

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет
промышленных технологий и дизайна»

На правах рукописи

Серова Нина Евгеньевна

**РАЗРАБОТКА ИНТЕНСИФИЦИРОВАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ
КРАШЕНИЯ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ СМЕСИ
ПОЛИЭФИРНЫХ И ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН**

**Специальность 2.6.16. – Технология производства изделий текстильной
и легкой промышленности**

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

**Научный руководитель: доктор технических наук,
доцент Михайловская Анна Павловна**

Санкт-Петербург – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5
ГЛАВА 1 ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОЦЕССОВ КРАШЕНИЯ ХЛОПКОЛАВСАНОВЫХ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И СПОСОБОВ ИХ ИНТЕНСИФИКАЦИИ	11
1.1 Структура и оказывающие влияние на крашиваемость свойства волокнистых материалов на основе целлюлозы и ПЭТФ.....	11
1.1.1 Структура и свойства ПЭ волокон	11
1.1.2 Строение и свойства хлопковых волокон и материалов	18
1.1.3 Характеристика процессов колорирования хлопколавсановых текстильных материалов.....	23
1.1.4 Характеристика активных красителей и их использования для крашения целлюлозосодержащих текстильных материалов	34
1.1.5 Краткий обзор методов интенсификации процессов колорирования текстильных волокнистых материалов	43
1.1.6 Свойства ЧАС как ТВВ.....	50
ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО ГЛАВЕ 1 И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ.....	56
ГЛАВА 2 ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ И МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ	58
2.1 Характеристика объектов исследований.....	58
2.1.1 Текстильные материалы.....	58
2.1.2 Красители.....	59
2.1.3 Интенсификаторы.....	60
2.2 Режимы обработки и крашения текстильных материалов.....	62
2.2.1 Подготовка хлопкового волокна и хлопчатобумажного материала к крашению.....	62
2.2.2 Очистка дисперсных красителей.....	62
2.2.3 Периодическое крашение ПЭ материала дисперсными красителями....	62
2.2.4 Крашение хлопчатобумажных материалов активными красителями	63

2.2.5 Крашение смесовой хлопкополиэфирной ткани	64
2.3 Методы экспериментальных исследований.....	65
2.3.1 Размеры дисперсных частиц.....	65
2.3.2 Концентрация дисперсного красителя на ПЭ волокне.....	65
2.3.3 Сорбция активных красителей хлопковым волокном.....	66
2.3.4 Расчет термодинамических параметров процесса сорбции красителей волокнистым субстратом.....	66
2.3.5 Фотографирование поперечных срезов волокна	67
2.3.6 Определение колористических (цветовых) показателей окрасок	67
2.3.7 Определение прочностных показателей окрасок	68
2.3.8 Определение физико-механических показателей образцов текстильных материалов.....	68
2.3.9 Обработка результатов измерений	68
ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КРАШЕНИЯ ПОЛИЭФИРНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ХЛОПКОЛАВСАНОВОЙ ТКАНИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ.....	
3.1 Выбор красителей для окрашивания ПЭ волокнистой составляющей хлопколавсановой ткани.....	70
Вывод к разделу 3.1.....	78
3.2 Выбор интенсифицирующих агентов для крашения ПЭ волокна.....	79
Выводы к разделу 3.2.....	87
3.3 Состояние дисперсных красителей в водных растворах ЧАС.....	88
Выводы к разделу 3.3.....	91
3.4 Термодинамические и кинетические параметры процесса интенсифицированного крашения ПЭ волокна дисперсными красителями. Разработка технологического режима крашения	92
Выводы к разделу 3.4.....	102
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 3	103

ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КРАШЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ ВОЛОКНИСТОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ХЛОПКОЛАВСАНОВОЙ ТКАНИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ	105
4.1 Выбор класса красителя для окрашивания целлюлозной составляющей хлопколавсановой ткани	105
Выводы к разделу 4.1	109
4.2 Оценка интенсифицирующего эффекта ЧАС при крашении целлюлозных волокон активными красителями	110
Выводы к разделу 4.3	120
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 4	121
ГЛАВА 5 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕЖИМА КРАШЕНИЯ ХЛОПКОЛАВСАНОВОЙ ТКАНИ	123
5.1 Выбор технологии и оценка качества крашения хлопколавсановой ткани	123
5.2 Рекомендации оборудование для разработанной технологии крашения	128
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 5	134
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	135
ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ.....	137
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	138
Приложение А. Акты производственных испытаний	152

Введение

Современное состояние текстильной и легкой промышленности России требует проведения научно-технологических исследований, направленных на расширение ассортимента и повышение качества художественно-колористического оформления текстильных изделий. Применение нового поколения красителей и текстильно-вспомогательных веществ в инновационных технологиях колорирования и отделки текстиля позволит повысить конкурентоспособность отечественной продукции, обеспечить ее соответствие требованиям современных стандартов безопасности и качества.

В настоящее время существует тенденция к расширению производства текстильных материалов из смеси натуральных и синтетических волокон и, в первую очередь, из целлюлозных и ПЭ волокнистых компонентов, выпуск которых составляет 55-60 % от общего объема производимых смесовых тканей. Проблема колорирования указанных материалов состоит в том, что по физической структуре и химическому строению эти волокна являются антиподами, и такая полярность свойств обуславливает необходимость поиска новых подходов к их качественному окрашиванию. Перспективным решением данной проблемы является применение в процессе крашения интенсификаторов на основе низкотоксичных ЧАС, обладающих высокой эффективностью действия по отношению к обеим волокнистым составляющим смесовой ткани. Разработка и реализация интенсифицированной технологии крашения хлопкополиэфирных тканей позволит повысить качество их колористического оформления, улучшить показатели ресурсосбережения и экологической безопасности красильно-отделочного производства текстильных предприятий.

Разработке вопросов теории и практики интенсификации процессов крашения и печатания текстильных материалов посвящены исследования российских и зарубежных ученых и специалистов. В трудах ведущих российских научных школ под руководством Б. Н. Мельникова, А. А. Хархарова, Г. Е. Кричевского, А. П. Морыганова, В. В. Сафонова, Г. С. Сарибекова, С. Ф.

Садовой, А. М. Киселева, В. С. Побединского рассмотрены базовые теоретические положения процессов физической и химической интенсификации колорирования и разработаны эффективные технологии крашения и печатания гидрофильных и гидрофобных текстильных материалов с применением водных, маловодных, органических, эмульсионных, жидкоаммиачных, пенных сред и среды сверхкритического диоксида углерода. В работах В. Н. Забашты, определен ряд эффективных интенсификаторов крашения ПЭ материалов при температурах, не превышающих 100 °С, а возможности снижения гидролиза активных красителей с повышением степени ковалентной фиксации при крашении целлюлозосодержащих материалов представлены в публикациях Г. Е. Кричевского, И. Я. Калонтарова, Л. А. Ковжина.

В данной диссертационной работе в качестве интенсификаторов крашения исследуются низкотоксичные и экологически безопасные ЧАС. На кафедре химических технологий имени проф. А. А. Хархарова исследование их интенсифицирующего действия в различных химических технологиях (и не только в текстильной отрасли) началось в 2009 г.. Однако большинство исследований и рекомендаций относится к интенсификации крашения текстильных материалов из индивидуальных волокон (полипропиленовых, полиамидных и др.), и до настоящего времени не решена задача интенсифицированного и качественного окрашивания смесовых тканей, решение которой особенно актуально для предприятий бытового обслуживания (химчисток), где требуется перекрашивать смесовые текстильные материалы из одной ванны. Нахождение эффективного интенсификатора, позволяющего решить данную проблему, внесет вклад в развитие теории и практики интенсификации колорирования текстильных волокнистых материалов.

Цель диссертационного исследования состоит в разработке интенсифицированной однованной технологии крашения тканей из смеси ПЭ и целлюлозных волокон с применением ЧАС, обеспечивающей повышение качества колорирования, улучшение показателей ресурсосбережения и экологической безопасности производства.

Для достижения поставленной цели при выполнении диссертационной работы решались следующие **задачи**:

- выбор классов красителей и поиск эффективного низкотоксичного интенсификатора процесса крашения хлопколавсановых тканей на основе анализа научно-технической информации в области колорирования целлюлозных и ПЭ волокон и материалов;

- установление основных факторов, которые определяют интенсифицирующее действие ЧАС при крашении ПЭ волокнистой составляющей дисперсными красителями с определением параметров красильного процесса и выбором эффективной технологии колорирования;

- определение особенностей крашения целлюлозного волокнистого компонента активными красителями в присутствии галогенидов тетраалкиламмония разного строения с целью повышения степени ковалентной фиксации красителя и формирования окрасок с улучшенными колористическими и прочностными показателями;

- на основании полученных результатов разработка технологии интенсифицированного крашения хлопколавсановых тканей с выбором наиболее эффективного способа колорирования и необходимого оборудования при его практической реализации.

Научная новизна результатов диссертационного исследования состоит в следующем:

- выявлены факторы (химическая структура интенсификатора, очередность введения компонентов красильной ванны, технологические параметры процесса), определяющие интенсифицирующее действие ЧАС при крашении хлопкополиэфирной ткани смесью дисперсных и активных красителей;

- установлено, что присутствие в красильной ванне и на волокне хлорида ХБДМЦА или БТМЦА приводит одновременно к повышению химического сродства дисперсных красителей к ПЭ волокну и снижению их диффузии в свободный объем волокнообразующего полимера;

- доказана возможность снижения гидролиза активных красителей с повышением степени их ковалентной фиксации в процессах крашения материалов из хлопкового волокна за счет применения галогенидов тетраалкиламмония;

Теоретическая значимость результатов диссертационной работы заключается в изучении межмолекулярных взаимодействий между ЧАС и дисперсными красителями, определении термодинамических параметров и кинетических закономерностей в процессе крашения ПЭ и хлопковых волокнистых материалов с применением галогенидов тетраалкиламмония, определении химического строения ЧАС, которые проявляют свойства интенсификаторов крашения ПЭ и хлопковых волокон и материалов на их основе. Полученные результаты можно рассматривать как вклад в общую теорию интенсификации крашения текстильных материалов.

Разработанная технология крашения при ее реализации на текстильно-отделочных предприятиях характеризуется **практическими преимуществами**, которые выражаются в снижении температуры и продолжительности красильного процесса, применении низкотоксичных химических интенсификаторов, увеличении степени полезного использования красителей, обеспечении высокого качества окрасок с улучшением показателей ресурсосбережения и экологической безопасности производства. Указанные преимущества подтверждены результатами производственных испытаний созданной технологии на ОАО «Вологодский текстиль» и Санкт-Петербургском объединении бытового обслуживания «Лотос».

Методология и методы исследований. Для решения проблемы окрашивания хлопколавсановой ткани из одной красильной ванны, содержащей интенсификатор и смесь дисперсного и активного красителей, на первом этапе была определена структура галогенида аммония, которая определяет интенсифицирующее действие ЧАС по отношению и к полиэфирному и к хлопковому волокну. Для этого методами спектроскопии и фотоколориметрии исследована сорбция ЧАС и красителей в присутствии ЧАС волокнистыми

субстратами, определены основные термодинамические параметры крашения (сродство и коэффициент диффузии), оценено повышение степени ковалентной фиксации активных красителей на целлюлозе. Далее по колористическим (интенсивность, равномерность, координаты цвета) и прочностным (устойчивость к стирке, трению, «поту», химчистке) показателям окрасок, измеренных по действующим ГОСТам, определены основные технологические параметры процесса крашения: концентрация интенсификатора, температура, продолжительность, очередность введения компонентов в красильную ванну. При разработке технологического режима ориентировались на имеющееся оборудование российских красильно-отделочных предприятий и химчисток, а каждую полученную закономерность влияния интенсификатора на крашение полиэфирного, хлопкового волокна и ткани из их смеси проверяли на красителях разной химической структуры, разных видах текстильного материала и разных способах колорирования (периодический, полунепрерывный, непрерывный).

Положения, выдвигаемые для публичной защиты. Автор защищает:

- интенсифицирующее действие ЧАС определенной структуры при крашении ПЭ, целлюлозных и волокон тканей из их смеси;
- влияние ЧАС на сорбцию, термодинамическое сродство, коэффициент диффузии дисперсных красителей при крашении ПЭ волокна и степень ковалентной фиксации, выбираемость из красильной ванны, гидролиз активных красителей при крашении хлопкового волокна;
- ресурсосберегающую интенсифицированную технологию крашения смесовых текстильных материалов, безопасную для человека и окружающей среды.

Достоверность научных положений, выводов и рекомендаций обеспечена подтверждением эффективности действия рекомендуемых интенсификаторов в процессах крашения различных текстильных материалов (волокно, пряжа, ткань, трикотаж) с применением красителей разного химического строения, применением современного поверенного оборудования, ста-

тистической наработкой экспериментальных данных и их согласованностью с теоретическими положениями крашения текстильных материалов.

Благодарность

Автор выражает искреннюю благодарность профессору, доктору технических наук Киселёву Александру Михайловичу за неоценимую поддержку и помощь на всех этапах работы над диссертацией, за ценные советы и замечания, которые позволили выявить слабые стороны и усилить теоретическую и практическую значимость работы.

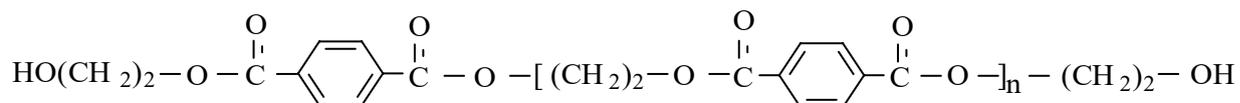
ГЛАВА 1 ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОЦЕССОВ КРАШЕНИЯ ХЛОПКОЛАНСАНОВЫХ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И СПОСОБОВ ИХ ИНТЕНСИФИКАЦИИ

1.1 Структура и оказывающие влияние на крашиваемость свойства волокнистых материалов на основе целлюлозы и ПЭТФ

Обоснованный подход к улучшению качества крашения хлопкополиэфирных материалов возможен при условии учета специфики строения и свойств всех элементов системы «волокно-краситель-интенсификатор». Знание этих особенностей позволяет правильно выбрать как сами указанные элементы, так и параметры технологического процесса крашения смесового текстильного материала.

1.1.1 Структура и свойства ПЭ волокон

Свойства ПЭ волокон (гидрофобность, плохая крашиваемость, неспособность взаимодействовать с красителями за счет образования прочных химических связей) обусловлены химическим строением волокнообразующего полимера (ПЭТФ) которое может быть представлено в виде:



В частности, большое влияние на свойства данного полимера оказывает жесткость молекулярной цепи, связанная с наличием в макромолекуле симметричных *n*-фениленовых групп, а также полярностью присутствующих в ней сложноэфирных групп [1].

Макромолекулы ПЭТФ имеют линейную структуру с регулярным расположением сложноэфирных групп. Такое строение макромолекул определяется высокой молекулярной симметрией исходных мономеров (терефталевой кислоты и этиленгликоля). Плоскостная конфигурация макромолекул обусловлена энергетическими причинами и, в частности, наличием энергетического барьера, зависящего от угла вращения и препятствующего свободному

вращению атомов и групп атомов. Потенциальная энергия молекул минимальна при *транс*-конформации, когда заместители максимально удалены друг от друга. Расположение, когда каждый последующий атом принимает «заторможенную» конформацию относительно предыдущего, соответствует полностью выпрямленной конформации. Волокно, полученное из такого полимера, обладает способностью к быстрой кристаллизации. Структура ПЭ волокна включает как кристаллические, так и аморфные области. Аморфные области имеют плотность на 9–10 % ниже, чем кристаллические. Величина коэффициента упаковки для ПЭТФ составляет 0,693, что выше, чем у большинства известных полимеров и служит одной из причин затрудненного прокрашивания ПЭ волокон [2-3].

Между аморфными областями и кристаллическими нет чёткой границы, вместо этого наблюдается плавный переход через зоны со средней степенью упорядоченности (переходные области). Степень кристалличности лавсанового волокна составляет 40-65 %, для высокоориентированного полимера – 55-75 %. Кристаллическая структура волокна влияет не только на его термоустойчивость, но и на прочность к механическим воздействиям. Особенности деструкции полимера и его взаимодействие с низкомолекулярными соединениями, включая красители, также зависят от кристаллической структуры. Известно, что аморфные участки ПЭ волокна содержат области с ближним порядком расположения молекулярных цепей. Энергия межмолекулярного взаимодействия в аморфных областях на 20 % ниже, чем в кристаллитах. В кристаллическую фазу входят только звенья с *транс*-конформацией, а в аморфной – могут присутствовать *транс*- и *гош*-изомеры [4, 5].

Чередование областей с различной электронной плотностью свидетельствует о наличии в ПЭТФ кристаллических и аморфных зон, однако это не является основанием для создания однозначной модели его структуры. Существует несколько моделей структуры данного полимера, которые представлены на *рис. 1.1* [6]. Надмолекулярная структура ПЭТФ состоит из микрофибрилл диаметром 20-30 нм. Эти наименьшие элементы взаимодействуют между со-

бой на всём расстоянии кристаллических ламелей за счет сил Ван-дер-Ваальса и образуют более крупные агрегаты макромолекул цепи слоистого строения. В результате образуются фибриллы и «пачки» размером более 100 нм.

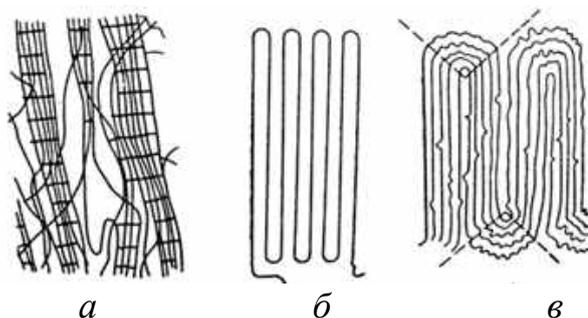


Рисунок 1.1 – Типы предполагаемых структур ПЭТФ:

a – бахромчатые фибриллы; *б* – складчатые ламели; *в* – меандровая структура

Таким образом, анализ структуры лавсанового волокна свидетельствует о его высокой кристалличности, низкой сорбционной способности и гидрофобности, что сильно затрудняет процессы колорирования материалов на его основе.

Еще одним важным фактором, определяющим результаты процесса крашения, является подвижность макромолекул ПЭТФ, в том числе при изменении параметров температурного воздействия. Для атомов и их групп, входящих в состав элементарного звена, возможны различные виды колебаний и вращений друг относительно друга. Следствием таких поворотов является возможность существенного нарушения межцепного порядка или формы макромолекул с их трансформацией в складчатую (флексуральную) структуру, отдельные звенья которой дополнительно соединены вторичными связями. Поворот вокруг связи $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]$ гликольного остатка предполагает нахождение двух ротационных *гош*- и *транс*- изомеров, которые различаются взаимным местоположением атомов водорода (рис. 1.2) [7].

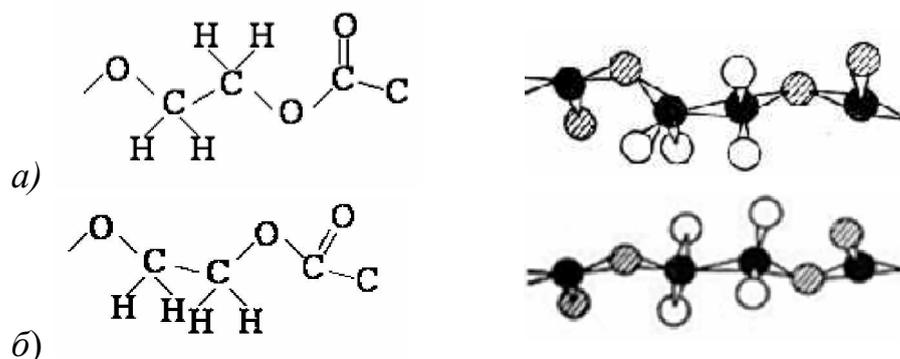


Рисунок 1.2 – Схема расположения атомов в ротационных изомерах ПЭТФ: *а* - *транс*-конформация; *б* – *гауч*-конформация

Впервые на существование таких изомеров было указано на основании анализа полос поглощения ИК-спектров. Установлено, что элементарное звено ПЭТФ в *транс*-конформации имеет длину 1,075 нм и характеризуется вытянутой формой. Разность энергий между *гауч*- и *транс*-конформациями около 9,79 кДж/моль. Это говорит о большой гибкости макромолекул ПЭТФ в различных аморфных зонах, и, следовательно, возникает возможность для проникновения дисперсного красителя в ПЭ волокно во время крашения.

ПЭ волокно с учетом структурных особенностей волокнообразующего полимера в зависимости от температуры может находиться в стеклообразном, высокоэластичном и вязкотекучем состоянии. Анализ изменения диэлектрических потерь и модуля упругости при нагревании ПЭТФ от -180 до +150 °С позволяет оценить подвижность кинетических единиц макромолекулярной цепи (рис. 1.3).

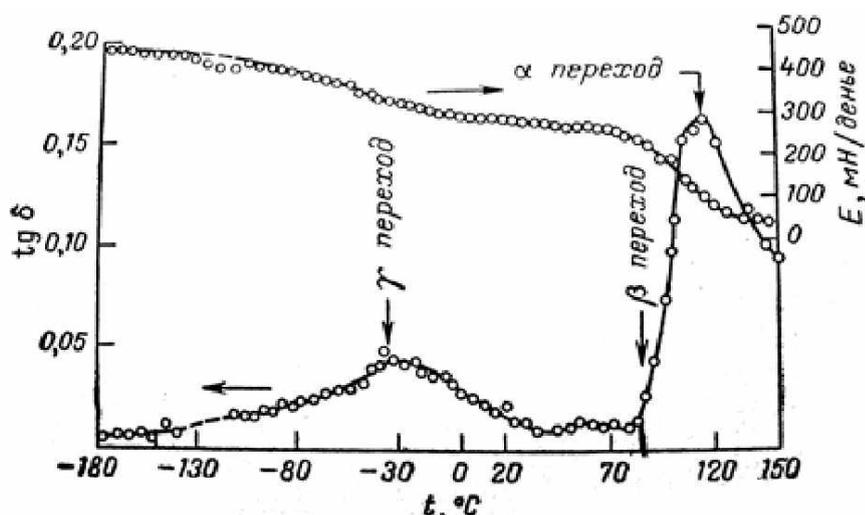


Рисунок 1.3 – Изменение диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) и модуля упругости (E) ПЭТФ в процессе нагревания

Установлено, что ПЭ волокно испытывает наибольшие изменения в двух температурных областях: при $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (γ -переход) и при $80\text{-}110\text{ }^{\circ}\text{C}$ (β -переход), который сопровождается резким уменьшением значений модуля упругости, вследствие усиления вращения метиленовых групп гликольного остатка в совокупности с ароматическими ядрами. γ -Переход, напротив, характеризуется прекращением вращения указанных групп и элементов структуры с трансформацией в эластическое состояние без фазового превращения (процесс расстекловывания). В интервале температур $123\text{-}180\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдается экзотермическая кристаллизация полимера, а при дальнейшем повышении температуры до $220\text{-}226\text{ }^{\circ}\text{C}$ фиксируется второй экзотермический процесс, который завершается при $260\text{-}265\text{ }^{\circ}\text{C}$ и сопровождается плавлением полимера с разрушением кристаллической структуры. При медленном охлаждении ПЭТФ из расплава в области температур $210\text{-}220\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдается экзотермический эффект, относящийся к процессу кристаллизации полимера [8].

В области температур ниже температуры стеклования ПЭТФ начинается упорядочение структуры и образуются крупные надмолекулярные образования, внутри которых макромолекулярные цепи сближаются, а в межструктурных зонах происходит разрыхление полимера. Температура стеклования ПЭТФ зависит от молекулярной массы, степени кристалличности и ориентации макромолекул. В *табл. 1.1* представлены значения температуры стеклования, образцов ПЭТФ, которые показывают, полимер с высокой молекулярной массой характеризуется более широким диапазоном T_c .

Таблица 1.1– Зависимость температуры стеклования (T_c) от молярной массы (M) ПЭТФ

M , г/моль	11500	16000	22000	29000
T_c , $^{\circ}\text{C}$	65-96	59-95	51-95	51-95

При температуре стеклования меняются такие показатели лавсанового волокна, как коэффициент расширения, удельная теплопроводность, теплоемкость, модуль упругости, электризуемость и многие др. свойства [9]. При температуре выше температуры стеклования, в результате разрушения поперечных межмолекулярных связей и повышения гибкости цепей с подвижно-

стью их звеньев, создаётся эффективный свободный объём, который обеспечивает возможность диффузии красителя во внутреннюю часть волокна.

Процесс кристаллизации ПЭТФ начинается при 85 °С, достигая максимальной скорости при 180-190 °С. С увеличением молекулярной массы полимера его склонность к кристаллизации снижается с одновременным уменьшением скорости роста сферолитов.

Большая температура плавления ПЭТФ обусловлена наличием в нём ароматических соединений, которые ограничивают количество возможных вращательных конформаций [7].

