. Изменение конфигураций макромолекул фиброина шелка, индуцированного образованием соединения включения с циклодекстрином. J. Makromolekules, 2005, 38, №13, -с. 571.
111. Воронина М.В., Чалая Н.Е., Сафонов В.В. Исследование влияния добавок α - циклодекстрина на процесс и качество крашения х/б ткани активными красителями. Изв. Вузов. Технол. текст. прм-ти, 2007, №3, с. 68-71.
112. Сафонов В.В., Чалая Н.Е. Использование циклодекстринов в роли ПАВ «нового поколения» в отделки текстильных материалов. Межд. Науч. Прак. Конф. «Достижения текстильной химии в производстве». Иваново, 2008, с. 85-88.

113. Ключкова И. И., Сиротин П. А., Сафонов В. В. Изучение влияния обработки хитозаном на процесс непрерывного крашения хлопчатобумажных тканей активными красителями. Изв. вузов. Технол. текстил. пром-сти. 2008, №2, с. 63-65.
114. Болотский М.М., Сафонов В.В. Крашение хлопкополиэфирной ткани прямыми красителями в присутствии хитозана. Межд. Науч. Прак. Конф. «современные технологии и оборудование текстильной промышленности» (Текстиль 2006). Тезисы докл: М. МГТУ, 2006, с. 123-124.
115. Lee Shin-Hee, Kim Min-Ji, Park Heungsup. Свойства хлопковых тканей, обработанных эпихлоргидрином и хитозаном. J. Appl. Polym. Sci. 2010. 117, № 2, с.623-628.
116. Ражева К.Н., Щитова Н. П., Телегин Ф. Ю. Особенности поведения кубовых красителей на ферментативно модифицированных целлюлозосодержащих текстильных материалах. КГТУ. 2007, с. 180-181. по РЖХИМ. 19Ф116, 2013.
117. Абдукаримова М.З. и др. Влияние условий обесклеивания на структуру шелка // Ж. Шелк, 1999. №4. 18-20 с.
118. Чешкова А.М. Экологические аспекты применения биохимических процесса в технологии отделки текстильных материалов // Ж. Из Вузов технол. Текстильной промышленности, 2005. №1. 69-72 с.
119. Parvinzadeh Mazeyqr Enzyme Влияние протеолитических экзимов на крашение шерсти мареной // J. Technol 2007. №7. 1719-1722 p.
120. Guo Yong, Li Xun Gai Zai-sheng Противоусадочная отделки шерсти обработкой плазмой и энзимами // J. Mao Fang keji-Wool, 2006. №2. 13-16 p.
121. Javadi Marzieh S. и др. Новые катионные смягчители для хлопка, содержащие триазиновые активные красители, синтез и характеристика по РЖХИМ. 19Ф208, 2013.
122. Dong Y. и др. Адсорбция и фиксация активного красного CI Reactive Red 195 хлопковой текстильной тканью в присутствии обратимых мицелл неионного поверхностно-активного вещества Triton X-100. Color. Technol. - 2012. -128, № 4.-С. 306-314. по РЖХИМ. 19Ф234, 2014.
123. Malik S.F., Bhaumik S, Mukherjee R.N. Низкотемпературное крашения х/б тканей прямыми красителями. // Indian I. Fibre a Text. Res. 2003, №3, с. 462-465
124. Калугина М.С., Серова Н.Е. Разработка интенсифицированной технологии крашения хлопколавсановой ткани. 2013.-СПБ, 2013.-С. 138.
125. Сафонов В.В., Третьякова А.Е. Новые «тренды» в отделке и реставрации текстиля. // Изв. Вузов. Технол. текст. пром-ти, 2017, №6, с. 164-168.
126. Третьякова А.Е., Сафонов В.В., Левчук В.Д. Крашение природных волокон растительного происхождения беспротравным способом. // Сборник научных тр.: Прогресс в отделке тканей. –М.: МГУДТ, 2014. с.60-73.

