

## Новые экологичные интенсификаторы процессов колорирования текстильных материалов

**Захаренков Сергей Александрович** - аспирант и ассистент преподавателя на кафедре химической технологии и дизайна текстиля Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. (г. Санкт-Петербург)

**Кудрявцева Екатерина Викторовна** - студентка кафедры химической технологии и дизайна текстиля Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. (г. Санкт-Петербург)

**Аннотация:** В статье рассматриваются основные аспекты влияния окислительно-восстановительных систем (редокс-систем) на интенсификацию процессов колорирования различных текстильных материалов.

**Ключевые слова:** Редокс-система, крашение, интенсификация, волокно, краситель.

В связи с введением в Европе единой системы стандартов «Эко-текс 100» особенную актуальность приобретает создание экологически чистых текстильных материалов с использованием экологически безопасных технологий. Отечественной промышленности необходимы такие технологии, которые позволят выпускать текстиль соответствующий требованиям передовых мировых стандартов качества с минимальными на то издержками.

Технология крашения текстильных материалов развивается по двум, но не единственным, основным направлениям: совершенствование существующих технологических процессов и создание принципиально новых схем крашения, обеспечивающих экономию материальных ресурсов (воды, электроэнергии, химических материалов и т.п.) и рациональное использование сырья.

Способы колористических отделок различных тканей с использованием

интенсификаторов, предоставляют возможность для получения прочных и интенсивных окрасок при расходовании меньшего количества красителя и энергоресурсов, в отдельных случаях, исключается стадия закрепления окрасок, снижается температура и время крашения.

Многими авторами изучено влияние окислительно-восстановительных систем на процессы крашения текстильных материалов различными классами красителей на нескольких типах волокон. Применение редокс-систем предполагается для обеспечения более полного использования красителей и получения требуемых показателей качества окрашенных текстильных материалов, для чего необходимо создать условия, с одной стороны, для набухания волокна и наиболее легкой диффузии красителя вглубь полимера, а с другой - для исключения возможной ассоциации красителя. Эти условия и могут обеспечить в процессе крашения, содержащиеся в красильной ванне интенсификаторы.

Карелина С.Л. и др. (Karelina, S.L., Sepantsova, N.P., Geller, B.E. & Ivanova, E.P., Technol. Text. Ind. USSR, 5 (1971) 75) наблюдали, что устойчивость к мокрым обработкам некоторых кислотных и основных красителей на шерсти увеличилась после обработки окрашенных образцов в редокс-системе, включающей надсернистый калий и пиросернистый калий. В спектральных исследованиях ИК-методом влияния перекиси водорода и надсернистого калия при крашении основными красителями, Ерещенко А.Г. и др. (Ereshchenko, A. G., Sepantsova, N. P. & Geller, B. E., Technol. Text. Ind. USSR, 4 (1971) 103) предложили, что краситель ковалентно связан с метиленовой группой атома азота нейлона, и Бхаттачари С.Д. (Bhattachary, S.D., Colourage, 36(8) 19 (1989) 19) заключил, что красители фиксируются по группе метилена, прилегающей с углеродистым атомом нитрила также и в акриловых волокнах. Шенаи В.А. и др. (Shenai, V.A. & Saraf, N.F., Int. Dyer Text. Printer, 163 (1980) 269 и Shenai, V.A. & Shah, H.C., Colourage, 28(17) (1981) 7) в исследовании окрашивания шерсти, шелка и нейлона 6 кислотными красителями, а также окрашивания хлопка и вискозы прямыми красителями, предположили, что окислительно-восстановительные системы (ОВС) могли вызвать ковалентное фиксирование красителей, вызвать сополимеризацию определенных мономеров к волокну или присоединить протон аминогруппы белкового волокна, образующего катионы для кислотных красителей (Shenai, V.A. & Chavada, B.P., Text. Dyer & Printer, 23(20) (1990) 31). Ибрагим Н.А. и др. (Ibrahim, N.A., Haggag, K. & Hebeish, A., Angew. Makromol. Chem., 131 (1985) 15; Ibrahim, N.A., Haggag, K. & Hebeish, A., Angew. Makromol. Chem., 132 (1985) 53; Ibrahim, N.A., Aggour, Sh. Sh. & Hebeish, A., Am. Dyest. Rep., 75(4) (1986) 13; Ibrahim, N.A. & Haggag, K., Dyes and Pigments, 8 (1987) 327; Ibrahim, N.A. & Dawoud, M.A., Am. Dyest. Rep., 77(3) (1988) 35; Ibrahim, N.A. & Dawoud, M.A., Am. Dyest. Rep., 77(6) (1988) 35; Ibrahim, N.A. & Dawoud, M.A., Am. Dyest. Rep., 77(8) (1988) 56) предложили свободнорадикальный механизм, для объяснения влияния редокс-систем при крашении шерсти, нейлона 6 и смеси шерсть/акрил кислотными красителями, нейлона 6 дисперсными красителями, также хлопка, вискозы, шерсти и