Низкая гигроскопичность лавсановых волокон затрудняет импрегнирование ПЭ материалов красильным раствором и получение окрасок необходимой интенсивности, потому что такие волокна плохо впитывают воду и другие жидкости. Вода, предположительно, поглощается только концевыми участками ПЭТФ. Из-за низкого водопоглощения ПЭ волокна обладают высокой электризуемостью как в процессе производства, так и при использовании готовых изделий. Кроме того, к недостаткам ПЭ продуктов относятся их повышенная восприимчивость к загрязнениям, жёсткая структура и стеклянный блеск [8].

Плохое снижение T_c лавсановых волокон при их увлажнении является причиной затрудненного крашения материалов на их основе из водных ванн. Поэтому процессы крашения строятся на базе высокотемпературных технологий или за счет применения различных методов интенсификации, позволяющих проводить эти процессы при температуре не выше 100 °С.

Так как объектом данного диссертационного исследования является смесовая ткань из ПЭ и целлюлозных волокон, разработка технологии крашения должна быть ориентирована на подбор универсальных интенсификаторов. Под универсальность интенсификатора следует понимать его действие в условиях низкотемпературного крашения (не выше 100 °С) по отношению каждого волокнистого компонента и материала в целом с использованием двух классов красителей (дисперсных и активных).

Далее целесообразно рассмотреть еще некоторые свойства ПЭ волокон и материалов, которые определяют эксплуатационные, потребительские и специальные свойства изделий на их основе.

Рассмотренная выше структура ПЭ волокон обеспечивает им хорошие упругоэластические и прочностные показатели, высокую хемостойкость и низкую гигроскопичность, а также максимальную формоустойчивость изделий.

ПЭ волокно — один из самых востребованных видов синтетических волокон [10-13]. Оно характеризуется высокими показателями физико-механических свойств, которые сохраняются в мокром состоянии [14]. Одним из важных преимуществ лавсановых нитей является их высокая стойкость к деформации растяжения.

Лавсановое волокно имеет более высокое сопротивление к изгибу по сравнению с шерстью, поэтому ткани и изделия с ним характеризуются повышенной жёсткостью грифа. Низкая прочность ПЭ волокна в поперечном направлении объясняется его анизотропной структурой, но это не делает его хрупким, и при деформации волокна или пряжи поперечные напряжения преобразуются в усилие растяжения, предотвращая их концентрацию.

К достоинствам материалов из ПЭ волокна, которые делают их одним из самых распространенных в изготовлении интерьерных тканей, относятся устойчивость к воздействию солнечных лучей и действию микроорганизмов, (бактерий, грибов и вредителей, таких как личинки моли, жуки и термиты).

Лавсановое волокно обладает высокой устойчивостью к действию кислот и окислителей. Однако, концентрированные минеральные кислоты (например, серная и азотная) и щелочи могут вызвать их гидролитическую деструкцию по эфирным группам. Еще больший эффект на ПЭ волокно оказывает концентрированный раствор аммиака, который, разрушает волокно без растворения. Волокна на основе ПЭТФ обладают рядом уникальных свойств, таких как устойчивость к действию различных растворителей, включая фенолы, крезолы, ацетон, четырёххлористый углерод и три- и перхлорэтилен, которые используются в химчистке.

Таким образом, свойства ПЭ волокон в составе хлопколавсановых текстильных материалов позволяют сообщить им комплекс улучшенных потребительских качеств, повысить износостойкость, устойчивость к внешним физико-химическим воздействиям и действию микроорганизмов.

Из-а высокой кристалличности и гидрофобности ПЭТФ возникают трудности при крашении ПЭ волокна, поэтому ученые разрабатывают технологии крашения с различными способами интенсификации, например, с помощью ультразвука [15], сверхкритического диоксида углерода [16], с помощью комплексообразующих соединений [17] и органических веществ [5, 18]. Окрашивание ПЭ волокнистой составляющей в смесовой хлопкополиэфирной ткани возможно только дисперсными красителями и с учетом присутствия хлопкового волокна при температуре, не превышающей 100 °С. В этой ситуации разработка технологии крашения должна быть ориентирована на исследование действия эффективных интенсификаторов, обеспечивающих качественное крашение и целлюлозного волокна и волокна из ПЭТФ.

1.1.2 Строение и свойства хлопковых волокон и материалов

Качество смесовых текстильных материалов определяется интеграцией и, в ряде случаев, синергизмом свойств его волокнистых компонентов. После ознакомления с особенностями строения и свойств ПЭ волокон целесообразно рассмотреть аналогичную информацию для хлопковой (целлюлозной) составляющей хлопколавсанового материала.

Элементарное хлопковое волокно представляет из себя капиллярную трубочку, состоящую из целлюлозы и покрытую снаружи тончайшей оболочкой первичной стенки (*рис. 1.4*).

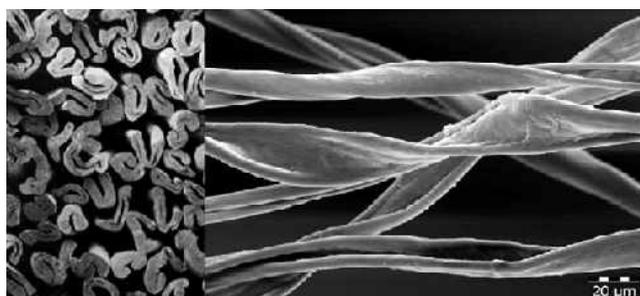
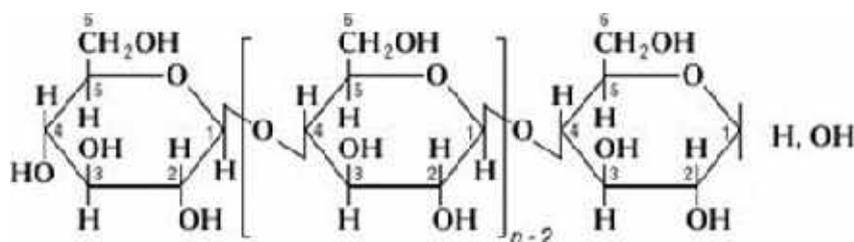


Рисунок 1.4 – Микрофотография хлопкового волокна

Средняя длина волокон хлопка разных сортов составляет от 22 до 50 мм, а их поперечник — от 18 до 25 мкм. Прочность волокон при разрыве варьируется от 0,5 до 10,0 сН, а их удлинение — от 4 до 13 % [19].

Целлюлоза составляет 88-96 % массы зрелого хлопкового волокна, причем ее содержание растет со степенью зрелости растения. От степени зрелости хлопка зависят показатели разрывной нагрузки и удлинения волокна, ровнота и внешний вид готовых тканей, а также способность к переработке хлопка в текстильной промышленности [20, 21].

Макромолекулы целлюлозы представляют собой линейные неразветвленные цепи, построенные из большого числа остатков *D*-глюкопиранозы (ангидридноглюкозные звенья), соединенных между собой 1,4- β -глюкозидными связями:



Основываясь на результатах многочисленных исследований фибриллярной структуры целлюлозы следует отметить, что макромолекула целлюлозы представляет собой цепь глюкопираноз, среднее поперечное сечение цепи составляет 32,8 Å. Четыре макромолекулы формируют элементарную фибриллу (протофибриллу) с средним диаметром 30-40 Å [20]. А 100-150 макромолекул составляют кристаллитное образование (пучок) шириной 50-100 Å с послойной мономолекулярной структурой с возможным изменением расстояния между слоями. Сформированные пучки частично ориентированы и содержат 70-80 % кристаллических и 20-30 % аморфных зон. Более грубые составляющие (фибриллы) могут иметь размеры до 0,5 нм. Эластичные фибриллы за счет гидроксильных групп связаны между собой водородными связями, которые носят нерегулярный характер и зависят от расположения фибрилл относительно друг друга. Помимо водородных связей, фиб-

риллы хлопкового волокна связаны силами Ван-дер-Ваальса и химическими полуацетальными связями.

Сложная фибриллярная структура натуральных целлюлозных волокон, в которой чередуются кристаллические, аморфные и переходные области, приводит к образованию системы тонких субмикроскопических капилляров и развитой внутренней поверхности. Это обстоятельство делает возможным лёгкое проникновение красителей и вспомогательных веществ в структуру волокна с высокой реакционной способностью.

Таким образом, в отличие от ПЭ волокна, хлопок, имея развитую сеть пор, может рассматриваться как волокнистый сорбент, активно воспринимающий и удерживающий красители и другие химические реагенты. Это свойство целлюлозы используется для модификации волокон растительного происхождения с помощью различных реагентов неорганической и органической природы, например комплексообразующими препаратами [23].

В процессах крашения хлопка особое значение имеет различие в составе концевых и срединных глюкозидных остатков макромолекул целлюлозы. Считается, что один из концевых пиранозных циклов содержит альдегидную группу, а другой нет. Т.е. один крайний остаток имеет три гидроксильные группы, а другой — четыре. Основные химические свойства целлюлозы основаны на глюкозидных связях и наличии трёх гидроксильных групп в каждом пирановом кольце. Образование ковалентной связи между хромофором активного красителя и целлюлозой происходит за счет гидроксильных групп полимера и активной группы (ХТ или ВС) красителя.

Деструкция макромолекулы целлюлозы может происходить при кислотном гидролизе, термоокислении и механическом воздействии, при этом образуются производные карбоновых кислот (эфир, соли и др.). К этому же типу реакций относится и взаимодействие целлюлозного волокна с активными красителями.

Термостойкость целлюлозы весьма ограничена и определяется длительностью теплового воздействия. Установлено, что нагревание целлюлоз-

ного волокна в течение нескольких часов при температуре выше 130 °С приводит к образованию гуминовых веществ и частичному обугливанию волокнистого материала. Однако целлюлозное волокно выдерживает кратковременный нагрев: несколько минут, 100-150 °С. Если все-таки необходимо в процессе обработки целлюлозного волокна использовать длительный нагрев, как это обычно требуется при крашении текстильных материалов, то для сохранения молекулярной структуры полимера температура должна быть не выше 100 °С. При этом стоит учитывать, что ухудшается набухание целлюлозы в воде и водных растворах, что негативно сказывается и на крашиваемости волокна. Поэтому для крашения текстильных материалов из целлюлозы (хлопковый, льняных) применяют либо периодические способы крашения при температуре ниже 100 °С, либо непрерывные способы с кратковременной термофиксацией. Применяемые сегодня технологические режимы крашения хлопчатобумажных материалов активными красителями предусматривают закрепление красителя в среде насыщенного водяного пара при 102-110 °С в течение 10-30 мин или горячим воздухом при 140-170 °С – 10-20 с. Данные условия не вызывают термическую деструкцию целлюлозы и не ухудшают крашиваемость волокна [21].

Целлюлоза – это гидрофильный полимер из-за наличия большого количества гидроксильных групп в макромолекуле. При этом целлюлоза не растворяется в воде. Причина – сильное межмолекулярное взаимодействие за счет водородных связей. С одной стороны, такое ограниченное набухание целлюлозных волокон в водных растворах способствует сорбции красителей. С другой стороны, наличие большого числа водородных связей между макромолекулами затрудняет внутреннюю диффузию красителя в свободный объем волокнообразующего полимера. Поэтому разработка интенсифицированной технологии крашения хлопкового волокна водным раствором активного красителя периодическим способом должна базироваться на использовании интенсификаторов, которые способствуют разрыву межмолекулярных

водородных связей целлюлозы, и тем самым увеличивать сорбцию активного красителя и его взаимодействие с гидроксильными группами полимера.

Надо нерастворимость целлюлозы не только в воде, но и в большинстве органических растворителей (углеводороды, спирты, кетоны, эфиры, хлорированные углеводороды, галогенированные аминсоединения и др.).

Целлюлозные молекулы имеют гликозидные связи, которые легко разрушаются под воздействием минеральных кислот. Однако, щёлочи играют важную роль в процессе крашения хлопчатобумажных материалов активными красителями: ковалентная фиксация активных красителей на целлюлозном субстрате происходит в щелочной среде.

Важно, что при окрашивании хлопчатобумажной ткани активными красителями в щелочной среде (с использованием карбоната, бикарбоната или гидроксида натрия) уровень концентрации щелочных агентов обеспечивает формирование ковалентной связи красителя с волокном без изменения структуры или разрушения целлюлозы. В результате окрашивания волокно сохраняет свою прочность и ключевые характеристики, которые определяют качество и функциональность окрашенных изделий [24, 25].

Восстановители и окислители по-разному действуют на целлюлозу. Так, окислители вызывают деструкцию хлопка, а восстановители не оказывают существенного влияния на его свойства. Также целлюлоза подвержена разрушению под воздействием света.

Целлюлозные волокна могут подвергаться разрушению бактериями и плесневыми грибами при определённых условиях.

На результат крашения хлопчатобумажных материалов определенное влияние могут оказывать нецеллюлозные примеси хлопкового волокна (сопутствующие вещества), доля которых в зрелом волокне достигает 6 %. К ним относятся: азотистые (1,3 %), воскообразные (0,6 %), зольные и красящие вещества (1,2 %), органические кислоты (0,8 %), сахара (0,3 %). Большинство примесей удаляется перед производством готовых текстильных изделий.

В настоящее время наблюдается тенденция обновления одежных тканей путем замены хлопчатобумажных тканей на хлопколавсановые, окрашиваемые смесью дисперсных и кубовых или дисперсных и активных красителей. Ассортимент тканей плащевой группы будет расширяться, и обновляться за счет выпуска артикулов как чисто хлопчатобумажных, так и хлопколавсановых и хлопкосиблоновых.

Расширение ассортимента и повышение качества тканей мебельно-тиковой группы основано на совместном использовании хлопковых и ПЭ волокон, что позволяет резко повысить износостойкость обивочных тканей. Продолжаются работы по замене чисто хлопчатобумажных тканей технического назначения смесовыми материалами на основе хлопкового волокна.

Помимо улучшения физико-механических свойств этих тканей необходимо обеспечивать высокий уровень их художественно-колористического оформления с использованием инновационных технологий крашения и печати. Решение этой актуальной задачи осложняется тем, что как показано в разделах 1.1.1 и 1.1.2 строение и свойства ПЭ и хлопковых волокон отличаются кардинальным образом, в том числе по способности к окрашиванию. Поэтому необходимо создание такой универсальной технологии крашения, которая могла бы обеспечить качественный результат при окрашивании материала из смеси таких разных волокон.

В этой связи целесообразно рассмотреть особенности процессов колорирования хлопкополиэфирных материалов с использованием различных технологий и классов красителей.

1.1.3 Характеристика процессов колорирования хлопколавсановых текстильных материалов

Ассортимент текстильных материалов постоянно расширяется и, во многом, за счет использования смесей натуральных и синтетических волокон. Смешивание разных по химической природе волокон в производстве текстильных материалов позволяет не только совмещать положительные ка-

чества, но и компенсировать негативные свойства волокна. В результате улучшаются потребительские и эксплуатационные показатели готовых изделий. Например, ткани из смеси лавсановых и хлопковых волокон обладают благодаря ПЭ волокну высокой прочностью, стойкостью к смятию, устойчивостью к воздействию света и стабильностью формы. А целлюлозная составляющая обеспечивает изделию мягкость, гигроскопичность и комфорт.

Большая разница в свойствах волокнистых компонентов смесовой ткани обуславливает использование разных классов красителей. Для разных классов красителей используются разные технологические способы колорирования. И это является проблемой для крашения смесовой ткани. Остановимся подробнее на этой проблеме в отношении объекта диссертационного исследования - хлопколавановой ткани.

Хлопколавановые ткани с разным процентным содержанием лавсана (33, 50 и 67 %) отличаются своими свойствами из-за особенностей строения и свойств натуральных и синтетических волокон (табл. 1.2).

Таблица 1.2 – Характеристика хлопковых и ПЭ волокон

Волокно	Молекулярная масса, а.е.м.	Степень полимеризации	Функциональные группы	Число групп / число элементарных звеньев
Хлопковое	1-2 млн.	10-15 тыс.	$-\text{CH}_2\text{OH},$ $-\text{OH}$ $-\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{matrix}$ $-\text{C}=\text{C}-\text{C}-$ $\begin{matrix} & & \\ \text{OH} & \text{OH} & \text{O} \end{matrix}$ $-\text{COOH}$	1/1 3/1 По концу цепи 1 / 35 1 / 85-190
Лавсановое	15-20 тыс.	10-15 тыс.	$-\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{O} \end{matrix} -$ $-\text{COOH};$ $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Незначительное количество

Целлюлозное волокно содержит большое количество функциональных групп, придающих гидрофильность и способность к набуханию в воде, оно не термопластично, обладает развитой системой пор и внутренним свободным объемом доступным для молекул красителя с проявлением по отношению к

нему высокой сорбционной активности [26]. Целлюлозное волокно окрашивается красителями анионного типа, среди которых имеются водорастворимые (прямые, активные, кубозоли), красители с временной растворимостью в воде (кубовые, сернистые) и синтезируемые на волокне (азокрасители).

ПЭ волокно, в отличие от целлюлозного, содержит мало функциональных групп, термопластично, гидрофобно и почти не впитывает воду. Оно представляет собой плотно упакованный и труднодоступный для красителей полимерный материал с высокой степенью кристалличности.

Основным классом красящих веществ для волокнистых материалов из ПЭТФ являются дисперсные красители. Это органические соединения хромофорными системами на основе азобензола и антрахинона. Подробный анализ ассортимента дисперсных красителей на основе литературных данных приведен в разделе 3.1.

Несмотря на химическую природу хромофора, все дисперсные красители имеют следующие характеристики: относительно невысокая молекулярная масса, размер частиц $0.2-2 \cdot 10^{-6}$ м, отсутствие функциональных групп, придающих растворимость в воде. В процессе крашения молекулы дисперсных красителей из раствора (водной дисперсии) поглощаются гидрофобным волокном. Проникая вглубь волокнообразующего полимера, молекулы дисперсного красителя образуют твёрдые растворы в волокне. Межмолекулярные взаимодействия - силы Ван-дер-Ваальса и водородные связи.

Если окрашивать дисперсными красителями текстильные изделия из смеси хлопковых и лавсановых волокон, равномерные и интенсивные окраски светлых тонов можно получить только в случае материалов с массовой долей целлюлозы не более 20 %. С учетом того, что большинство смесовых материалов имеют соотношение «ПЭ-хлопок» равным 67:33 или 50:50, их качественное окрашивание дисперсным красителем проблематично. Тем не менее известны процессы окрашивания хлопкополиэфирных тканей дисперсными красителями с образованием меланжевого эффекта.

Обзор разработок технологий колорирования смесовых материалов их хлопковых и ПЭ волокон представлен в работах [27-29].

Одной из попыток однотонного окрашивания хлопкополиэфирных тканей дисперсными красителями является реализация непрерывного технологического процесса с применением специальных дисперсных красителей и высококипящих органических растворителей (препарат МПЭГ-500 и полиэтиленгликоль ПЭГ-400). На первом этапе осуществляют плюсование хлопкавсановой ткани раствором следующего состава, г/л: дисперсный краситель с маркировкой ЛХ – до 30; диспергатор НФ-1-2; альгинат натрия (6%-ный) – 40-60; препарат ПЭГ-400 (или МПЭГ-500) – 100-120; вода – остальное. После аппретирования проводят сначала сушку при 120 °С, а затем термообработку при 200 °С в течение 100-120 с. Промывают материал с использованием неионогенного ПАВ (1-2 г/л).

По аналогичному технологическому режиму могут быть использованы специальные дисперсные красители фирмы БАСФ (Германия) под названием «Целлестрены» совместно с препаратом Glicin CD.

Однако, крашение хлопкополиэфирных тканей индивидуальными дисперсными красителями не получило распространения, так как формируемые окраски по показателям интенсивности, равномерности и устойчивости, в большинстве случаев, не соответствовали требованиям к качеству готовых текстильных изделий [30, 31].

Для материалов из смеси различных волокон более широко используются способы крашения, основанные на применении смеси красителей, каждый из которых закрашивает свой волокнистый компонент. В случае хлопкополиэфирной ткани для синтетического компонента используются дисперсные красители, а для целлюлозного – активные, прямые, кубовые, кубозолевые, сернистые и азокрасители, синтезируемые на волокне [32]. При этом еще раз необходимо указать, что ПЭ и целлюлозные волокна, фактически являются антиподами (табл. 1.3).

Таблица 1.3 – Сравнительные свойства целлюлозных и ПЭ волокон

Волокно	Свойства			
	Набухание в воде	Термопластичность	Структура	Пористость
Хлопок	да	нет	рыхлая	высокая
Лавсан	нет	да	плотная	низкая

Для крашения целлюлозной составляющей, по низкотемпературной технологии, на производстве применяют активные и прямые красители, а для ПЭ – дисперсные.

Свойства активных и дисперсных красителей рассмотрены в других главах диссертационной работы. Прямые красители хорошо растворимы в воде, экономичны при технологическом применении. Они имеют широкую цветовую гамму, но образуют окраски невысокой яркости (особенно в зеленых тонах) и устойчивости к мокрым обработкам, что требует проведения дополнительной операции их закрепления [33-37].

Помимо красителей, для колорирования хлопкополиэфирных тканей могут применяться готовые смеси красителей, выпускаемые зарубежными фирмами (*табл. 1.4*), однако в настоящее время на российский рынок красителей и ТВВ они практически не поставляются.

Таблица 1.4 – Ассортимент смесей красителей для крашения хлопкополиэфирных тканей

Классы красителей	Название	Производитель
Дисперсные + активные	Дримароны	Sandoz (Швейцария)
	Процилены	ICI (Великобритания)
	Резакотоны	Bayer (Германия)
	Ремароны	Hoehst (Германия)
	Хенасилы	Польша
Дисперсные + кубовые	Коттестрены	BASF (Германия)
	Резитрены	Bayer (Германия)
	Терракотоны	Ciba (Швейцария)
	Полиэстрены А	Hoehst (Германия)
	Унитроны	Sumito Chemical (Япония)
Дисперсные + кубозоли	Териндозоли	BASF (Германия)

Из представленного в *табл. 1.4* ассортимента, видно, что для крашения ПЭ составляющей применяют только дисперсные красители, а для крашения хлопкового волокна – активные, кубовые и кубозоли, при этом наибо-

лее распространены смеси дисперсных и активных красителей. Это можно объяснить следующими фактами: 1) простота используемого оборудования, 2) широкая цветовая гамма, 3) экологичность [38]. Фирмой DuPont (США) разработаны специальные дисперсные красителя Дайблы, которые позволяют окрашивать и ПЭ и хлопковую составляющие, но ассортимент таких красителей очень ограничен, и их стоимость превышает смеси красителей.

Далее целесообразно рассмотреть базовые технологические способы крашения хлопкополиэфирных тканей с целью выбора конкретного процесса для построения интенсифицированной технологии колорирования (с ориентацией на применение смеси дисперсных и активных красителей).

Периодический способ крашения. При использовании смеси красителей достаточно трудно создать условия для их одновременной фиксации на разнородных волокнистых компонентах. Так, например, дисперсные красители на ПЭ волокне фиксируются в нейтральной или слабокислой среде, а активные или кубовые для закрепления на целлюлозном волокне требуют наличия щелочной среды. Такая ситуация приводит к необходимости реализации двухстадийного процесса. При этом различают двухваннные и однованнные варианты.

Двухванный двухстадийный процесс проводится в следующей последовательности:

- в первой ванне окрашивают ПЭ составляющую (лавсан) дисперсными красителями в присутствии интенсификаторов при температуре 120-130 °С в течение 45-60 мин при рН=4.5-5. Красильная ванна содержит дисперсный краситель (4-6 % от массы волокна), диспергатор, выравниватель (0,5-1 %), уксусную кислоту, интенсификатор (3-8 % от массы волокна в зависимости от температуры крашения). При крашении в темные тона для удаления дисперсного красителя с целлюлозного волокна ткань обрабатывается раствором, содержащим сульфит натрия (2 г/л) и гидроксид натрия (4,5 г/л);

- во второй ванне окрашивают хлопковую составляющую по режиму, соответствующему классу выбранного красителя.

Двухваннный двухстадийный способ крашения хлопкополиэфирной ткани на практике используется очень редко из-за их длительности и трудоемкости.

Однованный двухстадийный процесс (на примере крашения хлопколавсановой ткани смесью дисперсных и активных красителей). В данном случае красильный раствор содержит дисперсный и активный красители, диспергатор (0,5-2,0 г/л), смачиватель (0,5-1,0 г/л), лудигол (5,0 г/л) и уксусную кислоту (до pH=5-6.5). Крашение ведут с постепенным повышением температуры. Начинают при 60 °С (10 мин), затем ванну нагревают до 95 °С с максимальной скоростью нагрева, а далее нагревают до 130 °С медленно (1 °С в мин). Крашение продолжают в течение 40-60 мин при 130 °С. При этом окрашивается лавсановая составляющая. После этого ванну охлаждают до 80 °С и создают условия для крашения хлопковой составляющей, а именно в несколько приемов вводят карбонат натрия и хлорид натрия. Крашение продолжают в течение 40-60 мин при 80 °С. Окрашенную хлопколавсановую ткань тщательно промывают по режиму для активных красителей, отжимают и высушивают [39].