127. Кричевский Г.Е. Нано-, био-, химические технологии в производстве нового поколения волокон, текстиля и одежды. Издание первое. — М.: 2011. — 528 с.
128. Киселев А.М., Дашенко Н.В., Демидов А.В. Применение наноразмерных систем для модификации и повышения качества текстильных материалов. СПб: ФГБОУВПО, СПГУТД. 2013. 80 с.
129. Ryszard M.Kozlowski. Handbook of natural fibres. Volume 2. Processing and applications. Woodhead Publishing Limited. Philadelphia USA. 2012. 478 p.
130. Z.Yakartepe. Dyeing and printing pill. T.K.A.M. Textile & Colothring research centre. 1999. -247 p. Scholastic allowance
131. Z.Yakartepe. Finishing of knits pill. T.K.A.M. Textile & Colothring research centre. 2007. -239 p. Scholastic allowance
132. Z.Yakartepe. Textile finishing in general. T.K.A.M. Textile & Colothring research centre. 1999. -304 p. Scholastic allowance
133. Федорова Т.А., Газизов Р.А., Мусин И.Н., Абдутаипова Л.Н. Промышленные автоматические линии и оборудование текстильной и легкой промышленности. Учебник./Т.А. Федорова [и др.]; М-во образ. И науки России, Казан. Нац. Исслед. Технол. Ун-т.- Казань: Изд-во КНИТУ, 2016. -748 с.
134. Киселев А.М., Демидов А.В. Методы исследований и обработки экспериментальных результатов/ под ред. проф. Н.П. Новоселова. — СПб.: Нестор-история, 2018. — 392 с.
135. Перепелкин К.Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты. — СПб.: Научные основы и технологии, 2009. — 380 с.
136. Clifton G. Overholser. Chemical Processing of Textiles. Random Publications. India, 2013. -280 p.
137. Киселев А.М. Основы пенной технологии отделки текстильных материалов. Монография. — СПб.: СПГУТД, 2003. -551 с.
138. Громов В.Ф. Промышленный дизайн текстиля: красота, функциональность, производство: учеб. пособие / В.Ф. Громов. — СПб.: ФГБОУВПО «СПГУТД», 2013. -309 с.
139. Кричевский Г.Е. Мировой уровень производства нановолокон, нанотекстиля и наноодежды. Достижения, проблемы, риски. 05.01.2011. <http://www.ntsр.info/science/library/3198.htm>
140. Сергеев Г.Б. Нанохимия (учебное пособие).- М.: 2006.- 336 с.
141. Нанотехнологии в ближайшем десятилетии. Прогноз направлений исследований /под ред. М.Роко, З.Уильямса, П.Аливисатоса.- М.: Мир, 2002
142. Андриевский Р.А. Наноматериалы: концепции и современные проблемы //Российский химический журнал им. Д.И.Менделеева.-2002, т. 46.- с.50-56
143. Kreibig U Systems of small metall particles: Optical Properties and their structure dependences //Z.Phys. D.: Atoms, molecules and clusters, 1986, v. 3.-p. 239-249
144. Ребиндер П.А. Избранные труды: поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия.-М.: Наука, 1979

145. Шевченко В.Я. Наночастицы, наносистемы, нанокомпозиты, нанотехнологии //Микроскопическая техника, 2004, № 9.- с. 2-4
146. Перспективы нанотехнологии //Российский химический журнал им. Д.И.Менделеева, 2002, т. 66, № 5. – с. 34-46
147. Кабаяси Н. Введение в нанотехнологию.-М.: Бином. Лаборатория знаний, 2007.- 134 с.
148. Алферов Ж.И. //Микроскопическая техника.- 2003, № 8.- с. 3-13
149. Рамбиди В.С., Березкин А.В. Физико-химические основы нанотехнологий .-М.: Физматлит, 2009.- 456 с.
150. Научные основы нанотехнологий и новые приборы (под ред. Р.Келсалла, Л.Хамли, М.Геогечана).- М.: Интеллект, 2011.- 527 с.
151. Чешенин Н.Г. Электронная микроскопия высокого разрешения в нанотехнологических исследованиях.- М.: изд. МГУ, 2005.- 148 с.
152. Гусев А.И. Наноматериалы. Наноструктуры. Нанотехнологии.- М.: Физматлит, 2005.- 368 с.
153. Третьяков Ю.Д. Проблемы развития нанотехнологий в России и за рубежом //Вестник РАН, № 1, т. 77, 2007.- с. 3-10
154. Губина Н.В., Морзунова И.Б. Проблемы современной нанотехнологии.- М.: Дрофа, 2010.- 270 с.
155. Ошмен В.Г. Полимерные композиционные материалы.- М.: Феникс, 2010.- 352 с.
156. Хаханина Т.И., Осипов Б.П., Суханов В.И., Сухарев С.Л. Тенденция развития нанотехнологий в современной текстильной индустрии //Материалы научно-практ. конф.- М.: 2004.- с. 67-74
157. Gleiter H //Riso Nat. Lab. (Symposium on Metallurgy and Materials Science.-1981.-p. 15-21
158. Андриевский А.М., Белов А.Е. Эра «умного» текстиля наступила и в России //Текст. пром-сть, 2003, № 3.- с. 51-53
159. Андриевский А.М. Колорирование текстиля: «умный» (Smart) и «глупый» (Dumb) текстиль в формировании индустрии моды //Текст. химия, 2004, № 2.- с. 17-19
160. Андриевский А.М. Сигнальная одежда «Люмоденим»: новая джинсовая ткань, свтящаяся в темноте //Рынок легкой пром-сти, 2005, № 43.- с. 36,37
161. Венгерский А. «Цемесс» меняет цвет //Рынок легкой пром-сти, 2003, № 3,4.- с. 40,41
162. Патент РФ 2549330: Маркировочный элемент /Мальгунова Н.А., Киселев А.М., Сафьянников Н.М. и др. //Заявл. 21.03.14; опубл. 27.04.15, бюлл. № 12
163. Патент РФ 2338021: Металлизированный материал «Нанотекс» /Р.М.Левшова, Е.М.Горынина, Б.Л.Горберг и др. //Заявл. 28.12.2006; опубл. 10.11.2008