нейлона 6 прямыми красителями. Топивала К. (Topiwala, K., MSc thesis, University of Leeds, 1988) наблюдал, что различные окислители и восстановители, улучшают устойчивость к мокрой обработке и интенсивность окраски нескольких дисперсных красителей на примере волокон полиэстера и нейлона 6-6. В исследовании низкотемпературного окрашивания шелка кислотными красителями в присутствии перекиси водорода и глюкозы Луо Д. (Luo, J., J. Soc. Dyers Col., 107 (1991) 117) также отмечает ковалентное закрепление красителя на волокне, происходящее во время окрашивания. Также анализ существующих способов низкотемпературного крашения шерсти выявил недостатки этих способов, затрудняющие их применение на практике. Способы физической активации процесса крашения требуют сложного аппаратного оформления, дополнительных денежных и энергетических затрат, а это в свою очередь влечет за собой усложнение технологической цепочки и увеличение стоимости готовой продукции.

Однако такие предыдущие исследования влияния систем радикальных инициаторов на окрашивающем поведении различных классов красителей на нескольких типах волокон ясно продемонстрировали, что точный механизм окрашивания в присутствии инициаторов и усложнен и неясен (Burkinshaw, S.M. & Jiann Guang Lu, Dyes and Pigments, 21 (1993) 185-203).

Нами предложены и теоретически обоснованы редокс-системы (ОВС) в качестве интенсификаторов процесса крашения шерстной ткани и шерстяной ровницы, лавсана (пряжа, ткань, трикотаж), капрона (пряжа, ткань), хлопка (ткань) и вискозы (ткань). Исследованы основные технологические закономерности процесса. Определены составы и концентрации редокс-системы в красильной ванне. Исследованы следующие системы: пероксид водорода – глюкоза; пероксид водорода – этиленгликоль; пероксид водорода – пропантриол 1,2,3; пероксид водорода – полиоксиметилен; пероксид водорода – гексаметилентетрамин; персульфат аммония – этиленгликоль; персульфат аммония – глицерин; персульфат аммония – глюкоза; персульфат аммония – тиомочевина, а также монокомпозиции перечисленных реагентов.

Изучена кинетика сорбции кислотных, активных, прямых и дисперсных красителей. Показано, что в присутствии редокс-системы скорость выщипывания красителя увеличивается в среднем в 1,5 – 2 раза (дисперсный краситель) и в 10 раз (кислотные красители), константа скорости выщипывания кислотных и активных красителей шерстяным волокном увеличивается также в 1,5-2 раза, по сравнению с традиционными способами крашения. Энергии активации кислотных и активных красителей в шерстяной субстрат снижаются в среднем в 1,3 раза, диффузия кислотных и активных красителей ускоряется в 1,3-1,7 раза по сравнению с традиционным высокотемпературным крашением. Это свидетельствует о более глубоком проникновении красителя в волокно

и высоких колористических характеристиках окраски в присутствии редокс-системы.

Установлено изменение морфологии поверхности вискозного волокна с помощью ИК-спектрометрии. Полученные данные показывают, что для образца, обработанного при 80 °С системой персульфат аммония - тиомочевина, убывание полосы отражения свидетельствует о повышении аморфной фазы. Аналогичные результаты были получены и для ферментативной обработки. К тому же, увеличение свободных ОН – , СО<sub>2</sub> – и альдегидных групп свидетельствуют об изменении поверхностной структуры ткани, возможно, даже происходит разрушение макромолекул вискозного волокна, чем и объясняется лучшая крашиваемость обработанных образцов, по сравнению с необработанными. Также с помощью ИК-спектрометрии сравнивалось воздействие ферментативных обработок и обработки материала ОВС. Полученные данные указывают на то, что ферментативная обработка приводит к наибольшему повреждению поверхности материала, самое небольшое влияние на структуру волокна оказывает предварительная обработка с ОВС.

Также при проведении сравнительных обработок ферментными препаратами шерстяного волокна сделано предположение о модификации поверхности, связанное с частичным разрушением гидрофобного чешуйчатого слоя (эпикутикулы) волокна, что приводит к увеличению диффузионной проницаемости и сорбционной способности волокна при взаимодействии с кислотными и активными красителями.

Предложен механизм интенсифицирующего действия ОВС на процесс крашения шерстяного материала, заключающийся в повышении активности красителя, изменении свойств поверхности и проницаемости волокна. Установлено изменение поверхностной морфологии волокна, связанное с частичным разрушением гидрофобного чешуйчатого слоя (эпикутикулы) волокна, снижение свойлачиваемости, что приводит к увеличению диффузионной проницаемости и сорбционной способности волокна при взаимодействии с красителем. Увеличение реакционной способности волокна подтверждено увеличением количества свободных амино- и карбоксильных групп, приводящее к повышению сорбции красителей волокном.