Другой вариант данного процесса предусматривает первоначальное крашение хлопковой составляющей активным красителем, а затем – ПЭ составляющей дисперсным красителем. В этом случае красильная ванна содержит активный и дисперсный красители, смачиватель (0,5 г/л), хлорид натрия (40-60 г/л), щелочной агент (фосфат или гидроксид натрия). Крашение начинают при 30-40 °С в течение 10-20 мин, затем медленно, в течение 50 мин, температуру повышают до 80 °С и продолжают крашение в течение 20-60 мин. После этого в красильный раствор вводится уксусная кислота (до pH=5-6.5) и крашение ПЭ компонента проводится по режиму, указанному выше.

Непрерывный способ крашения. Для крашения хлопкополиэфирной ткани с содержанием до 67 % лавсанового волокна, чаще используют термофиксационно-запарной способ. В соответствии с данной технологией на пер-

вой стадии окрашивают ПЭ составляющую с фиксацией дисперсного красителя горячим воздухом при температуре 200-210 °С в течение 60-90 с. Если для целлюлозной составляющей используется активный краситель, то его фиксация может осуществляться в тех же условиях.

Одностадийный процесс крашения реализуется следующим образом: смесовую ткань пропитывают при 20-25 °С раствором, содержащим активный и дисперсный краситель, бикарбонат натрия (до 15 г/л) или карбонат натрия (10 г/л), мочевины (25-50 г/л) и загуститель (манутекс РС 1 г/л). После отжима до 60-70 % ткань обрабатывают в термокамере при 200-220 °С в течение 60-90 с, далее промывают горячей и холодной водой, подвергают мыловке при температуре близкой к 100 °С и окончательно промывают.

Повышение качества окрасок можно обеспечить при выполнении следующих условий:

- в процессе плюсования необходимо обеспечить максимальную степень отжима ткани и равномерное распределение красителя по ее ширине;
- промежуточную сушку ткани перед термофиксацией следует проводить в зоне ИК-излучателей, расположенных непосредственно после плюсовки (без движения ткани про воздух). Остаточная влажность ткани после ИК сушки – 25-30 %. Из-за опасности миграции красителя сушку на первом этапе осуществляют при температуре не выше 100 °С. Для этого используют воздушную сушилку с равномерным двухсторонним обогревом ткани. В следующих секциях температуре сушки составляет 120-140 °С;
- для предотвращения миграции в плюсовочную ванну вводится анти-мигрант (1-2 г/л альгината натрия или его аналогов);
- следует избегать введения в плюсовочную ванну повышенных концентраций смачивателя, вследствие опасности пенообразования и миграции красителей в процессе промежуточной сушки;
- в качестве щелочного агента должен использоваться бикарбонат натрия, так как фиксация дисперсного красителя происходит в нейтральной или слабокислой среде [40].

Одновременное присутствие на ткани активных и дисперсных красителей и мочевины может вызвать деструкцию дисперсного красителя и привести к образованию продуктов их взаимодействия (через гидроксильные или аминогруппы) с загрязнением хлопковой составляющей дисперсным красителем.

Таким образом, однованный термофиксационный способ крашения не является универсальным, вследствие трудности подбора совместимых красителей и получения окрасок необходимой ровноты и интенсивности.

При непрерывной двухстадийной технологии крашения смесью (дисперсных и активных красителей) ткань пропитывается раствором, содержащим указанные красители, мочевины, смачиватель, антимигрант, отжимается до 60-70 %, высушивается и термофиксируется при 200-220 °С в течение 60-90 с. Далее ткань повторно пропитывается раствором (2-я стадия), включающим: гидроксид натрия (10 г/л для активных красителей с индексом Х и 50 % от массы красителя для красителей с индексом Т и без индекса), хлорид натрия (до 200 г/л), отжимается до 70-80 %, запаривается при 102-105 °С в течение 30-90 с и интенсивно промывается по режиму, принятому при крашении активными красителями [41].

Двухстадийный непрерывный способ крашения имеет преимущество перед одностадийным, вследствие повышенной интенсивности окрасок и отсутствия загрязнения целлюлозной составляющей дисперсным красителем.

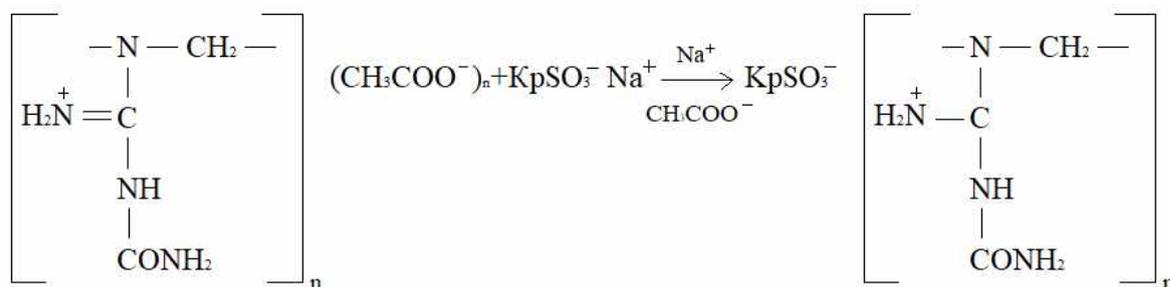
При наличии возможности неплохие результаты крашения могут быть достигнуты при применении готовых смесей красителей, указанных в *табл. 1.7*.

В ряде случаев, для водорастворимых активных красителей с пониженной степенью и прочностью фиксации на целлюлозном волокне предусмотрена операция закрепления окрасок путем обработки специальными катионными препаратами с образованием комплекса «анионный краситель-катионный закрепитель» с резким снижением растворимости красителя и повышением устойчивости окрасок к мокрым обработкам [42].

В настоящее время закрепители окрасок выпускаются двух типов: в виде продуктов конденсации дициандиамида с формальдегидом (не рекомен-

дуются к применению из-за высокой токсичности) и препаратов на основе модифицированных полиаминов.

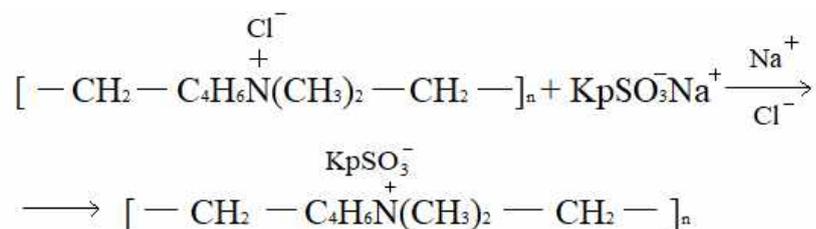
Продукты реакции дициандиамида с формальдегидом образуют предконденсат терморезистивной смолы, который становится растворимым благодаря образованию кислой соли:



Когда этот продукт наносится на окрашенный водорастворимым красителем материал, он реагирует с анионоактивными сульфогруппами красителя, снижая его растворимость, а при последующей сушке дополнительное повышение прочности окраски происходит за счет образования водонерастворимой пленки полимера на поверхности волокнистого субстрата. В качестве закрепителей данного типа хорошо известны продукты ДЦУ, ДЦМ, У-2 [43]. Некоторые из них, имеющие в структуре атомы меди, комплексно связанные с полимером, повышают устойчивость окрасок к свету и непогоде.

Недостатком рассмотренных закрепителей является поставка формальдегида на текстильный материал и повышение жесткости его грифа после обработки.

Препараты, созданные на основе модифицированных полиаминов, состоят из водорастворимых катионных соединений с линейно-циклической структурой, и имеют степень полимеризации от 100 до 500. В этом случае упрочнение окраски получается за счет солеобразования по схеме:



Обработка закрепителем становится более эффективной, когда сушка проводится при температуре не ниже 110-120 °С.

Закрепители данного типа лишены недостатков препаратов на основе терморезистивных смол, но их эффективность, в целом, ниже, поскольку пленка, образованная на поверхности волокон, способна растворяться в воде. Закрепители на основе модифицированных полиаминов выпускаются под торговыми марками БЗК-1, БЗК-2, БЗК-У, Олигазол, БФТ, Бикол, Бикол У.

Анализ технологических процессов крашения хлопкополиэфирных тканей показывает, что, как и следовало ожидать, их реализация связана с достаточно большими сложностями, основными из которых являются:

- 1) разные свойства волокон и красителей, принимающих участие в процессе крашения;
- 2) большая продолжительность красильного цикла (особенно для двухваннных и двухстадийных процессов);
- 3) высокая температура фиксации красителей, т. е. технологии энергозатратные;
- 4) низкая равномерность и интенсивность окраски;
- 5) необходимость удаления не закрепленных красителей;
- 6) деструкция волокон и красителей;
- 7) токсичность интенсификаторов крашения полиэфирной волокнистой составляющей;
- 8) загрязнение сточных вод, водоемов и атмосферы;
- 9) ограниченный ассортимент специальных смесовых красителей для хлопкополиэфирных материалов и их высокая стоимость;
- 10) в ряде случаев, необходимость проведения операции закрепления окрасок водорастворимыми красителями с использованием формальдегидсодержащих препаратов.

Наличие такого значительного количества сложностей при крашении хлопкополиэфирных тканей еще раз доказывает актуальность разработки универсальной технологии, основанной на применении безопасных модифи-

каторов-интенсификаторов, обеспечивающих в условиях ресурсосберегающего процесса формирование качественных окрасок на смешанном текстильном материале.

Таким образом, анализ научно-технической информации показал, что для создания технологии крашения смешанной ткани из ПЭ и хлопковых волокон целесообразно и перспективно использовать смесь активных и дисперсных красителей, а в качестве интенсификатора – низкотоксичные вещества универсального действия.

В связи с этим необходимо рассмотреть методы интенсификации крашения процессов и специфические свойства ЧАС, но предварительно, для лучшего понимания их интенсифицирующего действия и оценки возможности повышения степени полезного использования красителей, необходимо ознакомиться с условиями и особенностями, которые сопровождают крашение целлюлозных волокон активными красителями.

1.1.4 Характеристика активных красителей и их использования для крашения целлюлозосодержащих текстильных материалов

Активные красители являются важнейшим классом для колорирования текстильных материалов из целлюлозных волокон (25 % мирового рынка), благодаря способности к образованию ковалентных связей с субстратом, предопределяющей возможность формирования окрасок с высокими прочностными показателями [44-51].

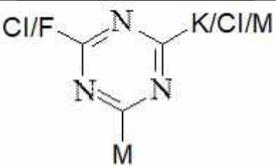
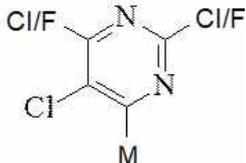
Данные красители относятся к группе водорастворимых. Они хорошо растворяются в воде даже при низких температурах благодаря небольшой молекулярной массе. Активные красители обязательно содержат в своей структуре группу, придающую растворимость в воде, (S); хромофорную систему (Kp); активную группу, благодаря которой протекает реакция с целлюлозой, (A):



Количество S-групп может быть несколько (до четырёх).

Часть молекулы, содержащая реакционноспособный атом углерода и группу, принимающую участие в образовании химической связи с волокном, называется активным центром красителя. В состав активного центра входят гетероциклические ароматические соединения, такие как триазины, пиримидины, хиноноксалины и пиридазоны. Структура хромофорной системы зависит от принадлежности красителя к определённым химическим группам: моноазо- и дисазосоединения, металлокомплексные азокрасители, фталоцианины, трифенооксазины и антрахиноны. Эти соединения определяют цвет, растворимость, сродство к волокну, диффузионную активность и устойчивость окраски. В молекулах активных красителей присутствуют мостиковые группы ($-\text{NH}-$, $=\text{N}-\text{CH}_3$, $-\text{NHCO}-$, $-\text{SO}_2\text{NH}_2$), связывающие хромофорную часть с активным центром. Есть много видов активных красителей, различающихся по своему химическому составу. (табл. 1.5).

Таблица 1.5 – Реакционноспособные центры некоторых активных красителей

Активная группа красителя		Производитель
$[-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{H}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}]$	Левификсы	Байер, Германия
$[-\text{NHCOCH}_2-\text{Cl}]$	Цибалены Дримарены	Циба, Швейцария Сандоз, Швейцария
$[-\text{NHCOCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}]$	Примазины	БАСФ, Германия
$[-\text{CH}_2\text{NHCO}-\underset{\text{Cl}}{\text{C}}=\text{CH}_2]$	Ланазины	Сандоз, Швейцария
$[-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}]$	Ремазоли Активные Т	Хехст, Германия Россия
$[-\text{CH}_2\text{CO}-\underset{\text{Br}}{\text{C}}=\text{CH}_2]$	Ланазоли	Циба, Швейцария
	Проционы М Цибакроны Активные Х	ICI, Англия Циба, Швейцария Россия
	Дримарены Реактофилы Левафиксы	Сандоз, Швейцария Taigi, Байер

Диффузионная способность красителя зависит от структуры молекулы, её взаимодействия с волокнообразующим полимером, условий процесса

(температурой, рН, концентрация и продолжительность), а также свойствами окрашиваемых волокон. Чем больше диффузионная способность, тем быстрее краситель достигает активных участков волокна и повышается вероятность химической реакции между ними.

Состояние красителя в растворе определяется степенью сольватации и ассоциации его молекул, которые влияют на его подвижность в фазе раствора и волокна, а также на величину сродства к волокнообразующему полимеру. Факторы, которые способствуют разрушению комплексов красителя в растворе (температура, диспергатор, щелочная среда), ускоряют перенос красителя в волокно. Напротив, образование комплексов с увеличением концентрации красителя и электролита замедляет внутреннюю диффузию молекул красящего вещества. Выявлено наличие связи между диффузионной способностью активного красителя и его сродством к целлюлозному волокну (сродство активного красителя к целлюлозе зависит от строения хромофорной системы и составляет 6,3-16,8 кДж/моль). Таким образом, способ крашения должен выбираться с учётом величины сродства активного красителя. При высоком сродстве активного красителя операция удаления незафиксированного красителя на волокне является энергоёмкой с использованием большого количества воды.

Реакционная способность красителя зависит от его строения и силы нуклеофильного центра, что в свою очередь определяет скорость реакции красителя с целлюлозой, т. е. как быстро активный краситель взаимодействует с функциональными группами волокна. С другой стороны, скорость реакции можно регулировать условиями реакции, т. е. технологическими параметрами процесса крашения (а именно температурой). В связи с этим, активные красители делятся на три основные группы: окрашивающие при низкой (25-30 °С) температуре (красители с индексом X), окрашивающие при температуре 40-60 °С (красители с индексом Т) и красители, окрашивающие при температуре 70-90 °С (красители без индекса). Реакционная способность ак-

тивных красителей падает от первой к третьей из указанных групп и определяется строением активной группы:

би(поли)функциональные > дихлортриазиновые > винилсульфоновые >
> монохлортриазиновые.

Следует иметь в виду, что:

- реакционная способность активных красителей варьируется в широких пределах как внутри одного класса, так и при переходе от одного типа красителя к другому, что усложняет их использование в сочетании друг с другом;

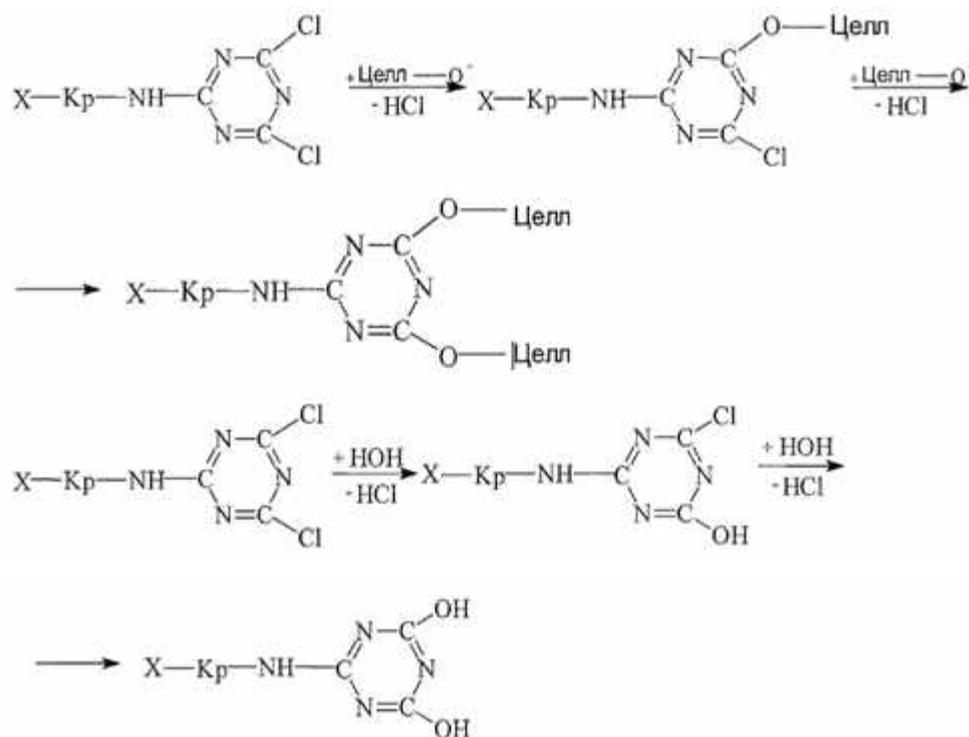
- сравнительная оценка реакционной способности активных красителей должна проходить в одинаковых условиях.

Высокой субстантивностью обладают фталоцианиновые, дисазокрасители и производные бромаминовой кислоты. Субстантивность активных красителей можно снизить технологическими параметрами: повышением температуры и pH красильной ванны, уменьшением модуля ванны, введением нейтрального электролита. Субстантивность различных типов активных красителей в зависимости от строения активной группы повышается в следующей последовательности:

трихлортриазиновые < винилсульфоновые < монохлортриазиновые < дихлортриазиновые < бифункциональные

Хорошая растворимость, ограниченная субстантивность и высокая диффузионная способность активных красителей обеспечивает глубокое прокрашивание целлюлозных волокон с формированием окрасок повышенной прочности. Важно отметить, что красильный процесс может быть реализован на стандартном оборудовании, не требующем дополнительной модификации или реконструкции.

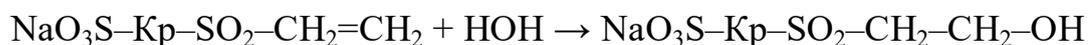
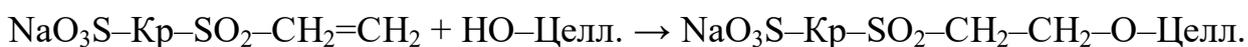
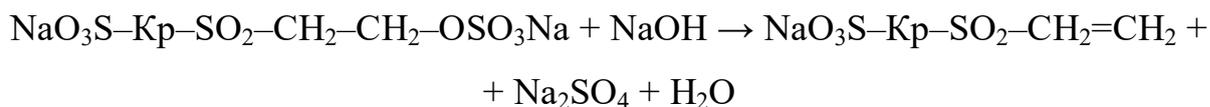
Пример взаимодействия активного красителя с функциональными группами целлюлозного волокна можно рассмотреть на дихлортриазиновых красителях в присутствии щелочного агента:



Щелочной агент ионизирует гидроксильные группы целлюлозы с образованием ионов [целл-О⁻], способных вступать в реакцию с красителем и нейтрализует выделяющуюся кислоту, ускоряя протекание реакции. В качестве щелочного агента наиболее часто используются бикарбонат, карбонат и гидроксид натрия.

Активные красители с винилсульфоновой, акриламидной и альдегидной структурой содержат реакционноспособные группы, такие как винилсульфоновая, акриламидная и альдегидная, которые обеспечивают прочную связь с волокном и устойчивость окраски к различным воздействиям.

На примере винилсульфонового красителя его взаимодействие с целлюлозным волокном по реакции нуклеофильного присоединения можно представить следующим образом:



В данном процессе кислота не выделяется, щелочь нужна для элиминирования сульфэфирной группы с ее переводом в активную винилсульфоновую форму, способную к реакции нуклеофильного присоединения.

Анализ данных реакций говорит о том, что, наряду с реакцией между красителем и волокном, протекает нежелательная реакция гидролиза красителя с его переводом в гидролизованную форму, не способную химически связываться с целлюлозой и фиксирующейся на волокне только слабыми связями физической природы.

Гидролиз активного красителя является основным недостатком применения, поскольку эффективность его использования снижается до 50-70%. При этом теряется дорогой краситель, снижается устойчивость окрасок, более сильно загрязняются сточные воды. Необходимость гидролиза активных красителей объясняется нуклеофильной природой молекул воды, которая усиливается в щелочной среде. Повышение реакционной способности красителя одновременно увеличивает его склонность к гидролизу [19]. Гомогенный процесс гидролиза красителя происходит быстрее, чем гетерогенная реакция красителя с волокном-полимером, однако на практике около 70-90 % активных красителей связываются с функциональными группами волокнообразующего полимера, а не с водой. Это разногласие можно объяснить, следуя из сравнения скоростей реакций красителя с ионизированными гидроксильными группами целлюлозы (R_u) и молекулами воды (R_e), в соответствии со следующими уравнениями

$$R_u = K_u [\text{Целл-O}^-] [\text{КрX}]_u \quad (1.1)$$

$$R_e = K_e [\text{OH}^-] [\text{КрX}]_в \quad (1.2)$$

где K_u и K_e – константы скоростей реакции красителя с целлюлозой и водой;
 $K_u/K_e = 1$;

$[\text{Целл-O}^-]$ – концентрация ионизированных гидроксильных групп в целлюлозном волокне;

$[\text{OH}^-]$ – концентрация ионов гидроксила в растворе;

$[\text{КрX}]_ц$; $[\text{КрX}]_в$ – концентрация активного красителя в волокне и в растворе.

Соотношение скоростей реакций можно представить в следующем виде:

$$R_u/R_g = K_u/K_g [\text{Целл-О}^-][\text{КрХ}]_{\text{ц}}/[\text{ОН}^-][\text{КрХ}]_{\text{в}} \quad (1.3)$$

Отношение $[\text{Целл-О}^-]/[\text{ОН}^-]$ в диапазоне $\text{pH}=7-13$ равно 30. Отношение $[\text{КрХ}]_{\text{ц}}/[\text{КрХ}]_{\text{в}}$ при $\text{MB}=20$ и 60%-ной сорбции красителя равно 136. После подставления этих значений в уравнение 1.3 получим: $R_u/R_g = 4080$.

Следовательно, активные красители взаимодействуют с целлюлозным волокном быстрее, чем с водой, благодаря высокой концентрации красителя внутри волокна, повышенной ионизации гидроксильных групп целлюлозы и стерическим затруднениям, предотвращающим гидролиз адсорбированного красителя. Эти факторы способствуют тому, что реакция взаимодействия активного красителя с образованием ковалентной связи с волокном протекает с селективностью 75–95 %, что приводит к получению окрасок, устойчивых во время эксплуатации. Установлено, скорость гидролиза активных красителей возрастает с повышением концентрации щелочного агента и температуры. Опираясь на фундаментальные положения физической и органической химии, показано, что скорость гидролиза хлортриазиновых активных красителей растет с увеличением концентрации красителя и достигает максимума при $\text{pH} = 10-11$. При увеличении pH константа скорости гидролиза активного красителя остается постоянной при разных концентрациях. Т. е., гидролиз активных красителей, связанный с концентрацией анион-гидроксидов, представляет собой реакцию первого порядка.

Стабильность активных красителей определяется уровнем pH , и этот показатель может варьироваться в зависимости от структуры активного центра. Высокореактивные дихлортриазиновые красители сохраняют устойчивость только в нейтральной буферной среде, тогда как другие виды активных красителей лучше выдерживают слабокислую среду [46].

Важна также оценка реакционной способности активных красителей, т. к. даже небольшие отклонения в параметрах технологических процессов крашения текстиля сильно отражаются на гидролизе и степени фиксации красителей данного класса. В настоящее время, работы, направленные на

снижение потерь активных красителей, проводятся в следующих направлениях:

- использование нового поколения би- и полифункциональных активных красителей со степенью ковалентной фиксации до 95-98 %;
- совершенствование составов и технологических режимов крашения текстильных материалов активными красителями;
- поиск новых ТВВ (интенсификаторов крашения, модификаторов целлюлозы, электролитов, закрепителей окрасок), которые повышают степень полезного использования активных красителей;

Чтобы повысить скорость реакции активных красителей с целлюлозным волокном и получить хорошие результаты, нужно увеличить нуклеофильные свойства гидроксильных групп целлюлозы и положительный заряд на углеродном атоме гетероциклической структуры хромофорной системы красителя. Этого добиваются, поддерживая оптимальные значения pH среды, которые обеспечивают максимальную ионизацию гидроксильных групп целлюлозы, и используя специальные катализаторы для ускорения взаимодействия в системе «активный краситель — целлюлозное волокно».