164. Патент РФ 2051245: Плазмобработанный текстильный материал /Б.Л.Горберг, В.М.Спицин и др. //Заявл. 22.04.2011; опубл. 03.08.2012, бюлл. № 7

165. Горберг Б.Л., Иванов А.А., Мамонтов О.В., Стегнин В.А., Титов В.А. Модификация текстильного материала нанесением нанопокровий методом магнетронного ионно-плазменного распыления //Российский химический журнал им. ЛД.И.Менделеева, 2011, т. 55, № 3.- с. 7-13

166. Белова И.Ю., Веселов В.В., Горберг Б.Л. Разработка и исследование экранирующих свойств пакета материалов в изделиях специального назначения //Технология текст. пром-сти (сер.: Известия вузов), 2011, № 1.- с. 96-100

167. Энциклопедия низкотемпературной плазмы (под ред. Ю.А.Лебедева, Н.А.Платэ, В.Е.Фортова).-М.: Янус-К, 2006. – 538 с

168. Полак Л.С. Кинетика и термодинамика химических реакций в низкотемпературной плазме.-М.: Наука, 1965

169. Блиничева И.Б., Мельников Б.Н., Максимов А.И. Применение низкотемпературной плазмы.-М.: Обзор ЦНИИТЭИлегпром, 1985.- 30 с.

170. Абдуллин И.Ш. и др. Высокочастотная плазменная обработка капиллярно-пористых структур в динамическом вакууме: теория, практика, применение.-Казань, 2004.- 428 с.

171. Садова С.Ф., Журавлева С.М. Перспективы обработки шерстяных тканей низкотемпературной плазмой //Директор (Легпромбытиздат), 2000, № 8.- с. 10,11

172. Кричевский Г.Е. Нанотехнологии в производстве «умных» текстильных материалов и изделий из них //Текст. химия, 2004, № 3.- с. 33-38

173. Жуковский В.А. Научное обоснование и разработка технологии волокнистых хирургических материалов со специальными свойствами //Автореф. дисс..... докт. техн. наук, СПб, СПГУТД, 2013.- 32 с. 310.

174. Жуковский В.А. Полимерные эндопротезы для герниопластики (монография).- СПб, Эскулап, 2011.-98 с.

175. Жуковский В.А. Полимерные эндопротезы для герниопластики: получение, свойства и возможности совершенствования //Вестник хирургии им. Грекова, 2011, т.170, № 2.- с. 82-87

176. Олтаржевская Н.Д. Теоретические основы и технологии получения текстильных материалов с заданными свойствами //Дисс..... докт. техн. наук, СПб, СПГУТД, 1994.- 457 с.

177. Ротфельд М.В. Разработка технологии создания салфеток с текстильным материалом пролонгированного лечебного действия //Автореф. Дисс. канд. техн. наук., СПб, СПГУТД, 1996.- 16 с.

178. Коровина М.А. Разработка технологии получения лечебного текстильного материала для хирургии и онкологии //Автореф. дисс..... докт. техн. наук.-М.: РЗИТЛП, 2000. -32 с.

179. Фомина Е.В. Технология получения лечебных текстильных материалов для физиотерапии //Автореф. дисс..... канд. техн. наук.-М.: МГУДТ, 2014.- 20 с.