Установлено изменение электрокинетического потенциала шерстяного волокна, который снижается, уменьшая отрицательную величину поверхностного заряда. Очевидно, что в присутствии ОВС красители при переходе из жидкой в твердую фазу легче преодолевают двойной электрический слой, что сказывается на повышении их сорбции волокном.

Спектрофотометрическими исследованиями с использованием микроспектрофотометра марки МСФУ и спектрофотометра «Gretag Macbeth» определены спектральные и колористические характеристики всех окрашенных образцов. Цветовые характеристики исследованных образцов свидетельствуют о том, что использование ОВС, в рекомендуемых пропорциях, при крашении не изменяет оттенок получаемых окрасок, что важно при крашении текстильных материалов в заданный цветовой тон. Показатели  $\Delta E$  (%), характеризующие ровноту окраски, свидетельствуют о более равномерном окрашивании в присутствии редокс-систем. Спектры поглощения окрашенных волокнистых материалов свидетельствуют о повышении интенсивности окраски при крашении с интенсификаторами при пониженной температуре, а отсутствие бато- и гипсохромных сдвигов максимумов на спектральных кривых свидетельствуют о сохранении хромофорной системы красителей. Так система персульфат аммония тиомочевина позволяет уменьшить время крашения полиэфирного волокна до 30 минут и это уже при 100 °С, что сопровождается увеличением колористического эффекта и без нарушения цветовых характеристик. Для шерстяных материалов температура крашения кислотными красителями может быть снижена до 70 °С при сокращении времени крашения до 30 минут, при этом общее время на выпуск партии материала на производстве сокращается с 210 минут до 90 минут (в сравнении с технологической проводкой ОАО «Невская мануфактура»). Применение данной редокс-системы позволяет интенсифицировать крашение полиэфирного волокна по непрерывному способу, сокращая время пропитки ткани рабочим раствором, снижая продолжительность термофиксации красителя, также увеличивая интенсивность окраски при сохранении колористических характеристик.

Использование окислительно-восстановительных систем позволяет получать более насыщенные, интенсивные, равномерные и прочные окраски (повышение прочности окраски к физико-химическим воздействиям наблюдается для всех исследованных систем краситель-волокно) при крашении вязкой ткани прямым красителем, по сравнению с традиционным крашением. Наиболее эффективной оказалась предварительная (перед крашением) обработка текстильного материала системой персульфат аммония - тиомочевина.

Исследовано введение комплексонов в систему, которое повышает интенсивность и прочность окраски. Это может служить подтверждением имеющихся в литературных источниках сведений об образовании между прямым красителем и целлюлозным волокном ковалентной связи в условиях использования окислительно-восстановительных систем.

Установлено увеличение стандартного термодинамического сродства кислотных и активных красителей к волокну в присутствии ОВС. Исследовано состояние красителей в водных растворах содержащих ОВС. На спектрах поглощения водных растворов кислотных и активных красителей в присутствии ОВС наблюдается гиперхромный эффект при отсутствии бато- и гипсохромных сдвигов максимумов поглощения в сторону длинных или коротких длин волн, что подтверждает неизменность хромофорной системы красителей. Наличие гиперхромного эффекта связано с тем, что интенсификаторы способствуют образованию вокруг молекул красителей сольватных оболочек, препятствуя агрегации и, как следствие, увеличивая диффузионную подвижность красителей.

Исследована кинетика гидролиза связи «активный краситель - шерстяное волокно». Константы скорости гидролиза связи снижаются в среднем в 1,5 раза в присутствии ОВС по сравнению с образцами, окрашенными при температуре кипения, что свидетельствует о появлении дополнительных связей между красителем и волокном и объясняет повышение интенсивности и прочности получаемых окрасок к физико-химическим воздействиям.

С помощью химических методов (метод Гарриса и Смита), термогравиметрического, дифференциально-термического анализа и физико-механических испытаний на приборе «Instron 1122», установлено снижение растворимости волокна, уменьшение потери массы, сохранение прочности на разрыв шерстяных материалов, окрашенных кислотными и активными красителями с применением ОВС при пониженной температуре по сравнению с крашением при температуре кипения без интенсификаторов.

Разработаны технологические режимы и рецептуры низкотемпературного крашения шерстяного волокна кислотными и активными красителями, которые апробированы в промышленных условиях ОАО «Невская мануфактура». Применение ОВС способствовало выпуску продукции более высокого качества, равномерно и интенсивно окрашенной, снижало энергопотребление, продолжительности процессов и расход красителей. Этим подтверждается экономическая эффективность использования редокс-систем.

#### *Список литературы:*

1. Петрова О.В., Буринская А.А., Жукова Н.А. Интенсификация процесса крашения

шерсти активными красителями с использованием окислительно-восстановительных систем / Технология текстильной промышленности, 2002, №6, стр. 57 – 59.

2. Петрова О.В. Изменение структуры шерстяного волокна при крашении в окислительно–восстановительной среде / Журнал прикладной химии, 2005, №4, стр. 616 – 618.

{social}