По нашему мнению, более перспективны предложения по использованию для ускорения взаимодействия красителей с волокном является применение третичных аминов. Они безопасные и доступные, ускоряют взаимодействие активных красителей с целлюлозным волокном, образуя ЧАС с гетероциклическими галоидсодержащими соединениями. Это повышает реакционную способность красителя и снижает температуру фиксации. Каталитический эффект усиливается при повышении основности амина и увеличении отрицательного заряда заместителей в триазиновом кольце структуры активного красителя.

В исследовании Б. Н. Мельникова рассматривалось воздействие предварительной обработки хлопчатобумажной ткани растворами аммониевых соединений на интенсивность окрашивания активными красителями. Доказана возможность повышения яркости окрасок с обеспечением их прочностных

показателей при снижении концентрации красителя и щелочного агента в плюсовочном растворе [39].

В данном разделе не рассматривается информация о технологических способах крашения активными красителями, однако, стоит отметить, что сегодня класс активных красителей является перспективным [52-53] и применяется для колорирования не только хлопковых материалов, но и других натуральных волокон [54-56].

Таким образом, для окрашивания целлюлозной составляющей в хлопкополиэфирных тканях рекомендуется использование активных красителей, имеющих широкую цветовую гамму и обеспечивающих получение прочных окрасок, благодаря ковалентной фиксации на целлюлозном волокне. При этом остается актуальной проблема поиска катализатора-интенсификатора, обладающего универсальностью действия и способного одновременно обеспечить повышение интенсивности и прочности окрасок полиэфирной составляющей дисперсными красителями и целлюлозной составляющей активными красителями с интегральным формированием качественной окраски на смешанной ткани. На основании анализа информации такими универсальными интенсификаторами могут служить ЧАС, проявляющими способность к улучшению качества колорирования текстильных материалов из натуральных и синтетических волокон.

В этой связи в следующем разделе 1 главы диссертации необходимо рассмотреть вопросы теории и практики интенсификации процессов колорирования текстильных материалов.

1.1.5 Краткий обзор методов интенсификации процессов колорирования текстильных волокнистых материалов

Колорирование текстильных материалов это гетерогенный химический процесс, протекающий фаз «волокнуобразующий полимер – красильный раствор». На первом этапе при погружении текстильного материала в красильную ванну, диффузия красителя из водного раствора в волокно – это самопроизвольный процесс.

Параметры термодинамического сродства и диффузии красителя являются основными при разработке интенсифицированных технологий крашения текстильных материалов.

Внутренняя диффузия красителя в объеме волокна является лимитирующей стадией красильного процесса.

Можно подчеркнуть основные способы интенсификации процесса крашения [57-60]:

- 1) увеличение температуры процесса до 180 °С и выше;
- 2) физическая и химическая модификация полимера;
- 3) низкомодульное крашение в среде органических растворителей и водно-органических эмульсий;
- 4) применение азеотропных систем, жидкого аммиака, высокодисперсных пен;
- 5) крашение в среде сверхкритического диоксида углерода;
- 6) воздействие электромагнитных и ультразвуковых волн, токов высокой и сверхвысокой частоты, магнитных полей и радиационных излучений, низкотемпературной плазмы;
- 7) применение химических интенсификаторов («переносчиков») при крашении из водной дисперсий красителя при 100 °С и ниже.

Из выше перечисленных методов для разработки низкотемпературной технологии крашения в водных средах на предприятиях бытового обслуживания подходят варианты (1) и (5). Поэтому другие варианты в данной диссертационной работе рассматривать нецелесообразно.

Для достижения цели исследования необходимо, ориентироваться на создание технологии крашения хлопкополиэфирных тканей с применением нетоксичных и экологически безопасных химических интенсификаторов, при температуре не более 95 °С.

Если проследить развитие данного метода интенсификации, то следует отметить, что активация процесса крашения невозможна без физико-химической модификации окрашиваемых волокон, поэтому химические вещества, ускоряющие процесс крашения можно называть модификаторами-интенсификаторами.

В качестве химических интенсификаторов рекомендованы многие полярные органические соединения различных классов. Метод крашения с использованием химических интенсификаторов известен с 1940 г., когда впервые была подана заявка на патент, содержащая 69 химических соединений для интенсификации окрашивания поливинилхлорида дисперсными красителями. Во второй половине прошлого столетия методы химической интенсификации красильных процессов получили широкое распространение, благодаря простоте технологии, широкому выбору оборудования, получению интенсивных и устойчивых окрасок при невысокой температуре, качественному крашению смесовых текстильных материалов. Однако, постепенно, выявленные недостатки интенсификаторов оказались настолько существенными, что в настоящее время они используются весьма ограниченно. К этим недостаткам относятся: высокая токсичность, неприятный запах, изменение оттенка и снижение светостойкости окрасок, образование пятен на окрашенном материале. Если проанализировать свойства интенсификаторов, представленных в *табл. 1.6*, то становится понятным причины ограничения их применения и несоответствия современным стандартам безопасности.

Таблица 1.6 – Классификация и примеры интенсификаторов

Класс	Соединения
Ароматические углеводороды	Алкилбифенилы, фенилциклогексан, дифенил, дифенилметан, алкилбензолы, нафталин, метилнафталин
Ароматические гидроксисоединения	Фурфурол, метилфурфурол, β -нафтол, 2-бензил-4-хлорфенол, моноклор- <i>o</i> -фенилфенол, β -октилфенол- <i>n</i> -фенилфенол-циклогексилфенол, <i>o</i> -фенилфенол, октилкрезол
Ароматические хлороуглеводороды	Хлорбензол, дихлорбензол, трихлорбензол, α -хлорнафталин
Ароматические эфиры	Эфиры крезотиновой кислоты, дифенилкарбонаты, алкоксинафтолы, 3-гидрокси-2-нафтойная кислота, алкилтерефталаты, бензилсалицилат, фенилсалицилат, алкилбензоаты
Ароматические кислоты	Бензойная, крезотиновая, салициловая, дихлорбензойная, антраниловая, толиидиновая
Ароматические кетоны	α -Нафтилметилкетон, фенилэтил- и фенилметилкетоны и их производные
Ароматические амины	Дифениламин
Алифатические соединения	Диметилформаид, три- и перхлорэтилены, эпихлоргидрин, этилен- и пропиленкарбонаты, метиловый, этиловый и бутиловый эфиры диметилкетон, моно-, ди- и триметилнитриды

Химические интенсификаторы оказывают влияние (пластифицируют) на структуру волокнообразующего полимера таким образом, что количество красителя на волокне повышается в 2-3 раза с глубоким проникновением в его структуру с повышением значений коэффициента диффузии в 4-7 раз. В последние годы поиску новых химических интенсификаторов крашения ПЭ волокна и его смеси с хлопковым волокном уделяют китайские ученые. Например, в патенте [61] описывается метод окрашивания ПЭ волокон с использованием композиции, содержащей муравьиную, лимонную, серную, (*DL*) яблочную кислоту и диацидные соединения. Массовое соотношение этих компонентов варьируется от 10:2 до 1:10 для муравьиной и лимонной кислот, от 1:2 до 10:10 для серной и *DL*-яблочной кислот и от 1:2 до 10:10 для диацидных соединений. Отношение смеси кислот к ацетату натрия составляет от 1:10 до 10:1. При использовании этой смеси модификаторов при

окрашивании ПЭ материалов, достигается высокая скорость проникновения красителя в глубь волокон, стойкость цвета и сохранение прочности ткани. Крашение ПЭ материала проводится при высокой температуре (125 °С) и под давлением, что не соответствует одной из задач нашего диссертационного исследования (разработка низкотемпературной технологии крашения). В патенте [62] описывается метод печати и крашения смесовой ткани. Материал содержит 30-70 % ПЭ и 30-70 % целлюлозных волокон. Уточные нити представляют собой смешанные нити из лавсановых и хлопчатобумажных волокон. Благодаря использованию режима сегментированного производства, сочетающего крашение активными красителями в основной цвет и цифровую печать с последующей очисткой, готовая ткань имеет более четкие узоры, лучшую устойчивость окраски и становится более мягкой на ощупь. Ткань подходит для производства футболок, рубашек и тому подобного. Но эта технология не подходит для перекрашивания готовых изделий на предприятиях бытового обслуживания: во-первых, технологию печати проблематично осуществить на оборудовании химчисток и прачечных; во-вторых, данный режим не позволяет перекрашивать фасонные изделия, фасонных изделий, а только полотна. Следующее изобретение [63] описывает многостадийную технологию крашения смесовой ткани из хлопчатобумажных, льняных волокон и ПЭ волокон. Технология на первом этапе включает: 1) обработку в растворе метилата натрия, карбоната натрия и ПАВ; 2) нейтрализацию 0,1%-ным раствором соляной кислоты; 3) промывка водой. После высыхания проводится крашение смесью красителей в несколько стадий, отличающихся температурным режимом: 4) 120-130 °С; 5) 80-85 °С; 6) +25 °С до -15 °С (несколько раз). Многократная заморозка необходима для полного закрепления красителя. Далее следуют: 1) запаривание в течение 90 с при 180 °С; 2) промывка; 3) сушка. Смесовая ткань, окрашенная по этой технологии, позволяет получить высокие показатели устойчивости окраски, а также повышается коэффициент диффузии. Посредством многократной заморозки и размораживания проводится фиксация цвета. Благодаря обработке паром мо-

лекулы красителя проникают в кристаллические решетки и поры целлюлозы, что еще больше улучшает стойкость цвета. Представленная технология крашения смесовой ткани энергозатратная и трудоемкая. Данный режим невозможно использовать на предприятиях бытового обслуживания. В патенте [64] описывается добавка для печати и крашения, которая наносится на смесовое волокно. Бессолевая добавка содержит: монобутиловый эфир этиленгликоля, карбоксиметилцеллюлозу натрия, моноалкиловый эфир алкилфосфата, рамнозу, поликсиэтилированный алкилфенол и воду. При нанесении разработанного интенсификатора на смесовое волокно, можно полностью заменить неорганическую соль в процессе печати и окрашивания, а также использовать краситель растительного происхождения. При этом, при добавлении бессолевой добавки, снижается разноотеночность в цвете между хлопковым и полиэфирным волокном. Разработанная добавка-интенсификатор, с одной стороны улучшает качество окрашивания и позволяет использовать натуральные красители, а с другой, вещества, используемые в рецепте имеют низкую температуру вспышки и сложны в хранении и применении. Такой состав не рекомендуется применять на предприятиях бытового обслуживания.

В *табл. 1.7* представлена токсикологическая характеристика некоторых химических интенсификаторов, используемых в процессах колорирования текстильных материалов.

Таблица 1.7 – Токсикологическая характеристика химических интенсификаторов процессов колорирования текстильных материалов

Интенсификатор	ПДК _{р.з.} , мг/м ³	Класс опасности	Порог восприятия запаха, мг/л	Биоразложение	Поражение органов человека
Бензол	0,5	2	-	-	ЦНС, почки, анемия, экзема, катаракта
Нафталин	20,0	4	0.00001	+	то же
Дифенилметан	10,0	4	0.00006	+	ЦНС, печень
<i>o</i> -Фенилфенол	0,5	2	-	+	-
β -Нафтол	0,1	2	-	+	ЦНС, почки, кровь, аллергия
Бензилбензоат	5,0	3	-	-	-
Бензойная кислота	5,0	3	0.00005	+	Раздражение слизистых оболочек
Салициловая кислота	0,1	2	0.00008	+	То же
Ацетофенон	5,0	3	-	-	-
Триметилпиримидин	5,0	3	0.00003	+	Канцероген
Анилин	0,1	2	-	+	ЦНС, кровь, печень
Фенол	0,3	2	0.04000	+	Поражение кожи
Хлорбензол	50,0	4	0.00041	-	Наркотическое действие, кровь
Дифенил	1.0	2	0.00006	+	ЦНС, печень

Таким образом, интенсифицированные химическими соединениями процессы крашения при невысоких температурах являются перспективными, однако сами интенсификаторы являются токсичными соединениями, вызывающими различные, в том числе, опасные заболевания и трудно разлагаются в сточных водах. Большинство химических интенсификаторов применяются в достаточно высоких концентрациях (20-70 г/л) и их полное удаление с текстильного материала вызывает затруднения, что отрицательно отражается

на светостойкости полученных окрасок и потребительских свойствах готовых текстильных изделий.

С учетом того, что в диссертационной работе окрашивается ткань из смеси ПЭ и целлюлозных волокон необходимо рассмотреть вопрос о возможности интенсифицирования крашения хлопковой составляющей активными красителями. В данном случае речь идет не о классической интенсификации (как это принято для ПЭ волокон), а о повышении степени полезного использования активного красителя, которые склонны к гидролизу в водной среде.

Активные красители образуют на хлопчатобумажных материалах яркие прочные окраски широкой цветовой гаммы, но возможность их перехода в инактивированную форму при гидролизе снижает эффективность практического применения данного класса красящих веществ. Существует несколько подходов к решению этой проблемы. Так как щелочная среда увеличивает гидролиз красителя осуществляются попытки построения процесса крашения без введения щелочного агента. В частности, известен способ нейтральной фиксации красителей винилсульфонового ряда с предварительной активацией красителя за счет обработки материала раствором дендримера «Asrtragal ТМ», на аминоклуппах которого происходит фиксация красителя без участия щелочи и электролита .

В работе Л. Н. Кондратюк [65] говорится об использовании карбоновой кислоты в качестве интенсификатора, который повышает степень ковалентной фиксации красителей (активные) на 12 % и снижает содержание гидролизованной формы красителя с 89,7 до 47,0 %. Продолжительность крашения – 2 ч.

Эти цифры говорят о том, что остается актуальной задача поиска модификатора-интенсификатора, повышающего степень фиксации активного красителя на хлопчатобумажном волокне и снижающего его гидролиз. Для крашения смесовой хлопкополиэфирной ткани, по нашему мнению, таким универсальным продуктом могут служить ЧАС, способные улучшить результат окрашивания, как ПЭ, так и целлюлозной (хлопковой) составляющих с

формированием интегральной окраски высокого качества. Интенсификатор данного типа, в целом, отвечает комплексу требований к переносчикам в крашении:

- а) высокая эффективность и универсальность действия,
- б) полное удаление с окрашенного материала,
- в) низкая токсичность и экологическая безопасность,
- г) удобство в применении (растворимость в воде, без цвета и запаха),
- д) доступность.

В связи с изложенным, для понимания механизма действия, объяснения высокой эффективности ЧАС и рекомендации условий их применения в процессе крашения хлопкополиэфирных тканей, необходимо ознакомиться с особенностями строения и свойств этих солей.

1.1.6 Свойства ЧАС как ТВВ

ЧАС относятся к группе аминов и в том случае, если содержат в своей структуре одну или две насыщенных алкильных группы, они являются КПАВ. В соединения катионного характера третичные амины превращаются в результате взаимодействия с хлористым метилом (или бензилом) по схеме:



КПАВ на основе ЧАС – это твердые вещества моноклинной структуры [66]. Тетраалкиламмониевая группа не склонна к созданию водородных связей, но обладает выраженными свойствами гидрофильной частицы.

ККМ ЧАС мало зависит от природы галогенид-аниона и уменьшается с ростом алкильной цепи (табл. 1.8)

Таблица 1.8 – Влияние длины алкильной цепи и природы аниона на ККМ ЧАС

Строение галогенида триметилалкиламмония		ККМ, моль/л
галогенид-ион	алкил	
Бромид	децил	$6.5 \cdot 10^{-2}$
	додецил	$1.56 \cdot 10^{-2}$
	гексадецил	$9.2 \cdot 10^{-4}$
Хлорид	додецил	$2.03 \cdot 10^{-2}$

Чем длиннее алкил ЧАС, тем ниже ККМ. Удлинение алкила на одну метиленовую группу снижает ККМ примерно в два раза:

$$\lg [\text{ККМ}] = A - Bn_c \quad (1.4)$$

где n_c – число атомов углерода в алкильной цепи; A и B – коэффициенты.

Введение электролита приводит к снижению ККМ ЧАС, а температура ее увеличивает, но незначительно (табл. 1.9).

Таблица 1.9 – Влияние температуры (T) и электролита на ККМ ЧАС [67]

Гелогениды n -алкилтриметиламмония	$T, ^\circ\text{C}$	A	B
Бромиды	25	1,77	0,30
	60	1,77	0,29
Хлориды (с добавлением NaCl)	25	1,23	0,33

Наличие ароматического радикала в структуре ЧАС влияет на ККМ и характеристики образованных мицелл (гидродинамический радиус, уровень агрегации). Эти параметры уменьшаются с увеличением длины радикала из-за стерического фактора и электростатического взаимодействия между соседними «головными» группами.

Значение ККМ ЧАС легко определить по точке перегиба на кривой зависимости поверхностного натяжения водного раствора ПАВ от его концентрации (рис. 1.5).

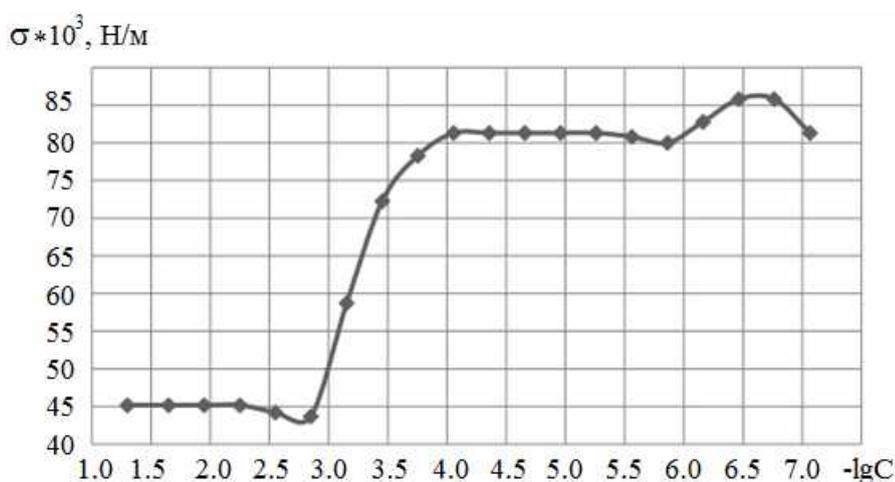


Рисунок 1.5 – Изотерма поверхностного натяжения водного раствора БТМЦА

Результаты, полученные различными методами, могут немного отличаться, но порядок значений остаётся одинаковым, что позволяет определить максимальную рабочую концентрацию ЧАС в красильной ванне (ниже ККМ).

Изменение структуры рассматриваемых солей в области высоких температур не следует учитывать при разработке низкотемпературных интенсифицированных технологий крашения.

КПАВ на основе ЧАС имеют широкий спектр применения. Если остановиться только на текстильной промышленности, то следует отметить, что галогениды триметилалкиламмония используют в качестве смачивателей, смягчителей, пенообразователей, выравнивателей окрасок, эмульгаторов и солиubilизаторов [68-69]. Они не сильно вспениваются, не имеют неприятного запаха и являются малотоксичными. Они соответствуют требованиям, предъявляемым к смачивателям в процессах крашения.

ЧАС имеют значения ГЛБ на уровне 9-10, что соответствует существующим требованиям для эмульгаторов, и не образуют устойчивых пен. Поэтому их удобно использовать в процессах отделки текстильных материалов. КПАВ применяются как выравниватели при крашении ПАН волокон и материалов на их основе. Механизм выравнивающего действия связан с созданием лабильных комплексов между катионами ПАВ и ионизированными карбоксильными группами волокна. Образование такие комплексов вызывают замедление сорбции и фиксации катионного красителя. ЧАС и препараты на их основе используются также для антистатической обработки материалов и изделий из синтетических волокон.

С позиций тематики диссертационной работы наибольший интерес представляет информация о применении ЧАС для интенсификации процессов колорирования текстильных материалов.

Например, в процессе подготовки хлопчатобумажной ткани к печати высокую эффективность показали препараты Verifix TR-35 и Hydrocol ONE, которые представляют собой катионные соединения на основе четвертичного полиаммония и четвертичной соли модифицированного полиалкиламина. Они позволяют увеличить интенсивность окраски в 2 раза и повысить сорбцию активных красителей на 12–20 %. Лучшие результаты получены для предпечатной композиции, содержащей четвертичные соединения полиам-

мония, которые не оказывают отрицательного влияния на реологические свойства красящего (печатного) состава [70].

Есть рекомендации по использованию препарата НК на основе ЧАС в роли усилителя и выравнивателя цвета при окрашивании чулочно-носочных и трикотажных изделий из смеси полиамидных и полиуретановых волокон кислотными красителями [71].

В работе Морозовой Г. С. [72] для окрашивания или печати текстильных материалов из смеси лавсановых и хлопковых волокон используются ЧАС, которые могут быть солями как органических, так и минеральных кислот и имеют в своей структуре два алкил- или гидроксиалкила с числом атомов углерода от 1 до 3, один алкил- или гидроксиалкил с числом атомов углерода от 7 до 9 или фенил и один галогенэтил. Эти соединения сначала взаимодействуют с красителями анионной природы, а далее полученный диполь в присутствии веществ, высвобождающих аммиак при температуре выше 180 °С (гексаметилентетрамин, карбонат аммония), взаимодействует с целлюлозным волокном, формируя ковалентную связь. Одновременно, лавсановая составляющая окрашивается стандартным высокотемпературным методом.

В работе [73] изложены разработанные рекомендации по применению полимеризованных ЧАС на основе малеинового ангидрида, винилпиридина или стирола для крашения и печатания различных волокнистых материалов.

Соединения типа исследуемых ЧАС могут квалифицироваться как ТВВ, позволяющие улучшить ровноту окрасок катионными красителями и их устойчивость при применении прямых красителей [74].

Согласно методу, описанному в патенте [75], для окрашивания текстильных (включая ПЭ) волокон анионными красителями предлагается использовать триалкилбензиламмонийгалогениды. В этом случае аммониевая соль взаимодействует с анионным красителем, выступая в роли интенсификатора. Галогениды триметилалкиламмония могут использоваться в качестве интенсификатора в процессах крашения полипропиленового волокна из вод-

ных дисперсий красителей [76-77]. В определенных условиях они позволяют не только получать окраски высокой интенсивности и ровноты, но и сохранять ценные физико-механические свойства волокнистого материала [78].

ЧАС могут использоваться для придания текстильным материалам антимикробных свойств, в том числе, в условиях совмещения с процессом крашения [79]. Известно, что соли четвертичного аммония обладают широким спектром биологической активности, проявляя альгистатический, бактерио-статический, туберкулостатический, споростатический и фунгистатический эффекты [80]. Несмотря на многочисленные исследования, механизм антимикробной активности до конца не изучен. Предполагается [81], что на первом этапе молекула ЧАС адсорбируется на клеточной стенке и проникает в нее. Дальнейшая активность предполагает реакцию с липидами и белками клеточной мембраны, что приводит к дезорганизации в ее структуре и утечке низкомолекулярных компонентов из клетки. Затем белки и нуклеиновые кислоты разлагаются внутри клетки. Высвобождение аутолитических ферментов приводит к лизису компонентов клеточной стенки. Наблюдаемым эффектом этих процессов является полная потеря структурной организации клетки [82].

На кафедре химических технологий имени проф. А. А. Хархарова СПбГУПТД разрабатываются технологии синтеза галогенидов триметилалкиламмония из российского сырья [83-85].

КПАВ часто выступают в роли ингибиторов коррозии, флотационных агентов, активаторов адгезии, диспергаторов в углеводородной среде в производстве минеральных удобрений и средств для предотвращения слеживания минеральных удобрений. На основе ЧАС созданы эффективные сорбенты для очистки углеводородной и водной сред от углеводородов [86].

Многие ЧАС являются низкотоксичными, экологически безопасными и биоразлагаемыми веществами [87-88]. Например, ХБТЭА и БТМЦА, которые используются в данной работе, относятся к 4 классу опасности. Эти вещества

широко используются в производстве шампуней и кондиционеров для волос, смягчителей для белья.

Температура плавления ЧАС варьируются в широких пределах (табл. 1.10). Одни вещества плавятся при температуре выше 200 °С, другие являются ионными жидкостями, т. е. солями с температурой плавления ниже 100 °С.

Таблица 1.10 – Температура плавления ($T_{пл}$) ЧАС

Формула соединения	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$
$[\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{N}]^+\text{Cl}^-$	250
$[(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_2(\text{CH}_3)_2\text{N}]^+\text{Cl}^-$	150
$[\text{Bn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}]^+\text{Cl}^-$	186
$[\text{BnC}_{14}\text{H}_{29}(\text{CH}_3)_2\text{N}]^+\text{Cl}^-$	55
$[\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]^+\text{Cl}^-$	286

Таким образом, анализ информации, представленной в разделе 1.5 показывает, что ЧАС находят широкое применение в различных отраслях, включая текстильную и легкую промышленность и обладают модифицирующим и интенсифицирующим действием по отношению к процессам колорирования как натуральных, так и синтетических волокнистых материалов. Доступность, возможность синтезировать непосредственно на отечественном производстве, токсикологическая и экологическая безопасность ЧАС дает основание к их выбору для достижения цели диссертационного исследования по созданию интенсифицированной технологии крашения смесовых хлопкополиэфирных тканей (материалов).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО ГЛАВЕ 1 И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Анализ содержания 1 главы диссертации показывает, что текстильные изделия из смеси ПЭ и целлюлозных волокон занимают лидирующее положение на рынке товаров текстильной промышленности, в связи с чем качественное крашение таких смесовых материалов остается актуальной проблемой. Но решение данной проблемы существенно осложнено, поскольку, как следует из ознакомления со строением и свойствами ПЭ и целлюлозных волокон они, фактически, являются диаметрально противоположными, что создает большие трудности в получении окрасок идентичной интенсивности, ровноты и устойчивости, тем более, что каждый волокнистый компонент окрашивается «своим» красителем (ПЭ волокно - водонерастворимым дисперсным, хлопковое – водорастворимым анионными красителями, лучшими свойствами из которых обладают активные).