180. Кричевский Г.Е. Наношетиная лапка //Химия и жизнь, 2009, № 10.- с. 26-28
181. Cristopher T., Dobson M //Nature, v. 426, N 18(25), 2003
182. Дебабов В.Г., Богут В.Г. Природные волокна для будущего //Природа, 1999, № 2.- с. 36-46
183. Киселев А.М., Дашенко Н.В. Нанотекстиль: принципы получения, свойства и области применения //Технология текст. пром-сти (сер.: Известия вузов), 2007, № 2.- с. 51-57
184. Дашенко Н.В., Киселев А.М. //Технология легкой пром-сти (сер.: Известия вузов), 2008, № 2.- с. 64-66
185. Киселев А.М., Дашенко Н.В., Демидов А.В., Шим В.В. Оценка эффективности механического диспергирования наноразмерных интерференционных пигментов //Вестник СПГУТД, 2018, сер. 1, № 2.- с. 48-51

СОДЕРЖАНИЕ

№		стр
	ПРЕДИСЛОВИЕ	3
	ВВЕДЕНИЕ	5
	ГЛАВА I. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ТЕКСТИЛЬНЫХ ВОЛОКНАХ	6
1.1	Основные свойства волокнообразующих полимеров	7
1.2	Строение и свойства гидрофильных волокон	9
1.3	Строение и свойства гидрофобных текстильных волокон	17
1.4	Физические свойства текстильных волокон	21
	ГЛАВА II. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ПОДГОТОВКИ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ К КРАШЕНИЮ И ПЕЧАТАНИЮ	26
2.1	Влияние отделочной среды на структуру текстильных волокон	26
2.2	Действие температуры на текстильные волокна	31
2.3	Состав природных волокон и свойства сопутствующих веществ	34
2.4	Физико-химические основы процессов подготовки целлюлозных материалов	40
2.5	Механизмы и процессы удаления примесей и сопутствующих веществ	44
2.6	Физико-химические превращения структуры целлюлозных волокон в процессе подготовки хлопчатобумажных материалов	50
2.7	Современные технологии подготовки текстильных материалов из целлюлозных волокон и их смесей	63
2.8	Физико-химические основы процессов подготовки текстильных материалов из белковых и химических волокон	75
	ГЛАВА 3 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА КРАШЕНИЯ ТЕКСТИЛЬНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ	88
3.1	Общие представления о процессе крашения	88
3.2	Свойства красителей и их роль в процессе крашения	92
3.3	Кинетика процесса крашения и диффузия красителей в растворе	98
3.4	Диффузия красителя в волокнистый субстрат (внутренняя диффузия). Расчет значений коэффициента диффузии	101
3.5	Термодинамика процесса крашения	111
3.6	Теоретические основы крашения волокнистых материалов прямыми красителями	126
3.7	Теоретические основы крашения волокнистых материалов активными красителями	130
3.8	Теоретические основы крашения целлюлозных волокнистых материалов кубовыми красителями	136

3.9	Теоретические основы крашения дисперсными, катионными и кислотными красителями	142
3.10	Основы процессов интенсификации крашения волокнистых материалов	148
3.11	Характеристика химической технологии изготовления национальных абровых тканей «Хан-атлас» и возможности их прочного окрашивания	170
ГЛАВА IV. ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ПЕЧАТАНИЯ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ		176
4.1	Общие представления о процессе текстильной печати	176
4.2	Структурно-механические и реологические свойства печатных красок	178
4.3	Печатно-технические показатели красок и методы их определения...	180
4.4	Состояние и перспективы развития технологий текстильной печати.	187
ГЛАВА V. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНОЙ ОТДЕЛКИ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ		201
5.1	Заключительная отделка тканей из целлюлозных волокон	201
5.2	Теория и практика придания специальных свойств текстильным волокнистым материалам	218
5.2.1	Придание волокнистым материалам водоотталкивающих свойств ...	220
5.2.2	Сущность и технология противозагрязняемой отделки волокнистых материалов	226
5.2.3	Огнезащитная отделка текстильных материалов	230
5.2.4	Основы биоцидной и противогнилостной отделки текстильных материалов	235
5.2.5	Гидрофилизация гидрофобных волокнистых материалов.....	239
5.2.6	Теория и технология антистатической отделки волокнистых материалов	245
5.2.7	Заключительная отделка шерстяных материалов	247
5.2.8	Заключительная отделка материалов из натурального шелка..	255
5.2.9	Заключительная отделка смесовых текстильных материалов..	249
ГЛАВА VI. НАНОСИСТЕМЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ В ИНДУСТРИИ ТЕКСТИЛЯ		262
6.1	Общие понятия о наносистемах и нанотехнологиях	262
6.2	Анализ современного состояния и перспектив применения нанотехнологий для модификации и повышении качества текстильных материалов и изделий	274
ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА		294
СОДЕРЖАНИЕ		307