Обзор зарубежных и отечественных источников информации в области колорирования и отделки текстильных материалов позволяет сделать вывод о том, что синтетические, в том числе, ПЭ волокна и материалы окрашиваются, в основном, высокотемпературными способами при 200 °С (способ «термозоль»), а целлюлозные волокна и хлопчатобумажные материалы – при температуре, не превышающей 100 °С. В этой ситуации для крашения хлопкополиэфирной ткани целесообразно использовать технологию, предусматривающую применение химических интенсификаторов, обеспечивающих низкотемпературное проведение процесса. Выбор такой технологии обусловлен тем, что по разным причинам, маловодные и неводные способы крашения, так же, как и применение физических методов интенсификации не получили достаточно широкого практического применения. Вместе с тем, следует иметь в виду, что традиционные химические интенсификаторы (полярные органические соединения) процессов крашения в силу наличия серьезных недостатков (направленность действия на синтетические материалы, токсичность, агрессив-

ность, неприятный запах, образование пятен, загрязнение сточных вод и атмосферы) на современном этапе утратили свое практическое применение.

В этой связи, на основании анализа патентов и публикаций для интенсификации процесса крашения хлопкополиэфирных материалов нами рекомендуется использование интенсификаторов на основе доступных и низкотоксичных ЧАС. В докторской диссертации А. П. Михайловской подробно рассмотрены механизмы интенсифицирующего действия этих солей по отношению к различным волокнистым субстратам и на этой основе разработаны эффективные технологии их крашения различными классами красителей. Применение ЧАС для создания низкотемпературного крашения тканей из смеси ПЭ и целлюлозных волокон безусловно имеет свои особенности, связанные со спецификой интенсифицирующего влияния при одновременном окрашивании разных волокнистых составляющих смесью дисперсных и активных красителей.

В связи с изложенным, при выполнении экспериментальной части планируется проведение исследований в следующих основных направлениях:

- обоснование и выбор красителей и интенсификаторов для крашения тканей из смеси целлюлозных и ПЭ волокон;
- исследование процесса крашения ПЭ составляющей хлопколавансовой ткани дисперсными красителями с использованием ЧАС;
- оценка интенсифицирующего влияния ЧАС при крашении целлюлозного волокнистого компонента активными красителями;
- разработка технологического режима и состава ванны интенсифицированного крашения смесовой ткани с рекомендацией оборудования и оценкой показателей ресурсосбережения и экологической безопасности процесса.

Оценка возможности их использования и доказательство эффективности интенсифицирующего действия при крашении смесовых текстильных материалов позволит расширить спектр применения этих перспективных ТВВ и создать на этой основе ресурсосберегающую и безопасную для человека и окружающей среды технологию крашения, обеспечивающую повышение качества и конкурентоспособности отечественной текстильной продукции.

ГЛАВА 2 ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ И МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Характеристика объектов исследований

2.1.1 Текстильные материалы

Основным объектом диссертационного исследования являлась смесовая ткань из ПЭ и целлюлозных (хлопковых) волокон, характеристика которой представлена в *табл. 2.1*

Таблица 2.1 – Характеристика текстильных материалов

ПЭ волокно								
Волокнообразующий полимер		Кондиционная влажность, %	Температурный предел прочности, °С	Допустимые пределы рабочих температур, °С		Средняя длина, мм		
ПЭТФ		0.4-0.5	248	-60 +175		40-45		
Хлопковое волокно								
Волокнообразующий полимер (артикул)		Плотность, г/см ³	Средний размер, мкм	Влагопоглощение, г/г волокна				
Хлопковая целлюлоза (210-115-0)		1,5	150-500	0,3				
Пряжа хлопчатобумажная крученая								
ГОСТ (ТУ)	Линейная плотность (номер)	Удельная разрывная нагрузка, сН/текс	Коэффициент вариации по разрывной нагрузке одиночной нити, %		Коэффициент крутки	Показатель качества		
ТУ РБ 0031164.5.1 16-2000 (1 сорт)	50x2 текс (54./02)	не менее 11,0	не более 9,8		не более 47,4	не менее 1,14		
ПЭ ткань								
Артикул	Состав	Ширина, см	Поверхностная плотность г/м ²	Разрывная нагрузка, Н		Удлинение %		Воздухопроницаемость л/дм ² /мин
				о	у	о	у	
56278	100 % ПЭ нити	167±3	410±10	5600	2700	34	26	30

Хлопчатобумажная ткань					
Группа ткани	Поверхностная плотность, г/м ²	Линейная плотность, текс		Линейное за- полнение, %	
		о	у	о	у
Ситцевая, крученая оди- ночная пряжа, полотня- ное переплетение	100	18,5	15,4	50-53	59-43
		ПЭ трикотажное полотно			
Артикул	Тип	Поверхностная плот- ность, г/м ²		Ширина полот- на, см	
6ТС8 КВ	Основовязаное из ПЭ нитей	138±10		161±2	
Хлопколавсановая ткань					
Состав хлопок : полиэфир	Переплете- ние	Шири- на, см	Поверхностная плотность, г/м ²	Гигроско- пичность, %	
50:50	полотняное	150±2	115	6-12	

Примечания: 1. о – по основе; у – по утку; 2 – все образцы текстильных полуфабрикатов и материалов перед крашением проходили подготовку по стандартным технологическим режимам.

2.1.2 Красители

Характеристика использованных в работе активных красителей приве-
дена в *табл. 2.2*.

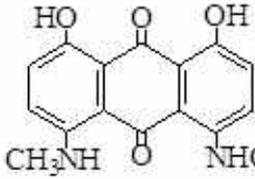
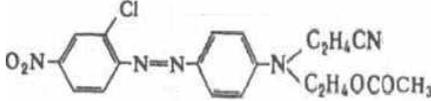
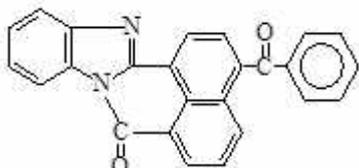
Таблица 2.2 – Характеристика активных красителей

Марка кра- сителя	Мм., а.е.м	Структурная формула красителя
Reactive Red 35 (C.I.)	733	
Reactive Blue 13 (C.I.)	866	

При выполнении эксперимента сравнивалась эффективность использо-
вания активных красителей МХТ и ВС типа.

Характеристика использованных в работе дисперсных красителей представлена в *табл. 2.3*.

Таблица 2.3 – Характеристика дисперсных красителей

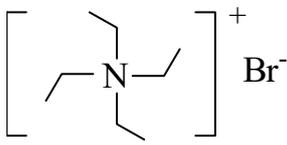
Марка красителя	М.м., а.е.м	Структурная формула	Светостойкость, балл	Устойчивость к мокрым обработкам, балл
Дисперсный темно-синий ПЭ	298		5-6	5
Дисперсный алый ПЭ	314		4-5	4-5
Дисперсный желтый 43 ПЭ	362		6-7	5

При проведении эксперимента в необходимых случаях проводилась очистка дисперсных красителей с использованием стандартных методов. На испытаниях разработанной технологии интенсифицированного крашения применялись марки дисперсных красителей из ассортимента фирм и предприятий.

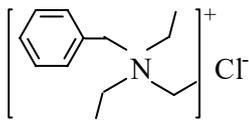
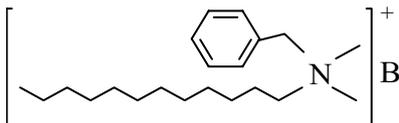
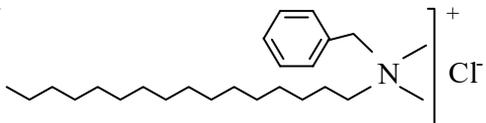
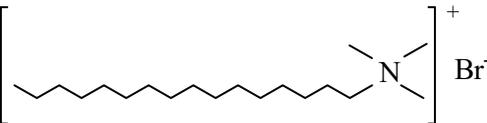
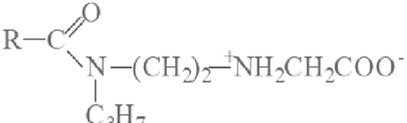
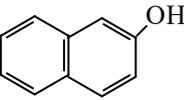
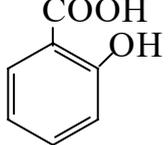
2.1.3 Интенсификаторы

С целью создания интенсифицированной технологии крашения хлопкополиэфирной ткани использовали ЧАС (*табл. 2.4*).

Таблица 2.4 – Характеристика интенсификаторов процесса крашения [89-92]

Название соединения	Характеристика соединения
Бромид тетраэтиламмония (БТЭА) 	Мм 210 а. е. м., $T_{пл}$ 285 °С (с разложением), рН (100 г/л) 6,5; хорошо растворяется в воде. Acute toxicity 4. стандартные методы очистки сточных вод. Применяется как антистатик и антисептик (для очистки и дезинфекции кожи, лечения ран, сыпи и ожогов).

Продолжение таблицы 2.4

<p>Хлорид бензилтриэтиламмония (ХБТЭА)</p> 	<p>Мм 228 а. е. м., $T_{пл}$ 191 °С, ККМ 20,3 мМ, хорошо растворяется в воде, стабилен. Acute toxicity 3; $LD_{50} = 2,219$ мг/кг, нетоксичен для обитателей водоемов, стандартные методы очистки сточных вод. Используется в качестве межфазного катализатора.</p>
<p>Бромид бензилдиметилдодециламмония (ББДМДА)</p> 	<p>Мм 384 а. е. м., $T_{пл}$ 47 °С, ККМ 5,5 мМ, растворим в воде, Acute toxicity 3, $LD_{50} = 230$ мг/кг, стабилен, нетоксичен, стандартный методы очистки сточных вод.</p>
<p>Хлорид бензилдиметилцетиламмония (ХБДМЦА)</p> 	<p>Мм 396 а. е. м., $T_{пл}$ 55 °С, ККМ 0,47 мМ, Acute toxicity 4; быстро разлагается, токсичен для водоемов, $LC_{50} = 0,31$ мг/л (рыбы), $EC_{50} = 0,02$ мг/л (дафнии).</p>
<p>Бромид триметилцетиламмония (БТМЦА)</p> 	<p>Мм 364 а. е. м., $T_{пл}$ 248 °С, ККМ 0,92 мМ, Acute toxicity 4; $LD_{50} = 2219$ мг/кг, токсичен для обитателей водоемов, $LC_{50} = 0,3$ мг/л (рыбы). $EC_{50} = 0,03$ мг/л (дафнии). КПАВ, используемое в косметической продукции для ухода за волосами,. Она обладает хорошими антисептическими свойствами и эффективно борется с бактериями и грибами.</p>
<p>Кокаמידопропилбетаин</p> 	<p>Плотность 1,043 г/см³, хорошо растворяется в воде, широко используется в косметологии</p>
<p>β-Нафтол</p> 	<p>Мм 144 а. е. м, плотность 1,120 г/см³, $T_{пл}$ 123 °С, растворимость в воде при 20 °С 0,074 г/100 г. Токсичное вещество с неприятным запахом</p>
<p>Салициловая кислота</p> 	<p>Мм 138 а. е. м., $T_{пл}$ 159 °С, растворимость в воде при 20 °С 1,8 г/л, растворима в орг. растворителях. Токсичное вещество, $LD_{50} = 1,75$ г/кг</p>

2.2 Режимы обработки и крашения текстильных материалов

Режимы подготовки образцов волокнистых материалов, очистки красителей и крашения в лабораторных условиях приведены ниже

2.2.1 Подготовка хлопкового волокна и хлопчатобумажного материала к крашению

Образцы хлопковых волокон и хлопчатобумажных материалов подготовлены к процессу крашения по стандартным режимам, включающим опаливание, расшлихтовку, отварку, пероксидное беление и мерсеризацию.

2.2.2 Очистка дисперсных красителей

Для очистки дисперсных красителей расчетное количество порошка или пасты красителя растворяли в 500 мл дистиллированной воды при температуре 70-80°C с последующим порционным добавлением 100 г хлорида натрия до полного растворения (на горячей водяной бане). Полученный раствор охлаждали и отфильтровывали на воронке Бюхнера. Осажденный на фильтре краситель высушивали при температуре 80-85 °С. Очистку дисперсных антрахиноновых красителей проводили экстракцией из ТХЭ или ИПС.

2.2.3 Периодическое крашение ПЭ материала дисперсными красителями

Процесс проводили в следующем режиме:

- 1) обработка раствором интенсификатора (модуль ванны 30) в течение 30 мин при 80 °С;
- 2) введение в красильную ванну красителя и диспергатора;
- 3) нагревание ванны до 100 °С и крашение в течение 1 ч;
- 4) промывка горячей (80 °С) водой;
- 5) обработка в растворе ТМС (2 г/л) и карбоната натрия (2 г/л) в течение 20 мин при 80 °С;
- 6) промывка горячей и холодной водой;
- 7) сушка.

2.2.4 Крашение хлопчатобумажных материалов активными красителями

Периодический способ крашения:

- 1) обработка хлопкового волокна в водном растворе (МВ=30) с ЧАС (1 г/л) в течение 5 мин при 40 °С;
- 2) введение в ванну активного (3 % от массы волокна) и хлорида натрия (30 г/л). Повышение температуры до 75 °С или до 40 °С в зависимости от типа красителя и крашение в нейтральной ванне в течение 30 мин;
- 3) введение в ванну кальцинированной соды (2 г/л) и продолжение крашения в течение 60 мин с контролем температуры в условиях термостатирования ванны;
- 4) интенсивная промывка окрашенных образцов горячей и холодной водой с СМС (1,5 г/л);
- 5) Сушка при температуре 105-110 °С.

Полунепрерывные способы крашения.

Плюсовочно-проявительный:

Плюсовочно-роликовый:

- | | |
|---|---|
| 1) обработка в плюсовке при 40 °С раствором, содержащим краситель, интенсификатор и вода; | краситель, интенсификатор, карбонат натрия и вода; |
| 2) отжим; | |
| 3) обработка при 30 °С раствором, включающим хлорид натрия, карбонат натрия и воду; | 3) выдерживание образца, завернутого в полиэфирную пленку (в форме ролика) в течение 12-20 ч; |
| 4) промывка и сушка. | |

Непрерывные способы крашения

Однофазный способ с запариванием:

Двухфазный способ с запариванием:

- | | |
|---|---|
| 1) обработка в плюсовке при 20 °С раствором, содержащим краситель, бикарбонат натрия, интенсификатор, смачиватель и вода; | краситель, смачиватель, интенсификатор, сульфат натрия, вода; |
|---|---|

- | | |
|---|---|
| 2) отжим и сушка при 70 °С; | |
| 3) запаривание в течение 2 мин при 100 °С; | 3) плюсование раствором, содержащим хлорид и гидроксид натрия, и отжим; |
| 4) термообработка при 150 °С в течение 1 мин; | 4) запаривание при 100 °С в течение 2 мин; |
| 5) промывка и сушка. | |

Режим промывки: 1) проточная холодная вода; 2) горячая (80°С) вода; 3) раствор СМС (0,5 г/л) при 80 °С; 4) теплая (40°С) вода; 5) холодная вода

2.2.5 Крашение смесовой хлопкополиэфирной ткани

Однованный двухстадийный способ

При крашении смесью дисперсных и активных красителей процесс проводили в следующем режиме:

- 1) крашение начинали при 60 °С в ванне, содержащей дисперсный и активный красители, диспергатор (0,5-2 г/л), смачиватель (0,5-1 г/л), лудигол (5 г/л) и уксусную кислоту (до рН 5,0-6,5), в течение 10 мин;
- 2) нагрев ванны до 95-100 °С и крашение в течение 40-60 мин;
- 3) охлаждение ванны до 80 °С, введение (в несколько приемов) хлорида и карбоната натрия, крашение в течение 40-60 мин;
- 4) интенсивная промывка с неионогенным ПАВ (1-2 г/л);
- 5) сушка при 80-90 °С.

Обратный однованный двухстадийный способ крашения

Отличается тем, что на первой стадии окрашивается хлопковая составляющая активным красителем, а на второй – ПЭ дисперсным.

Красильная ванна содержит активный и дисперсный красители, смачиватель (0,5 г/л), хлорид натрия (40-60 г/л), щелочной агент (Na₃PO₄, NaOH), интенсификатор, вода. Этапы крашения:

- 1) крашение начинается при 20-30 °С в течение 10-20 мин;

- 2) медленный (в течение 40-50 мин) подъем температуры до 80 °С и крашение в течение 20-60 мин;
- 3) введение уксусной кислоты (до pH=5-6,5) и крашение ПЭ составляющей при 95-100 °С в течение 40-60 мин;
- 4) интенсивная промывка окрашенной ткани по режиму, принятому для активных красителей;
- 5) сушка при температуре не выше 90-95 °С.

2.3 Методы экспериментальных исследований

2.3.1 Размера дисперсных частиц

Определение размера частиц методом динамического рассеивания света проводили согласно ГОСу 8.774-2011 «Дисперсный состав жидких сред».

2.3.2 Концентрация дисперсного красителя на ПЭ волокне

Концентрацию дисперсного красителя на ПЭ волокне определяли по разнице концентраций красителя в исходном растворе и остаточной ванне. С этой целью использовали спектрофотометрический метод с предварительным построением зависимостей оптической плотности водных дисперсий от концентрации при максимуме поглощения (рис. 2.1). По графикам определяли концентрацию красителя в остаточных ваннах. Погрешность – 0,02 г/л.

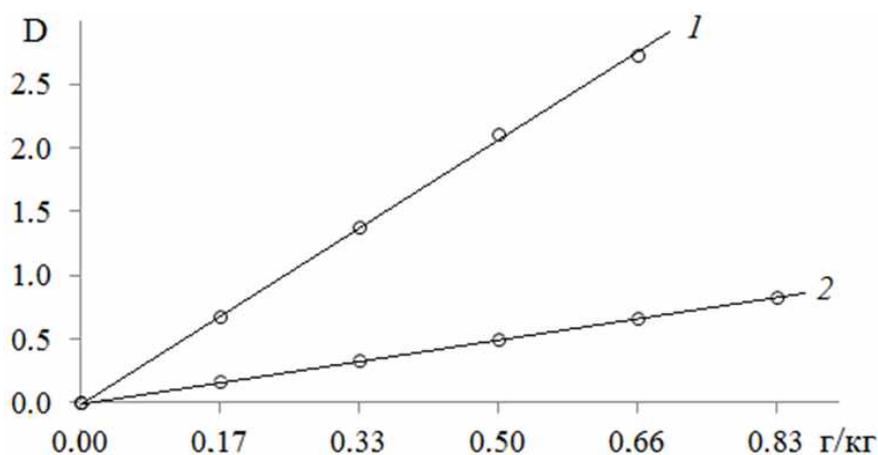


Рисунок 2.1 – Зависимость оптической плотности (D) раствора от концентрации красителя при максимуме поглощения:

1 – Дисперсный темно-синий ПЭ; 2 – Дисперсный алый ПЭ

2.3.3 Сорбция активных красителей хлопковым волокном

Аналогично предыдущему методу общее содержание активного красителя на целлюлозном (хлопковом) волокне рассчитывали по остаточным концентрациям красителя в красильных и промывных ваннах.

Для определения количества активного красителя, ковалентно связанного с волокном применялся метод последовательной экстракции 25%-ным раствором пиридина и 50%-ным раствором мочевины при кипении в течение 30 мин. Экстракции подвергались образцы, окрашенные с участием интенсификаторов и без них. После проведения процесса экстракции и полной конденсации паров растворителя объем анализируемого раствора доводился до 50 мл и колориметрировался на приборе КФК-2 с последующим определением количества активного красителя, ковалентно связанного с волокном

2.3.4 Расчет термодинамических параметров процесса сорбции красителей волокнистым субстратом

Определение коэффициента внутренней диффузии красителя в волокно дает возможность установить продолжительность красильного процесса.

В рамках образцы ПЭ волокна массой по 1 г окрашивали в водном растворе (МВ 30), содержащем дисперсный краситель (2 % от массы волокна), интенсификатор (5 г/л) в колбе с обратным холодильником при температуре кипения в течение от 10 до 60 мин. После крашения образцы промывали дистиллированной водой до полного удаления незафиксированного красителя. Остаточные и промывные воды объединяли (общий объем 50 мл) и измеряли оптическую плотность на приборе КФК-02.

Для построения зависимости между концентрацией красителя в растворе (C_p) и на волокне (C_s) проводили крашение с концентрацией красителя от 0,5 до 2,5 % от массы волокна в течение 60 мин по приведенному выше режиму. Сродство красителя к волокну определяли через значение химического потенциала ($-\Delta\mu^o$):

$$-\Delta\mu^o = RT \ln K_p \quad (2.1)$$

где K_p – константа равновесия распределения красителя между раствором и волокном.

Диффузию красителя в волокно определяли по второму уравнению Фика:

$$dC/dT = D d^2C/dr^2 + 1/r D dC/dr \quad (2.2)$$

где C – концентрация красителя в волокне в момент времени t ; r – радиус волокна; D – кажущийся коэффициент диффузии, который учитывает торможение молекул (частиц) красителя в порах волокна активными центрами (группами) субстрата.

Для определения коэффициента диффузии использовали параметр «время половинного крашения» ($t_{1/2}$) – время, при котором достигается 50 %-ное (от максимального возможного уровня) насыщение волокна красителем:

$$D = (0.063 r^2/t_{1/2} (1 - \alpha)^{1.68} \quad (2.3)$$

где α – доля сорбированного красителя.

Коэффициент диффузии красителя в волокнистый субстрат рассчитывали по формуле (2.3) с использованием графических кинетических зависимостей процесса крашения рассчитывается [93].

2.3.5 Фотографирование поперечных срезов волокна

Микросрезы поперечного сечения ПЭ волокна готовили с помощью устройства «Microtom ENL-200», полученные срезы фотографировали на световом микроскопе «Leica DC-320» с помощью специальной насадки,

2.3.6 Определение колористических (цветовых) показателей окрасок

Показатели интенсивности и координаты цвета определяли с использованием спектроколориметра «Color I5» фирмы «Gretag Macbeth» в системе *CIE Lab* при стандартном источнике света D 65. Интенсивность окраски характеризовали либо по функции ГКМ ($K/S=(1-R)^2/2R$), либо по координате цвета «светлота (ΔL)», ровноту окраски – по ΔE , разнооттеночность – по координатам цвета a и b .

2.3.7 Определение прочностных показателей окрасок

Устойчивость окрасок образцов текстильных материалов к различным воздействиям определяли по ГОСТам (ГОСТ 9733.4-83 (МС ИСО 105 C01-ИСО 105-C05) «Материалы текстильные. Метод испытаний устойчивости окраски к стирке», ГОСТ Р ИСО 105-D01-99 «Материалы текстильные. Определение устойчивости окраски. Часть D01: «Метод определения устойчивости окраски к действию химической чистки», . ГОСТ Р ИСО 105x12-99 с использованием прибора ПТ-4) и оценивали по пятибалльной шкале серых эталонов (ГОСТ 9733.0-83).

2.3.8 Определение физико-механических показателей образцов текстильных материалов

Разрывную нагрузку и удлинение при разрыве текстильных материалов определяли в соответствии с ГОСТ 6611.2-73, ИСО 2062-72, ИСО 6939-88): «Текстильные нити. Методы определения разрывной нагрузки и удлинения при разрыве».

2.3.9 Обработка результатов измерений

Статистическая обработка результатов измерений включала вычисление среднего значения измеряемой величины, нахождение погрешности отдельных измерений, средней квадратичной и относительной погрешности результата серии измерений с помощью стандартных компьютерных программ.

ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КРАШЕНИЯ ПОЛИЭФИРНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ХЛОПКОЛАВСАНОВОЙ ТКАНИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

При колорировании смесового материала из ПЭ и целлюлозных волокон наиболее сложно окрашивается синтетический волокнистый компонент. Третья глава диссертации содержит результаты экспериментальных исследований, направленных на достижение возможности формирования окрасок с высокими колористическими и прочностными показателями на полиэфирной нити, входящей в структуру хлопколавсановой ткани. При этом решали следующие задачи:

- обоснование и выбор красителя для ПЭ волокнистой составляющей;
- обоснованный выбор интенсифицирующего агента с рекомендацией его концентрации в красильной ванне;
- оценка состояния дисперсного красителя в водных растворах КПАВ;
- изучение сорбции дисперсных красителей ПЭ волокном и определение коэффициента диффузии исследуемых ЧАС;
- подбор температуры и продолжительности процесса крашения;
- анализ изменения физико-механических характеристик;
- определение колористических и прочностных показателей окрасок текстильных материалов из ПЭ волокон в сравнении с окрасками, полученными с применением традиционных интенсификаторов.

Полученные результаты будут являться частью комплекса исследований по разработке интенсифицированного периодического низкотемпературного крашения хлопкополиэфирной ткани с ее модификацией посредством предварительной обработки водными растворами четвертичных аммониевых солей.

3.1 Выбор красителей для окрашивания ПЭ волокнистой составляющей хлопка лавсановой ткани

В связи со спецификой химического строения и свойств ПЭ волокна число классов красителей, пригодных для крашения ПЭ текстильных материалов, ограничено. Теоретически для крашения ПЭ волокна можно применять дисперсные, кубовые, азоидные красители и органическими пигментами. Однако на практике в большинстве случаев возникают трудности. Так, кубовые красители с одной стороны образуют окраски с высокими показателями устойчивости к мокрым обработкам и сублимации, но с другой стороны, колористический уровень достаточно низкий, прежде всего из-за недостаточной интенсивности цвета. Марок кубовых красителей, пригодных для крашения ПЭ материалов, совсем немного. Азокрасители не обладают достаточными сорбционно-субстантивными свойствами по отношению к ПЭ из-за инертности, гидрофобности, компактности структуры и отсутствия функциональных групп ПЭТФ. Поэтому выбираемость азокрасителей из ванны в процессе крашения и количество адсорбированного красителя на волокнистом субстрате минимально. Пигменты, главным образом, используются для колорирования текстильных материалов из целлюлозных волокон и не предназначены для крашения белковых и синтетических волокнистых материалов. Проблема применения пигментов состоит в том, что они закрепляются на волокне за счет сил адгезии в пленке специального связующего вещества, при этом повышается жесткость окрашенного материала и снижается устойчивость окрасок к трению. Адгезия пленкообразующих веществ на основе акриловых и других сополимеров к ПЭ субстрату гораздо ниже, чем к целлюлозному, вследствие чего устойчивость полученных окрасок оказывается недостаточной. Разработаны специальные марки пигментов, которые могут использоваться для окрашивания ПЭ волокон. Однако крашение ими происходит на стадии формирования волокон (крашение в массе). Данный процесс в настоящей диссертационной работе не рассматривается.

По указанным причинам эти классы красящих веществ не могут обеспечить формирование на ПЭ волокнистой составляющей хлопколавсановой ткани окраски с необходимым уровнем колористических и прочностных показателей.

Наибольшее распространение для колорирования триацетатных, синтетических и, в частности, ПЭ материалов, получил класс дисперсных красителей. Это красители неионной природы. Они не содержат группы, придающие им растворимость в воде, поэтому используются в виде дисперсий. Дисперсные красители позволяют получать на ПЭ материале окраски полной гаммы, устойчивые к различным воздействиям (табл. 3.1).

Таблица 3.1 – Устойчивость окрасок на ПЭ ткани, полученных различными классами красителей

Класс и марка красителя	Устойчивость окраски, балл					
	С	МО	СТ	МТ	П	ДВ
Кубовый темно-синий ОД	4-5	4/5/5	4-5	4	4/5/5	4/5/5
Азоацет синий	5	4/4/5	4	4	4/4/5	5/4/5
Пигмент голубой фталоцианиновый	4-5	5/4/5	3-4	3	5/5/5	5/5/5
Дисперсный синий	5	5/5/5	4-5	4-5	5/5/5	5/5/5

Примечание: крашение периодическим способом, выкраска – 2 %, устойчивость: С – к свету; МО – к мокрым обработкам при 40 °С; СТ – к сухому трению; МТ – к мокрому трению; П – к поту; ДВ – к дистиллированной воде.

Очевидно, что дисперсные красители имеют преимущество перед другими классами красителей, которые использовались при проведении эксперимента. Выпускные формы дисперсных красителей: порошковые, пасты, гранулы. В порошкообразной форме размер частиц красителя 1-2 мкм и содержит 15-50 % красящего вещества с присутствием диспергаторов и смачивателей. Пасты дисперсных красителей помимо красящего вещества содержат воду, диспергатор, смачиватель и антифриз, при этом содержание красящего вещества ниже в 2-3 раза. Средний размер частиц – 2 мкм, могут быть отдельные грубодисперсные включения – до 10 мкм. Дисперсные красители для ПЭ волокон в своей маркировке содержат индекс «полиэфирный» [94].

Анализ ассортимента дисперсных красителей с характеристикой их свойств проведен на известных сведениях из классической учебной литерату-

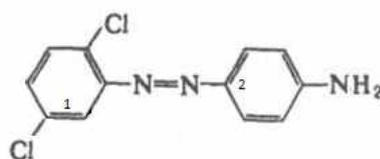
ры по химии красителей и современным работам [96-100]. По химическому строению дисперсные красители, в основном, относятся к азо- и антрахиноновым хромоформным системам. Все известные дисперсные обычные и диазотируемые красители в соответствии с их цветом распределены по различным химическим группам, в зависимости от химической структуры следующим образом (табл. 3.2).

Таблица 3.2 – Ассортимент дисперсных красителей

Цвет красителя	Азокрасители	Антрахиноновые	Нитродифениламиновые	Нафтохиноновые	Неизвестного строения	Всего
Желтый	15	3	12	6	14	50
Оранжевый	25	1	2	1	9	38
Красный	40	14	-	-	19	73
Фиолетовый	10	15	-	-	6	31
Синий	12	52	-	1	12	77
Зеленый	-	1	-	1	2	4
Коричневый	2	-	-	-	1	3
Черный	17	2	-	-	3	22
Всего	121	88	14	9	66	298

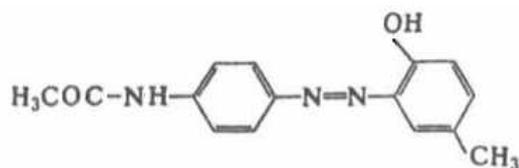
Наибольшую часть дисперсных красителей известного строения составляют моноазокрасители (35 %), производные антрахинона (27 %), производные нитродифениламина (5 %).

Среди моноазокрасителей отсутствуют желтые цвета, но известно, что желтые красители с упрощенной структурой, например:



являются фототропными, то есть их оттенок окраски изменяется при освещении солнечным светом, но восстанавливается после пребывания в темноте в результате *цис*-, *транс*-фотостереоизомеризации. Все моноазокрасители, со-

держащие нитрогруппу в первом бензольном ядре, не обладают фототропизмом и характеризуются более глубокими оттенками. В частности, широкое распространение получил краситель дисперсный желтый 3:



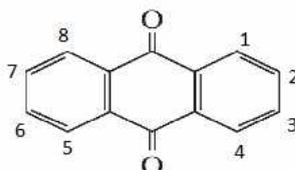
Некоторые дисперсные красители могут диазотироваться на волокне и вступать в реакции азосочетания. Такие красители содержат свободные аминогруппы и называются «дисперсные диазотируемые». Например, красители дисперсный диазосиний 3 и диазочерный С:



Для антрахиновых красителей цвет регулируют ауксохромными группами, а именно их химической природой, положением в хромофорной системе и количеством. С точки зрения химической природы ауксохромных групп известно, что их влияние на цветность красителя располагается в ряд:



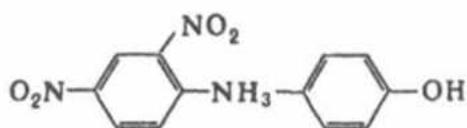
Если рассматривать расположение ауксохромных групп в хромофорной системе антрахинона, стоит отметить следующие установленные закономерности. Заместители в положениях 1,4,5,8 образуют более интенсивно окрашенные продукты, чем в положениях 2,3,6,7. 1,4-Замещенные производные антрахинона имеют более глубокую окраску, чем 1,5- или 1,8-производные.



В последние годы дисперсные антрахиноновые красители пополнились новыми, более прочными, марками, предназначенными для крашения ПЭ и

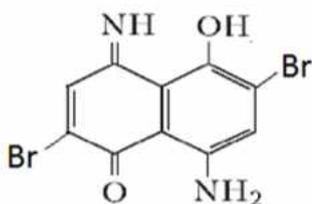
полиамидных волокон. К дисперсным красителям с другими хромофорными системами относятся:

- производные нитродифениламина:



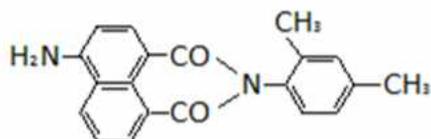
Желтый 2К

- производные нафтохинона:



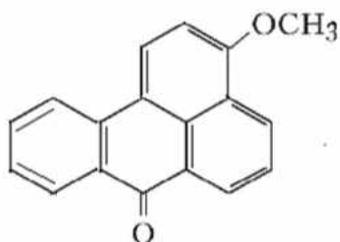
Artizil Blue GFL

- производные нафтиламида:



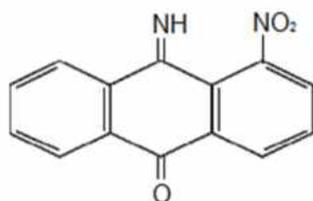
Celliton Fast-Yellow FFA-CF

- производные бензантрона:



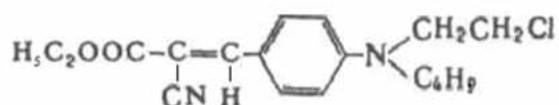
Желтый 63

- производные нитроакридоны:



Ctlantren Fast-Yellow GL

- моноарилметиновые:



Celliton Fast-Yellow 7GA-CF

Независимо от хромофорной системы дисперсные красители имеют следующую общую химическую характеристику:

- отсутствие ионогенных групп (SO_3H , COOH и др.), поэтому низкая растворимость в воде (от долей до нескольких мг/л при 25°C), с повышением температуры растворимость увеличивается (при 80°C составляет 100-300 мг/л), а также в присутствии ПАВ с высокой солюбилизующей способностью;

- наличие групп: NH_2 , NHR ; NR_1R_2 ; OH ; OR , где R , R_1 , R_2 – алкил, арил, алкокси, ароил- и другие группы, влияющие на изменение цвета красителя;

- нейтральный или основной характер;

- низкая молекулярная масса (250-350);

- малый размер молекул;

- простота строения хромофорной системы;

- полярность молекул дисперсных красителей составляет 1.5-7.7 D;

- относительно высокая температура плавления ($150\text{-}300^\circ\text{C}$);

- четко выраженная кристаллическая структура частиц дисперсных красителей (иногда встречаются полиморфные формы).

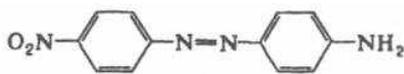
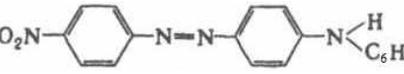
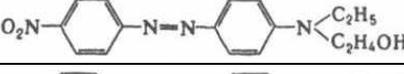
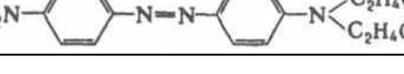
Отмечено, что окраски, полученные с применением одного и того же дисперсного красителя на различных волокнах, могут иметь разные оттенки. Особенно цветовое различие заметно при крашении оранжевыми и алыми марками красителей. К причинам этого явления относят природу волокнистого субстрата, агрегацию молекул красителей, их полярность, распределение электронной плотности и возникновение водородных связей.

Светостойкость дисперсных азокрасителей на ПЭ волокнах повышается при введении в их структуру групп $-\text{CN}$; $-\text{OCOCH}_3$; $-\text{COOC}_2\text{H}_5$; $-\text{OC}_2\text{H}_4\text{CN}$; $-\text{CHF}_2$ и др. Для красителей – производных антрахинона, высокая светостойкость отмечена для красных и фиолетовых марок с малым количеством заместителей в структуре молекул, напротив, синие марки этой группы красителей быстро выцветают на полиэфирном материале. Светостойчивость окрасок можно повысить введением атомов галогенов ($-\text{Cl}$, $-\text{Br}$) в положения 2 и 3.

ПЭ материал (лавсан), окрашенный высокотемпературным способом при 130 °С или в присутствии интенсификатора имеет окраски, устойчивые к многократным стиркам. Это связано с тем, что дисперсные красители в таких условиях крашения проникают в плотную структуру волокнообразующего полимера, в то время как для молекул различных веществ внешнего воздействия, в т. ч. и дымовых газов, в нормальных условиях надмолекулярная структура полимера не доступна.

Большинство дисперсных красителей устойчиво к сублимации, однако моноазокрасители простого строения начинают сублимировать уже при 135-170 °С, т. е. они обладают неудовлетворительной прочностью к сублимации и не могут использоваться при термозольных способах крашения, когда температура достигает 180-210 °С. В табл. 3.3 приведены значения температур плавления и начала сублимации некоторых дисперсных красителей.

Таблица 3.3 – Температура плавления ($T_{пл}$) и начала сублимации ($T_{субл}$) некоторых дисперсных красителей

Дисперсный краситель	Химическое строение	$T_{пл}$, °С	$T_{субл}$, °С
Оранжевый 3		215	135
Оранжевый 1		158	150
Красный 1		163	150
Красный 19		206	170

С увеличением молекулярной массы и введением в структуру дисперсных красителей гидроксильной группы повышается их устойчивость к сублимации, в то время, как температура плавления кристаллического красителя не оказывает влияния на его сублимационную способность. Повышения устойчивости красителя к сублимации можно достичь увеличением его молекулярной массы, но только до определенного предела, обусловленного возможностью внутренней диффузии в волокно, а также введением химических групп, наиболее эффективными из которых являются:

-SO₂NH₂; -CONH₂; -CN; -OH; -CHF₂; -CF₃; -Cl; -Br; -OC₂H₅.

Введение указанных групп в структуру антрахиноновых красителей повышает их сублимационную устойчивость. Производные антрахинона устойчивы к повышенным температурам, о чем можно судить по данным, приведенным в *табл. 3.4*

Таблица 3.4 – Сравнительная сублимационная устойчивость (*S*) производных антрахинона

Производные антрахинона	<i>S</i> , % при		Оценка сублимации, баллы
	180 °С	200 °С	
1-Амино-4-оксиантрахинон	12,6	21,6	4с/1
1-Амино-2-этоксиантрахинон	8,2	13,9	4с/1
1-Амино-2-фенокси-4-оксиантрахинон	5,2	10,2	5с/1
1,4-Диаминоантрахинон	6,7	12,5	4с/1
1,4-Диамино-2,3-дихлорантрахинон	3,6	6,7	5с/1

Примечания: 1) чем меньше значение величины *S*, тем выше устойчивость соединения к сублимации; 2) оценка прочности красителя к сублимации произведена в баллах не позволяет дифференцировать показатели устойчивости близких по строению хромофорных систем.

В *табл. 3.5* указаны свойства дисперсных красителей, предназначенных для крашения текстильных материалов из ПЭ волокон.

Таблица 3.5 – Дисперсные красители для материалов из ПЭ волокон (на примере лавсана)

Дисперсный краситель	Выкраска, %	Устойчивость окраски, балл		
		к сублимации	к свету	к светопогоде
Желтый 63	0,5	4/3-4	3-4	3-4
	3,0	-	4-5	4-5
Желтый 4К ПЭ	0,5	4/4	4-5	4
	3,0	-	6	5-6
Оранжевый О	0,5	5/5	7	6
	3,0	-	7	6-7
Розовый 2С ПЭ	0,5	5/4-5	-	-
Фиолетовый 2С	0,5	4/4	6-7	5
	3,0	-	6	5-6
Дiazосиний 3	1,5	4/4-3	5	4-5
Синий 2К ПЭ	1,0	5/5	6-7	6
	5,0	-	7	6-7
Фиолетовый ПЭ	1,5	4/3	6-7	6
	2,8	-	7-8	7

Продолжение таблицы 3.5

Коричневый	3,0	4/4	5	4-5
Черный ПЭ	1,0	3-4	4	4

ПЭ материалы с их исключительно плотной структурой и малой доступностью для молекул красителей, тем не менее, при соблюдении рекомендуемых условий хорошо окрашиваются дисперсными красителями при применении высоких температур или специальных интенсификаторов.

Анализ прочностных показателей окрасок и возможных способов крашения показал, что лучшие результаты достигаются при окрашивании ПЭ материала дисперсными красителями с индексом «полиэфирный».

В этой связи для крашения ПЭ составляющей хлопкалавсанового материала при проведении эксперимента рекомендованы следующие красители (*табл. 2.3*).

При проведении эксперимента в необходимых случаях проводилась очистка дисперсных красителей с использованием стандартных методов [101]. На испытаниях разработанной технологии интенсифицированного крашения применялись марки дисперсных красителей из ассортимента фирм и предприятий.

Вывод к разделу 3.1

На основании анализа строения, свойств дисперсных красителей и их устойчивости окрасок к физико-химическим воздействиям для экспериментальной части для окрашивания ПЭ составляющей смесового хлопкалавсанового такни рекомендованы три дисперсных красителя с индексом «полиэфирный»: алый ПЭ (азокраситель), темно-синий ПЭ (производное антрахинона) и желтый 43 ПЭ (гетероциклическая хромофорная система). Формулы выбранных красителей представлены в *табл. 2.3*.

3.2 Выбор интенсифицирующих агентов для крашения ПЭ волокна¹

Низкотемпературное крашение ПЭ материалов осуществляется в присутствии интенсификаторов при температуре, не превышающей 100 °С и, как правило, периодическим способом, который технологически прост, удобен и отвечает выпуску ограниченного объема продукции, что согласуется с современными тенденциями отечественного текстильного производства. В настоящий момент продолжают исследования, связанные с поиском интенсификаторов крашения ПЭ волокна дисперсными красителями [102-105]. Однако, анализ *табл. 1.12* (глава 1) показывает, что большинство традиционных химических интенсификаторов (бензол, нафталин, β -нафтол, бензойная и салициловая кислоты, производные пиридина, фенолы, изопропанол, хлорбензол и др.) являются опасными токсичными веществами, имеющими неприятный запах и представляющими угрозу для человека и окружающей среды. По классификации бензол, β -нафтол, бензойная и салициловая кислоты относятся ко 2-му классу, а дифенилметан и нафталин – к 4-му классу токсикологической опасности. Подобная ситуация заставляет проводить поиск новых видов модифицирующих и интенсифицирующих агентов, лишенных указанных недостатков.

В этой связи в данном разделе диссертационной работы проведен выбор химических соединений, обладающих интенсифицирующим эффектом и характеризующихся низкой токсичностью и экологической безопасностью.

В работах [106-109] доказана эффективность использования ПАВ анионного типа в качестве интенсификаторов крашения трудноокрашиваемых и имеющих собственный цвет текстильных материалов из ПГА волокон. В данном направлении разработаны технологии крашения термостойких арамидных волокон и материалов катионными красителями с использованием алкилсульфатов и алкилфосфонатов натрия с получением хороших показате-

¹ Результаты исследований опубликованы в статье «Использование четвертичных аммониевых соединений для интенсификации процесса крашения полиэфирных волокон / А. П. Михайловская, Н. Е. Серова, А. М. Киселев // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности, 2011. – № 1. – С. 57-61»

лей окрасок и заданным уровнем эксплуатационных свойств. В данном случае, интенсифицирующий эффект выше по сравнению с применением карбоновых и аминокислот и связан с высокими субстантивными свойствами алкилсульфатов и алкилфосфонатов натрия, создающих движущую силу массопереноса анионоактивных детергентов во внутреннюю структуру волокна, способствуя ее разрыхлению.

В качестве предварительного эксперимента в качестве интенсификаторов использовался широкий ряд ПАВ различной природы, характеризующихся низким уровнем токсичности ($\text{ПДК}_{\text{р.з.}} > 40 \text{ мг/м}^3$). На основании результатов биотестирования водных растворов ПАВ с использованием культуры одноклеточных зеленых водорослей *Chlorella Vulgaris* [110], а также согласно литературным данным [66] установлено, что данные вещества являются низкотоксичными и экологически безопасными.

При проведении эксперимента первоначально осуществлена сравнительная оценка колористических и прочностных показателей окрашенной ПЭ ткани: интенсивность окраски по значению координаты цвета «Светлота» (ΔL) в системе *CIE Lab*, разнооттеночность окраски (ΔE), устойчивость окраски к стирке и трению (табл. 3.6).

Таблица 3.6 – Колористические и прочностные показатели окрасок ПЭ ткани, окрашенной в присутствии ПАВ разной ионной природы

ПАВ	Светлота	Разнооттеночность	Устойчивость, балл	
			к стирке	к трению
Краситель дисперсный темно-синий ПЭ				
Монододецилфосфат калия	42,22	1,5	5/5/4	4
Лаурилсульфат натрия	43,29	2,4	5/5/4	4
Олефинсульфонат натрия	40,31	1,8	5/5/4	4
Оксиэтилированный додецилсульфат натрия	46,09	2,1	5/5/4	4
БТМЦА	46,53	0,9	5/5/4	5
Кокоамидопропилбетаин	43,82	2,6	5/5/4	4
Диэтаноламид жирных кислот кокосового масла	46,50	2,5	5/5/4	5
Лауретсульфат натрия	41,27	1,5	5/5/4	5
Аминосилоксан	39,70	1,1	5/5/4	4
Полигликолевый эфир	40,64	1,0	5/5/4	4

Продолжение таблицы 3.6

Краситель дисперсный алый ПЭ				
Монододецилфосфат калия	61,10	1,1	5/5/4	4
Лаурилсульфат натрия	62,64	1,5	5/5/4	4
Олефинсульфонат натрия	63,48	0,8	5/5/4	5
Оксиэтилированный додецилсульфат натрия	60,49	0,9	5/5/4	4
БТМЦА	64,70	0,7	5/5/5	5
Кокоамидопропилбетаин	60,42	1,2	4/4/3	2
Диэтаноламид жирных кислот кокосового масла	62,03	1,3	5/5/4	3
Лауретсульфат натрия	61,41	1,1	5/5/4	5
Аминосилоксан	59,37	1,1	5/5/4	4
Полигликолевый эфир	60,52	1,7	5/5/4	3

Анализ полученных результатов показывает, что анионоактивные и неионогенные ПАВ, используемые в качестве интенсификаторов при окрашивании ПЭ ткани дисперсными азо- и антрахиноновыми красителями, не обеспечивают необходимую интенсивность и ровноту окрасок. Амфотерный ПАВ (кокоамидопропилбетаин) не позволяет достичь требуемого уровня устойчивости окраски к мокрым обработкам и к трению. Наилучшие результаты выявлены при применении КПАВ (БТМЦА). В связи с этим, в качестве интенсификаторов при крашении полиэфирной составляющей хлопкалавсановой ткани дисперсными красителями решено использовать катионоактивные соединения на основе ЧАС.

С целью дополнительного подтверждения целесообразности данной решения проведено окрашивание ПЭ волокна выбранными дисперсными красителями в присутствии традиционных полярных органических интенсификаторов (салициловая кислота, β -нафтол), амфотерного (АмПАВ) и КПАВ. Полученные результаты с данными по интенсивности и прочности окрасок представлены в *табл. 3.7*.

Образцы, окрашенные с применением ПАВ по интенсивности окраски сопоставимы с использованием традиционных интенсификаторов (салициловой кислоты и β -нафтола), но окраски, полученные с применением амфотер-

ных ПАВ (в данном случае, кокоамидоропилбетаина) менее устойчивы к стирке и трению, что согласуется с данными *табл. 3.6*.

Таблица 3.7 – Влияние интенсификаторов на интенсивность и устойчивость окрасок ПЭ волокна дисперсными красителями

Интенсификатор кра- шения	Интенсивность*	Устойчивость, балл	
		к стирке	к трению
Дисперсный темно-синий ПЭ			
Салициловая кислота	46,12	5/5/5	5
β -Нафтол	44,78	5/5/5	5
АмПАВ	48,32	5/5/5	5
КПАВ	46,54	5/5/5	5
Дисперсный алый ПЭ			
Салициловая кислота	65,00	4/5/4	4
β -Нафтол	62,63	4/5/4	4
АмПАВ	68,40	4/5/4	3
КПАВ	64,71	4/5/4	4
Дисперсный желтый 43 ПЭ			
Салициловая кислота	74,68	5/5/5	5
β -Нафтол	74,05	5/5/5	5
АмПАВ	76,12	5/5/5	4
КПАВ	75,12	5/5/5	5

* Интенсивность окраски характеризовали по координате «Светлота» в системе CIELab

Подтверждено, что лучшими интенсифицирующими свойствами обладают КПАВ на основе ЧАС. Известно, что вещества такого типа применяются в процессах крашения текстильных материалов из хлопкового волокна прямыми красителями для закрепления окрасок [111] и в процессах крашения трикотажных полотен из смеси полиамидных и полиуретановых волокон кислотными красителями как выравниватели окраски [112].

Об интенсифицирующем эффекте ЧАС на основе литературных данных можно предположить, что взаимодействие органических солей, содержащих в своей структуре азотсодержащий катион, с ПЭТФ происходит в аморфных зонах полимера. В работе [113] показана благодаря сильно выраженным липофильным свойствам катионов высокая активность различных ЧАС, в том числе, хлорида алкилдиметилбензиламмония, связана с передачей аниона ПЭТФ.

С целью установления продолжительности обработки, при которой поглощение ЧАС ПЭ волокном достигает максимума с одновременным проявлением наибольшей диффузионной активности, экспериментально определена зависимость сорбции рекомендуемых интенсификаторов ПЭ субстратом от продолжительности обработки при 100 °С (рис. 3.1).

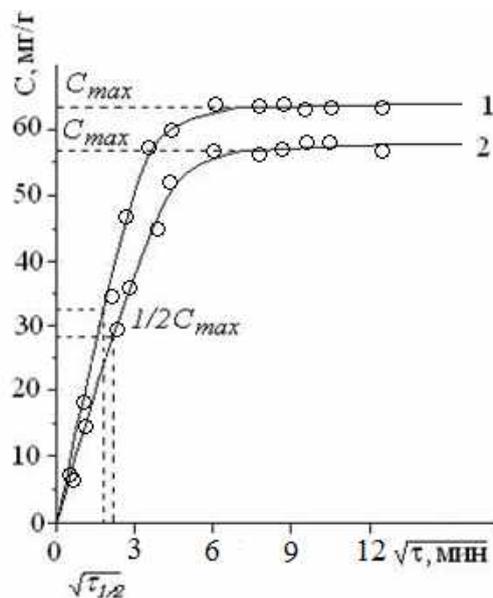


Рисунок 3.1 – Кинетические кривые сорбции ЧАС ПЭ волокном:
1 – ХБДМЦА; 2 – БТМЦА

Анализ кинетических кривых сорбции показывает, что сорбция ЧАС ПЭ волокном достигает максимума (65 и 57 мг/г волокна) при продолжительности обработки, составляющей 25-30 мин, что приблизительно соответствует режиму периодического процесса крашения. Полученные зависимости можно описать математическим уравнением:

$$C_B = C_{max} \frac{\tau}{\tau + M}, \quad (3.1)$$

где C_{max} – максимальная концентрация, τ – время, M – коэффициент, характеризующий скорость изменения концентрации

Кажущиеся коэффициенты диффузии, рассчитанные по уравнению (2.3), составили $0,48 \cdot 10^{-9}$ для ХБДМЦА и $0,65 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ для БТМЦА.

Эти значения свидетельствуют о том, что скорость диффузии интенсификаторов (ЧАС) выше скорости диффузии молекул дисперсных красителей (10^{-11} - $10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$). Можно предположить, что в процессе крашения ПЭ воло-

на дисперсными красителями первоначально с субстратом взаимодействует интенсификатор, создавая условия для создания избыточного свободного объема в структуре ПЭТФ с соответствующей активизацией стадий диффузии и фиксации молекул красителей. В этом состоит интенсифицирующий эффект ЧАС.

Данное заключение хорошо согласуется с результатами исследований, представленными в докторской диссертации А. П. Михайловской, где, в частности, раскрывается механизм интенсифицирующего действия ЧАС при крашении ПЭ волокон дисперсными красителями, состоящий «в образовании π -комплексов КПАВ с ароматическими ядрами и карбонильными группами ПЭТФ с созданием условий для сорбции молекул воды и красителей». Показано, что ЧАС оказывают влияние на аморфные области ПЭ волокна, повышают его сорбционные свойства. «При этом сорбция молекул дисперсных красителей происходит на поверхности волокна, в том числе, с учетом функциональных групп хлорида или бромида аммония, с увеличением сродства красителя к волокну и проявлением тормозящего эффекта по отношению к внутренней диффузии молекул красящего вещества».

С целью установления концентрации интенсификатора в красильной ванне, образцы текстильных материалов (ткань, трикотажное полотно) из ПЭ волокон окрашивали в лабораторных условиях периодическим способом красителем дисперсным темно-синим ПЭ (1 г/л) с введением в красильную ванну интенсификаторов на основе ЧАС (ХБДМЦА и БТМЦА) в количестве от 0,5 до 1,5 г/л (данный интервал концентраций выбран при условии, что концентрация КПАВ в водном растворе не должна превышать величины ККМ).

Для оценки эффективности интенсификаторов крашение образцов также проводили без введения аммониевых солей в красильную ванну. У окрашенных образцов определяли показатели интенсивности окраски (по функции ГКМ) и устойчивости к мокрым обработкам (стирке) и трению (в соответствии с ГОСТ). Полученные результаты представлены в *табл. 3.8*.

Таблица 3.8 – Оценка интенсифицирующего действия ЧАС при крашении материалов из ПЭ волокон

№	Текстильный материал	Интенсификатор, г/л	Интенсивность окраски	Устойчивость окраски, балл	
				к стирке	к трению
1	Ткань	ХБДМЦА; 0,5	55,87	5/5/5	5
2		ХБДМЦА; 1,0	44,06	5/5/5	5
3		ХБДМЦА; 1,5	44,26	5/5/5	5
4		БТМЦА; 0,5	54,08	5/5/5	5
5		БТМЦА; 1,0	44,13	5/5/5	5
6		БТМЦА; 1,5	44,09	5/5/5	5
7	Трикотаж	ХБДМЦА; 0,5	54,30	5/5/5	5
8		ХБДМЦА; 1,0	44,62	5/5/5	5
9		БТМЦА; 0,5	50,37	5/5/5	5
10		БТМЦА; 1,0	43,49	5/5/5	5

Примечание: интенсивность окраски характеризовали по координате «Светлота» в системе *CIE Lab*, краситель дисперсный темно-синий ПЭ, модуль ванны – 30; температура – 100 °С; продолжительность крашения – 25 мин.

Анализ данных *табл. 3.8* показывает, что по указанным выше причинам, водные растворы ЧАС концентрацией 1 г/л обладают выраженным интенсифицирующим эффектом, и их присутствие в красильной ванне позволяет существенно (в два раза и более) повысить интенсивность полученных окрасок и на 1-2 балла – их устойчивость к трению и стирке. Увеличение концентрации интенсификатора более 1 г/л нецелесообразно, т. к. это не приводит к улучшению колористических и прочностных показателей окрасок в связи с максимумом равновесного насыщения волокна дисперсным красителем в заданных условиях процесса крашения.

Далее проведено сравнение интенсифицирующей способности ЧАС с аналогичной способностью традиционных интенсификаторов (*табл. 3.9*).

Таблица 3.9 – Сравнение эффективности действия интенсификаторов при крашении ПЭ ткани дисперсными красителями

Интенсификатор	Интенсивность*	Прочность окраски, балл	
		к стирке	к трению
Краситель дисперсный темно-синий ПЭ			
Салициловая кислота	46,12	5/5/5	5
β -Нафтол	44,78	5/5/5	5
ХБДМЦА	44,39	5/5/5	5
БТМЦА	46,54	5/5/5	5
Краситель дисперсный алый ПЭ			
Салициловая кислота	65,00	4/5/4	4
β -Нафтол	62,63	4/5/4	4
ХБДМЦА	64,52	4/5/4	4
БТМЦА	64,71	4/5/4	4
Краситель дисперсный желтый 43 ПЭ			
Салициловая кислота	74,68	5/5/5	5
β -Нафтол	74,05	5/5/5	5
ХБДМЦА	74,38	5/5/5	5
БТМЦА	75,12	5/5/5	5

* Интенсивность окраски характеризовали по координате «Светлота» в системе *CIELab*

Установлено, что интенсифицирующая эффективность действия предлагаемых интенсификаторов на основе ЧАС (БТМЦА и ХБДМЦА) сопоставима, а, в ряде случаев, выше по сравнению с традиционными «переносчиками» (β -нафтолом и салициловой кислотой).

Рекомендуемые интенсификаторы используются в процессе крашения полиэфирного волокна дисперсными красителями в концентрации 1 г/л с обеспечением высокого качества формируемых окрасок. В отличие от традиционных химических интенсификаторов, они нетоксичны, безвредны, не создают экологических проблем и имеют невысокую стоимость.

Выводы к разделу 3.2

1. Обоснована и доказана возможность использования КПАВ на основе ЧАС в качестве интенсификаторов крашения ПЭ волокнистой составляющей смесовой ткани дисперсными красителями с раскрытием предполагаемого механизма их интенсифицирующего действия при температурах крашения, не превышающих 100 °С.

2. Отмечено пластифицирующее влияние ЧАС на структуру ПЭ волокна, преимущественно в аморфных областях. Рассчитанные значения скорости диффузии ЧАС показали, что интенсификатор диффундирует в волокно быстрее дисперсного красителя. Сорбируясь первым, хлорид или бромид аммония создает дополнительные центры взаимодействия с дисперсным красителем, что приводит к повышению сродства дисперсного красителя к ПЭ волокну и снижению скорости его внутренней диффузии в объеме волокнообразующего полимера.

3. Рекомендована концентрация интенсификаторов (ХБДМЦА, БТМЦА) в красильной ванне на уровне 1 г/л. Показано, что их применение в условиях периодического низкотемпературного крашения ПЭ волокон позволяет получить окраски с более высокими колористическими и прочностными показателями по сравнению с использованием традиционных токсичных интенсификаторов (β -нафтола и салициловой кислоты).

3.3 Состояние дисперсных красителей в водных растворах ЧАС²

Методом динамического рассеяния света на спектрометре «Photocor Complex» определен характер изменения размера ЧАС (ХБДМЦА) и дисперсных азо- и антрахиноновых красителей (соответственно, алого ПЭ и темно-синего ПЭ), как в индивидуальном состоянии, так при совместном нахождении в водном растворе. Полученные результаты представлены на *рис. 3.2-3.8*.

На основании проведенных измерений установлено, что в водном растворе дисперсный краситель находится, в основном, в форме ассоциатов со средним размером частиц 160 и 116 нм, соответственно, для красителя дисперсного алого ПЭ и темно-синего ПЭ. Для указанных красителей в водной среде в присутствии ХБДМЦА выявлены частицы размером, соответственно, 445 и 201 нм при одновременном снижении доли индивидуального красителя и интенсификатора. Это дает возможность утверждать, что в водном растворе ХБДМЦА, дисперсный краситель имеет сложную сольватную оболочку из молекул и ионов ЧАС и воды.

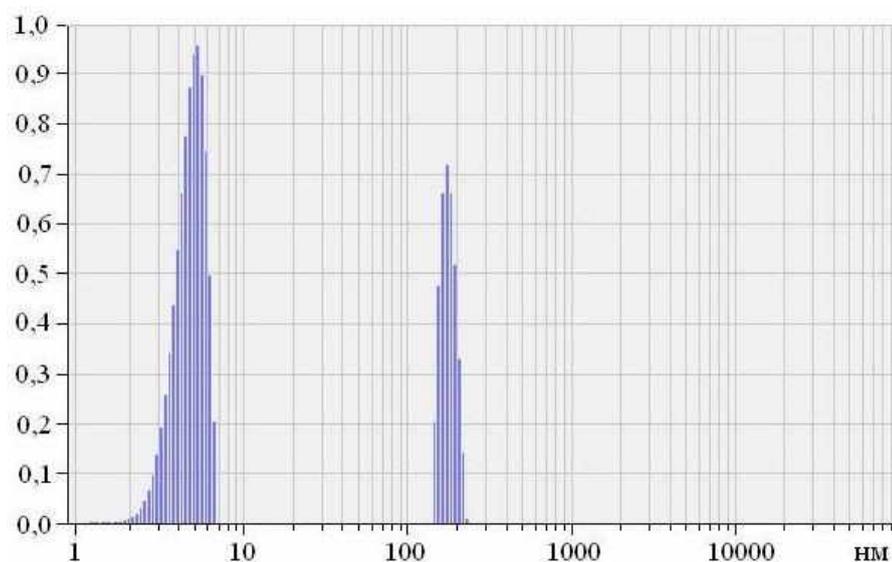


Рисунок 3.2 – Размер частиц ХБДМЦА в водном растворе

² Результаты изучения межмолекулярного взаимодействия между ЧАС и красителем изложены в статье «Взаимодействие дисперсных красителей с четвертичными аммониевыми соединениями в процессах колорирования полиэфирных волокон / А. П. Михайловская, Н. Е. Серова, М. В. Горюнова, А. М. Киселев // Химическая технология, 2013. – № 5. – С. 304-307»

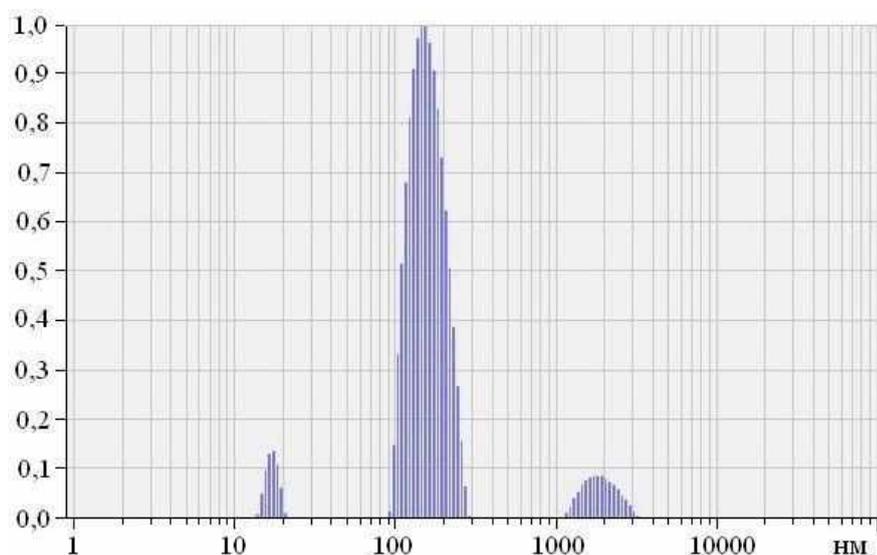


Рисунок 3.3 – Размер частиц красителя дисперсного алого ПЭ в водном растворе

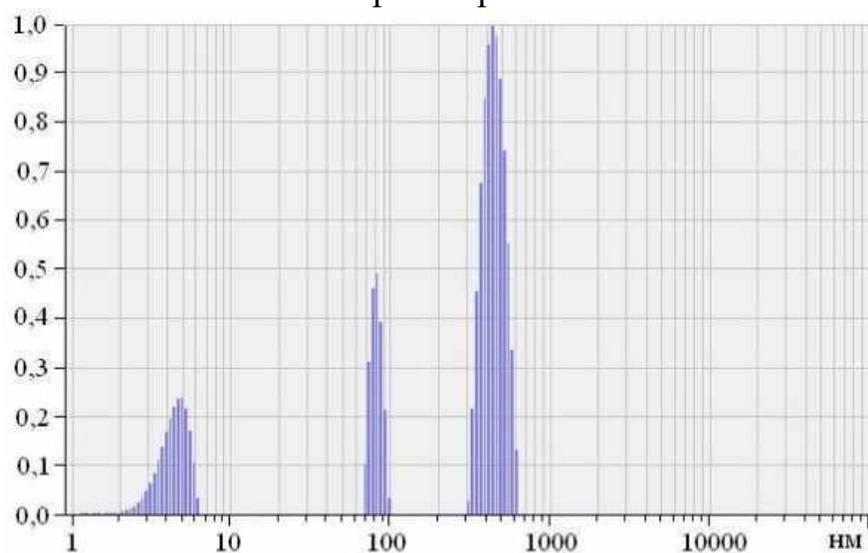


Рисунок 3.4 – Размер частиц в водной системе «краситель дисперсный алый ПЭ-ХБДМЦА»

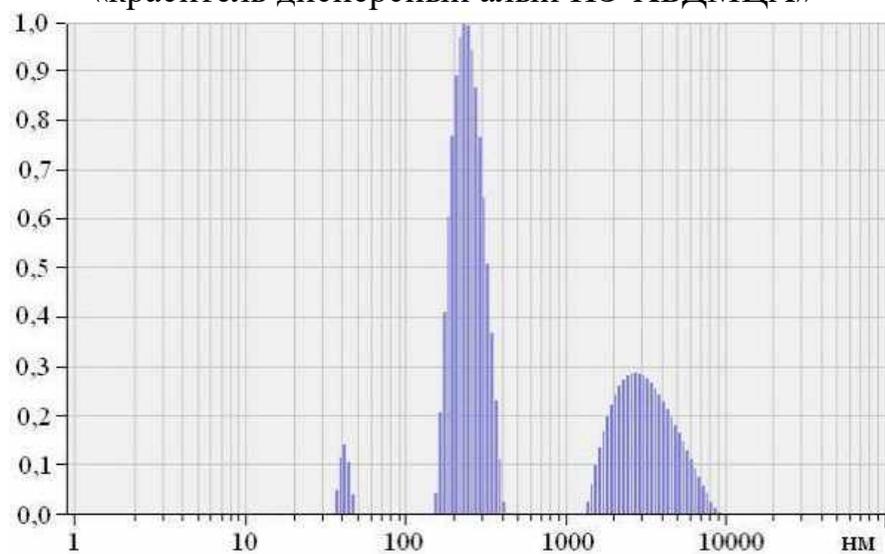


Рисунок 3.5 – Размер частиц в водной системе после нагревания «краситель дисперсный алый ПЭ-ХБДМЦА»

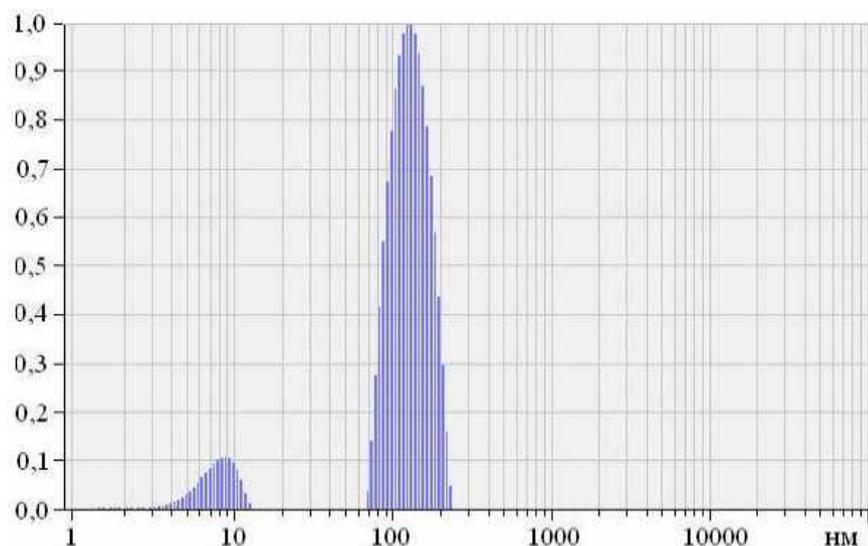


Рисунок 3.6 – Размер частиц красителя дисперсного темно-синего ПЭ в водном растворе

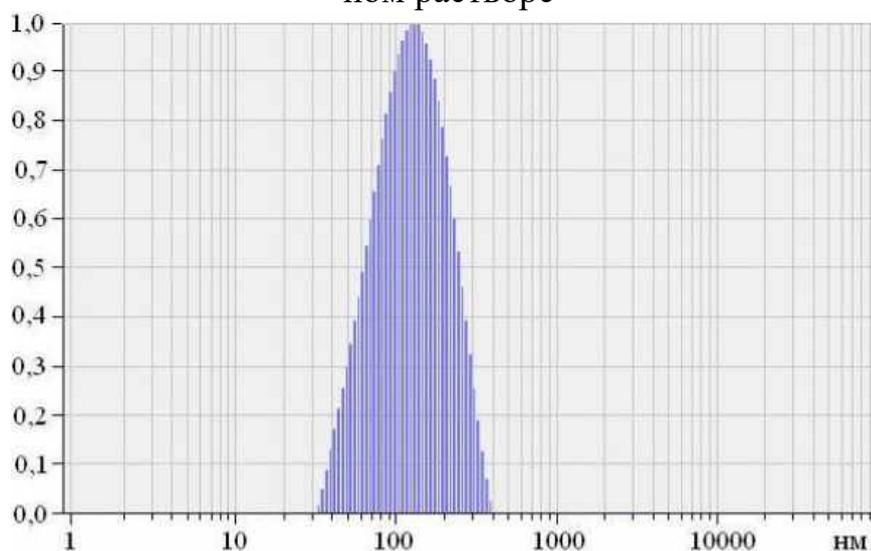


Рисунок 3.7 – Размер частиц в водной системе «краситель дисперсный темно-синий ПЭ-ХБДМЦА»

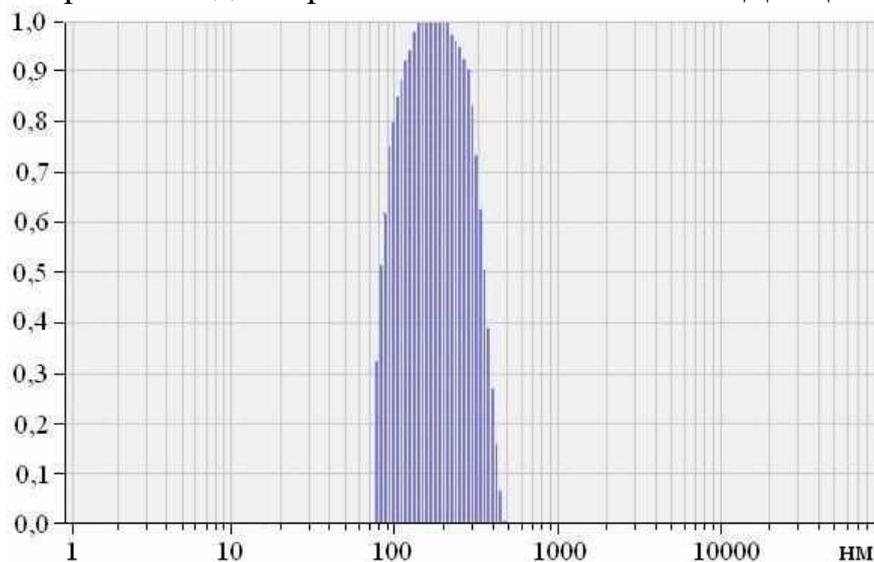


Рисунок 3.8 – Размер частиц в водной системе после нагревания «краситель дисперсный темно-синий ПЭ-ХБДМЦА»

Можно сделать предположение, что ЧАС взаимодействует с кислотными функциональными группами красителя за счет сил Ван-дер-Ваальса и гидрофобно-гидрофобного взаимодействия вода локализуется вблизи ауксохромных групп основного характера. При нагревании до 100 °С размер комплекса «краситель-интенсификатор» увеличивается, при этом доля молекул аммониевой соли и частиц красителей практически сводится к нулю.

Проведенные исследования доказали наличие межмолекулярного взаимодействия в красильной ванне ХБДМЦА и дисперсного красителя, что диктует построение технологии периодического крашения смесовой хлопкополиэфирной ткани при температуре, не превышающей 100 °С с последовательным введением компонентов. При этом рекомендуется первоначальное введение в ванну интенсификатора с последующим добавлением дисперсного красителя.

Выводы к разделу 3.3

1. Определены методом динамического рассеяния света размеры частиц дисперсных красителей и интенсификатора, а также продуктов их взаимодействия в красильной ванне в условиях крашения. Доказано наличие комплексов между ЧАС и дисперсным красителем при комнатной температуре, что нагревание раствора приводит к увеличению размера частиц «краситель-интенсификатор» и снижению доли мономолекулярной фракции дисперсного красителя.

2. На основании полученных результатов рекомендовано при приготовлении красильной ванны для периодического крашения хлопкалавсановой ткани при температуре, не превышающей 100 °С введение компонентов в следующей последовательности: интенсификатор (например, ХБДМЦА), дисперсный краситель.

3.4 Термодинамические и кинетические параметры процесса интенсифицированного крашения ПЭ волокна дисперсными красителями. Разработка технологического режима крашения³

Для получения данных, характеризующих сорбционно-диффузионные явления в системе «интенсификатор-краситель-волокно», рассчитывали концентрацию дисперсных красителей ($C_в$) по разнице концентраций в красильной ванне до крашения ($C_{нач}$) и после ($C_{ост}$). Полученные значения концентрации дисперсного красителя на полиэфирном волокне при крашении с интенсификаторами представлены в *табл. 3.10*.

Таблица 3.10 – Влияние интенсификаторов на основе ЧАС на сродство ($-Δμ$) дисперсного красителя (алый ПЭ) к ПЭ волокну

$C_{нач}$		D	$C_{ост}$, г/кг	$C_в$, г/кг	$-Δμ$, кДж/моль
%	г/кг				
Без интенсификатора					
0,5	0,165	0,0923	0,0627	2,932	11,452
1,0	0,330	0,1467	0,131	5,981	11,857
1,5	0,495	0,2823	0,294	6,037	9,369
2,0	0,660	0,4486	0,462	5,932	7,913
2,5	0,825	0,5987	0,625	6,011	7,021
ХБДМЦА					
0,5	0,165	0,0143	0,016	4,612	17,487
1,0	0,330	0,0264	0,031	8,961	17,534
1,5	0,495	0,1431	0,149	9,023	12,717
2,0	0,660	0,3553	0,356	9,124	10,057
2,5	0,825	0,5225	0,528	9,070	8,818
БТМЦА					
0,5	0,165	0,0362	0,037	3,842	14,397
1,0	0,330	0,0489	0,044	8,270	16,218
1,5	0,495	0,2035	0,221	8,215	11,207
2,0	0,660	0,3671	0,383	8,303	9,537
2,5	0,825	0,5250	0,550	8,252	8,398

³ Результаты определения термодинамических параметров крашения полиэфирного волокна дисперсными красителями в присутствии ЧАС и их обсуждение изложены в статье «Использование четвертичных аммониевых соединений для интенсификации процесса крашения полиэфирных волокон / А. П. Михайловская, Н. Е. Серова, А. М. Киселев // Технология легкой промышленности, серии Известия вузов, 2011. – № 1. – С. 57-61»

Построенные на основе данных табл. 3.10 изотермы равновесной сорбции для двух дисперсных красителей в отсутствии и в присутствии ЧАС приведены на рис. 3.9.

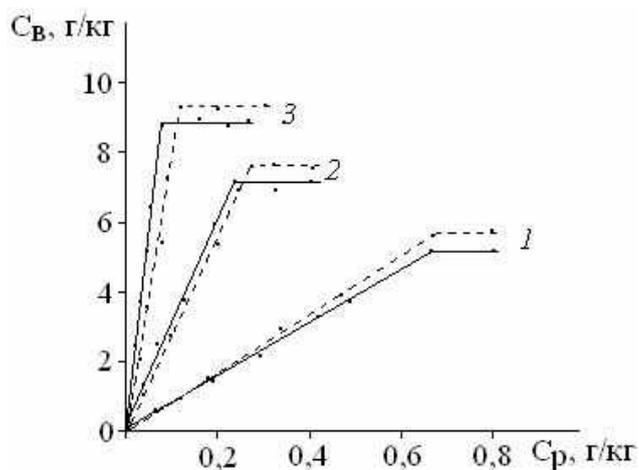


Рисунок 3.9 – Изотермы сорбции красителей ПЭ волокном:
 1 – без интенсификатора, 2 – БТМЦА, 3 – ХБДМЦА,
 ----- дисперсный алый ПЭ; - - - - дисперсный темно-синий ПЭ

Анализ линейных изотерм сорбции исследуемых красителей на ПЭ волокне свидетельствует об их диффузионном распределении в субстрате [114] в соответствии с уравнением:

$$K = \frac{C_B}{C_P} \quad (3.2)$$

Вещество распределяется между двумя фазами, которые не смешиваются, таким образом, что отношение концентраций в обеих фазах является постоянной величиной при постоянной температуре.

Повышенное содержание красителя на волокне при крашении в присутствии интенсификаторов (кривые 2 и 3, рис. 3.12) подтверждает рост эффективности окрашивания при содержании в красильной ванне БТМЦА или ХБДМЦА.

Движущую силу процесса сорбции красителя (термодинамическое сродство) рассчитывали по формуле (2.1). При этом $a_s/a_p = C_s/C_p$ (C_s и C_p концентрации красителя на волокне и в растворе) [81].

Для построения кинетических кривых выщирания дисперсных красителей ПЭ волокном в присутствии интенсификаторов и без них, образцы волокна окрашивали в ванне с модулем 30, содержащей краситель – 2 % от

массы волокна, интенсификатор – 5 г/л, вода – остальное при 100 °С в течение 10, 20, 30, 40, 50 и 60 мин. Остаточную концентрацию красителя в краильной и промывной ваннах определяли спектрофотометрическим методом по значениям оптической плотности растворов.

Для красителя дисперсного алого ПЭ значения его концентрации в остаточной ванне и на волокне приведены в *табл. 3.11*.

Таблица 3.11 – Зависимость концентрации красителя дисперсного алого ПЭ на ПЭ волокне (C_v) от его концентрации в обрабатывающем растворе (C_p) в результате периодического крашения, в г/кг волокна

Время,		Без интенсификатора		ХБДМЦА		БТМЦА	
мин	$\sqrt{\tau}$	C_p	C_v	C_p	C_v	C_p	C_v
10	3,16	0,25	2,38	0,15	5,47	0,19	4,08
20	4,47	0,20	3,87	0,09	7,28	0,12	6,31
30	5,48	0,17	4,82	0,07	7,85	0,08	7,38
40	6,32	0,15	5,34	0,04	8,63	0,07	7,81
50	7,07	0,14	5,72	0,03	8,98	0,06	8,01
60	7,75	0,13	5,91	0,02	9,21	0,05	8,30

По полученным данным выстроены кинетические кривые выбирания дисперсных красителей полиэфирным волокном в присутствии и отсутствии интенсификаторов (ЧАС) (*рис. 3.10*).

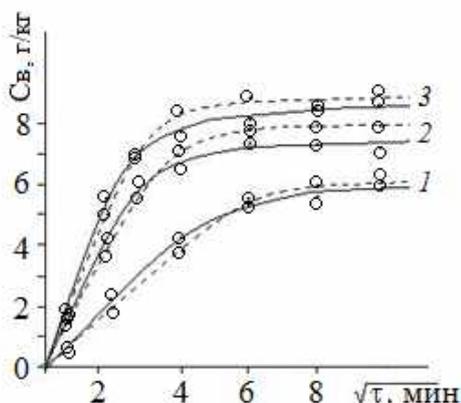


Рисунок 3.10 – Кинетические кривые выбирания дисперсных красителей ПЭ волокном:

1 – без интенсификатора; 2 – БТМЦА; 3 – ХБДМЦА
 ----- алый ПЭ, - - - - -темно-синий ПЭ

На основании полученных результатов были рассчитаны по формуле (2.3) и представлены в *табл. 3.12* значения кажущихся коэффициентов диффузии для варианта низкотемпературного периодического крашения с ис-

пользованием интенсифицирующих агентов. Для расчетов использовали полученные экспериментальным путем значения: радиус волокна – $25 \cdot 10^{-6}$ м, доля красителя на волокне $\alpha_{\text{без интенсиф.}} = 0,9385$; $\alpha_{\text{ХБДМЦА}} = 0,9885$; $\alpha_{\text{БТМЦА}} = 0,7335$.

Таблица 3.12 – Значения стандартного термодинамического сродства ($-\Delta\mu^{\circ}$) и кажущегося коэффициента диффузии (D) дисперсных красителей по отношению к ПЭ волокну

Дисперсный краситель	Интенсификатор	$-\Delta\mu^{\circ}$, кДж/моль	$D \cdot 10^8$, см ² /с
Алый ПЭ	-	7,913	4,17
	ХБДМЦА	10,057	3,35
	БТМЦА	9,537	0,53
Темно-синий ПЭ	-	10,841	4,12
	ХБДМЦА	19,450	2,81
	БТМЦА	18,307	0,96

Представленные данные показывают, что введение в красильную ванну ЧАС приводит к повышению химического сродства дисперсных красителей к ПЭ волокну и одновременно к снижению значений коэффициентов диффузии в свободный объем волокнообразующего полимера. Это связано с первоочередным распределением интенсификаторов (ХБДМЦА и БТМЦА) на поверхности волокон с их насыщением дополнительным количеством активных функциональных групп, способных к физико-химическому с молекулами дисперсных красителей. Одновременно такое взаимодействие оказывает тормозящий эффект на внутреннюю диффузию красителя в объем волокна, что способствует формированию более равномерных окрасок⁴.

Предварительные исследования показали возможность окрашивания полиэфирной составляющей смесовой ткани дисперсными красителями при температуре не выше 100 °С в присутствии интенсификаторов на основе катионоактивных азотсодержащих соединений.

⁴ Результаты определения регламентов крашения для получения окрашенных текстильных материалов, содержащих полиэфирные волокна, с высокими потребительскими свойствами обсуждены на конференции «Инновации молодежной науки» [Разработка интенсифицированной технологии крашения хлопколавсановой ткани / А. П. Михайловская, Н. Е. Серова, М. С. Калугина // Инновации молодежной науки: тез. докл. Всерос. науч. конф. молодых ученых / С.-Петербургск. гос. ун-т технологии и дизайна. – СПб.: ФГБОУВПО «СПГУТД», 2013. – С. 138].

При проведении эксперимента по определению температуры крашения ПЭ волокна был выбран интервал температур 80-100 °С, поскольку технологический режим при температуре ниже температуры стеклования полимера (80 °С) теоретически неоправдан, а выше 100 °С не требует применения интенсификатора. Влияние температуры крашения в присутствии ЧАС на интенсивность окрасок ПЭ образцов показано на *рис. 3.11* и в *табл. 3.13*.

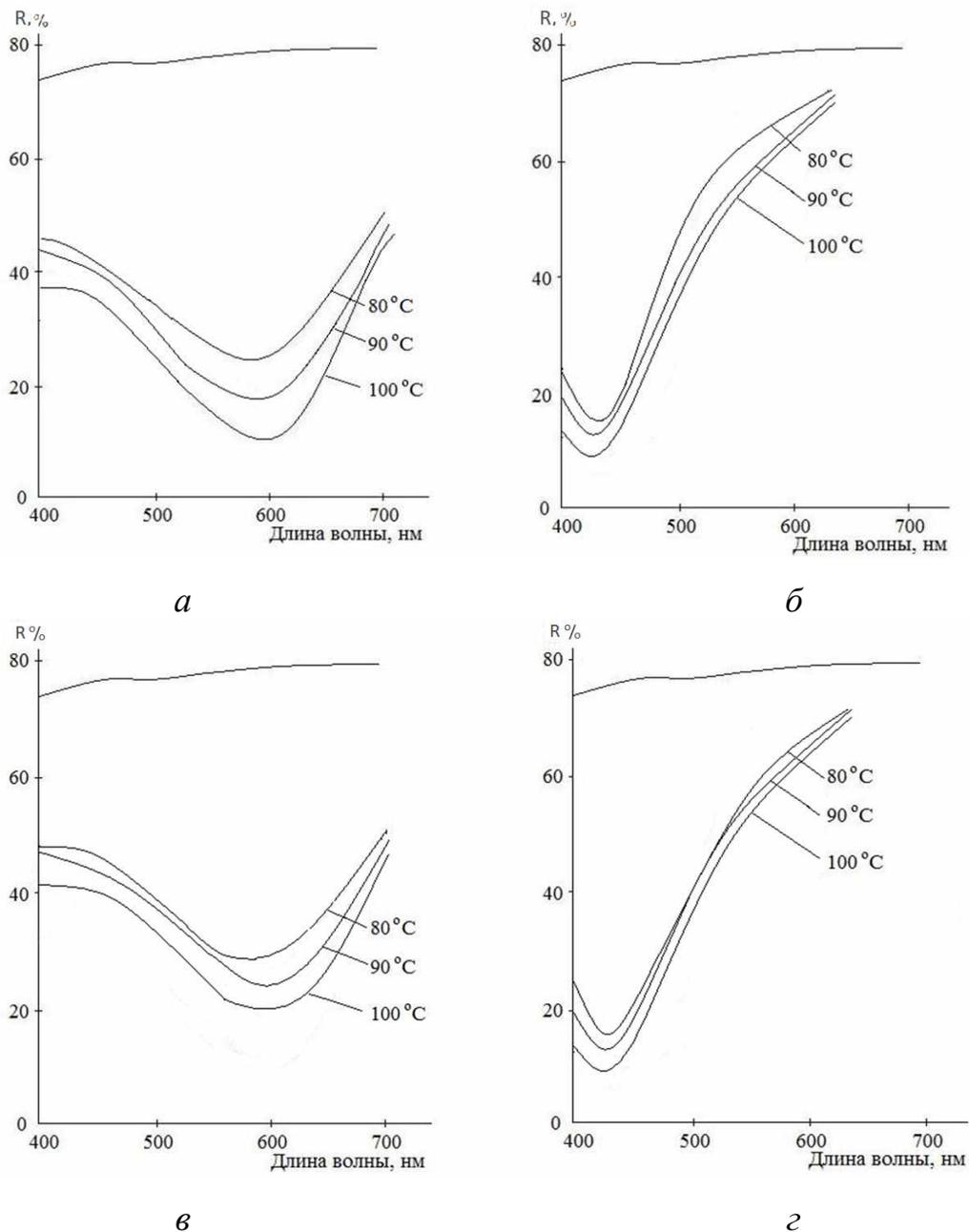


Рисунок 3.11 – Влияние температуры крашения в присутствии интенсификаторов на коэффициент отражения окраски ПЭ ткани *а, в* -дисперсный темносиний ПЭ; *б, г* - дисперсный желтый 43 ПЭ; *а, б* – ХБДМЦА; *в, г* – БТМЦА

Таблица 3.13 – Влияние температуры (T) крашения на коэффициент отражения (R) окрашенной ПЭ ткани

ЧАС	Краситель	T , °С	R , %
ХБДМЦА	Дисперсный желтый 43 ПЭ	80	18,1
		90	15,3
		100	10,3
	Дисперсный темно-синий ПЭ	80	27,4
		90	20,1
		100	10,7
БТМЦА	Дисперсный желтый 43 ПЭ	80	17,9
		90	15,8
		100	10,7
	Дисперсный темно-синий ПЭ	80	31,2
		90	25,9
		100	20,1

На *рис. 3.12* представлены спектры отражения образцов ПЭ ткани, окрашенной в присутствии рекомендуемых интенсификаторов на основе ЧАС при температурах 90, 95 и 100 °С.

Повышение температуры крашения увеличивает накрашиваемость ПЭ материала, что связано с ростом подвижности не только молекул интенсификатора и дисперсного красителя, но и макромолекул ПЭТФ в интервале температур 80-100 °С. В присутствии ХБДТЦА окраски высокого качества могут быть получены при проведении процесса крашения при температуре 95 °С.

Для определения продолжительности процесса крашения образцы ПЭ волокна окрашивались в красильной ванне ($MV=30$), содержащей: дисперсный краситель – 2 % от массы волокна; интенсификатор – 1 г/л; вода – остальное при 95 °С в течение 20, 30, 40, 50 и 60 мин. Показатели интенсивности окраски (по координате цвета «Светлота») различными дисперсными красителями представлены в *табл. 3.14*.

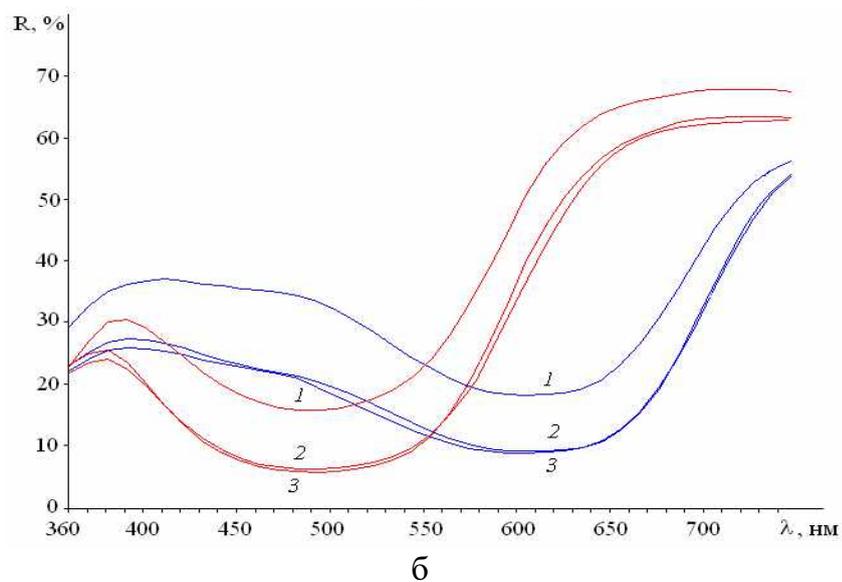
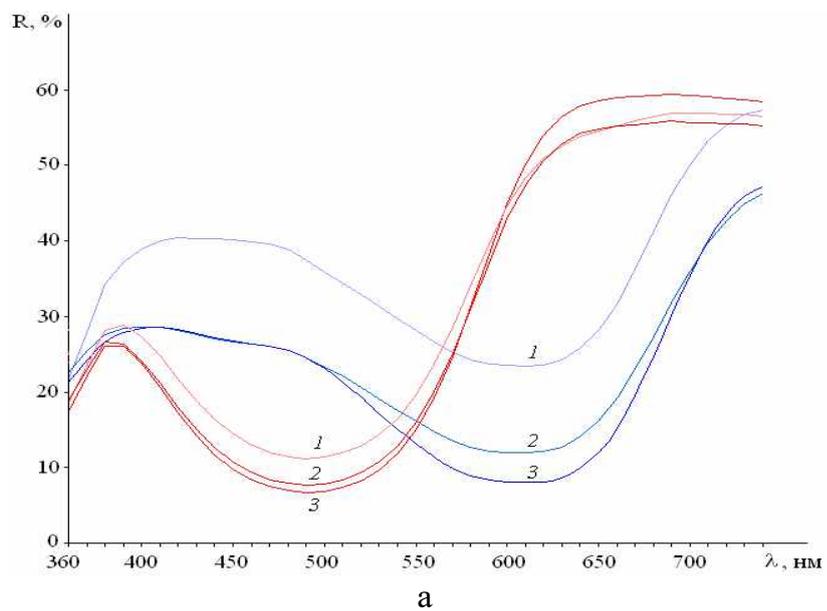


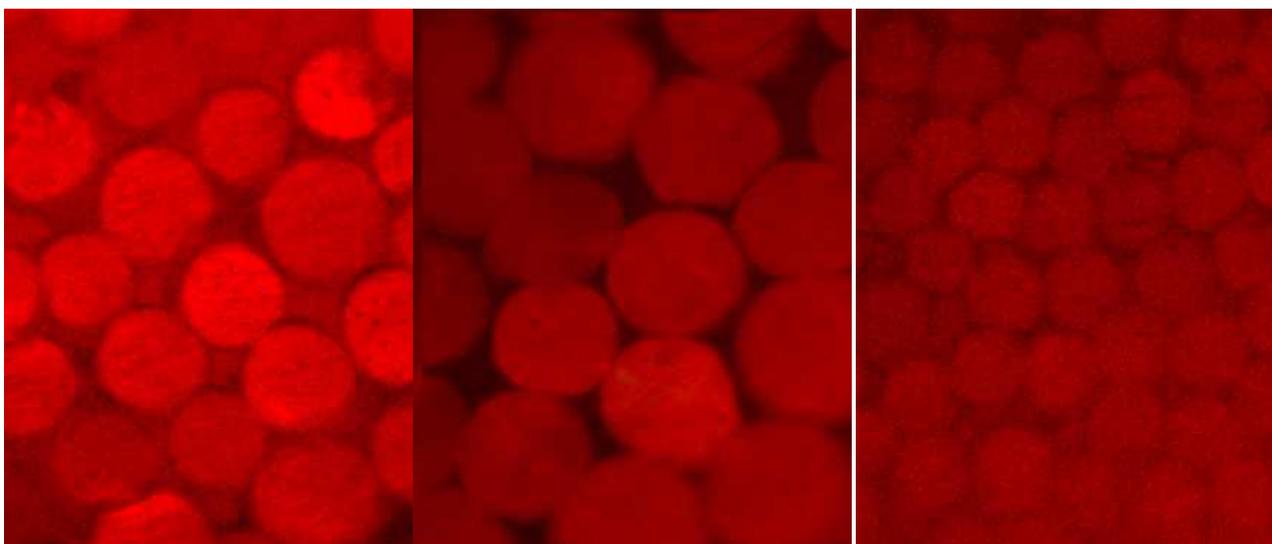
Рисунок 3.12 – Спектры отражения образцов ПЭ ткани, окрашенной дисперсным алым ПЭ в присутствии ЧАС:
a – ХБДМЦА; *б* – БТМЦА. Температура крашения, °С: 1 – 90; 2 – 95; 3 – 100.

Таблица 3.14 – Влияние продолжительности крашения на интенсивность окрасок образцов ПЭ волокон

Интенсификатор	Дисперсный краситель	Время крашения, мин	Интенсивность*
ХБДМЦА	желтый 43 ПЭ	20	85,1
		30	78,8
		40	75,5
		50	71,3
		60	70,8
	темно-синий ПЭ	20	57,3
		30	48,8
		40	47,9
		50	45,5
		60	45,8
	алый ПЭ	20	72,9
		30	66,2
		40	64,4
		50	54,8
		60	54,3
БТМЦА	желтый 43 ПЭ	20	90,1
		30	83,1
		40	77,7
		50	75,1
		60	74,7
	темно-синий ПЭ	20	64,6
		30	53,5
		40	50,7
		50	47,1
		60	46,8
	алый ПЭ	20	78,9
		30	67,6
		40	66,3
		50	65,1
		60	64,9

*Интенсивность окраски характеризовали по координате «Светлота» в системе CIE*Lab*

Устойчивость окраски зависит от глубины проникновения дисперсного красителя во внутренний объем ПЭ волокна. С целью оценки влияния данного фактора были получены и проанализированы микрофотографии поперечных срезов полиэфирного волокна, окрашенного красителем дисперсным алым ПЭ в присутствии ХБДМЦА (рис. 3.13).



10 мин

40 мин

60 мин

Рисунок 3.13 – Микрофотографии поперечных срезов ПЭ волокна, окрашенного дисперсным алым ПЭ в присутствии интенсификатора в течение различного времени

Микрофотографические данные показывают, что возможность глубокого прокрашивания ПЭ волокна в течение 50-60 мин при температуре 95 °С в присутствии интенсификатора (ХБДМЦА, 1 г/л).

Как следствие этого, полученные в указанных условиях крашения образцы имеют высокие колористические (цветометрические) и прочностные показатели окрасок (табл. 3.15 и 3.16).

Таблица 3.15 – Цветометрические показатели окрасок ПЭ ткани, окрашенной дисперсными красителями по рекомендуемому режиму

Состав ванны	R, %	K/S	L	a	b	ΔE
Дисперсный темно-синий ПЭ						
ХБДМЦА	10,69	3,75	47,50	-1,13	-16,68	0,8
БТМЦА	11,92	3,24	45,12	-1,93	-18,53	0,9
Дисперсный алый ПЭ						
ХБДМЦА	5,89	7,54	39,99	46,69	30,21	0,6
БТМЦА	7,07	6,18	39,09	43,48	28,12	0,7

Таблица 3.16 – Прочностные показатели окрашенной ПЭ ткани

Состав ванны	Прочность окраски, балл		
	к стирке	к сухому трению	к светопогоде
Дисперсный темно-синий ПЭ			
ХБДМЦА (95 °С)	5/5/5	5	5
БТМЦА (100 °С)	5/5/5	5	5

Таким образом, для крашения ПЭ составляющей смесовой ткани рекомендуется окрашивание дисперсными красителями по периодическому способу в присутствии интенсификатора (ХБДМЦА, 1 г/л) при 95 °С в течение 50 мин.

Если обратить внимание на потребительские и эксплуатационные качества хлопка-вискозы, то требуется ответ на вопрос о влиянии рекомендуемых интенсификаторов на физико-механические показатели волокнистого материала. В *табл. 3.17* отражены физико-механические характеристики ПЭ волокон, обработанных водными растворами традиционных (салициловая кислота) и рекомендуемых химических интенсификаторов (в отсутствие и присутствии дисперсных красителей). Режим обработки: концентрация интенсификатора – 1 г/л; температура – 100 °С, продолжительность – 30 мин.

Таблица 3.17 – Физико-механические показатели ПЭ ткани (основа/уток), после обработки водными растворами интенсификаторов

Состав ванны	Разрывная нагрузка, кН	Удлинение при разрыве, %
Не обработанный	0,74/0,64	43/39
Салициловая кислота		
без красителя	0,67/0,61	32/30
краситель желтый прочный 43 ПЭ	0,66/0,60	34/32
краситель темно-синий ПЭ	0,67/0,60	33/32
ХБДМЦА		
без красителя	0,69/0,62	41/36
краситель желтый прочный 43 ПЭ	0,69/0,62	41/35
краситель темно-синий ПЭ	0,68/0,61	41/35
БТМЦА		
без красителя	0,71/0,63	42/30
краситель желтый прочный 43 ПЭ	0,69/0,62	41/37
краситель темно-синий ПЭ	0,69/0,63	41/37

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что применение интенсификаторов на основе ЧАС обеспечивает лучшее сохранение физико-механических свойств окрашенного материала по сравнению с использованием традиционного «переносчика» (салициловой кислоты). Обработка салициловой кислотой снижает прочность окрашенной ткани на 10,8 % по ос-

нове и на 6,3 % - по утку, а применение катионоактивных аммониевых соединений, соответственно, на 5-8 и 1,6-3 %.

Следовательно, применение рекомендуемых интенсификаторов крашения, наряду с высокой эффективностью их целевого действия менее опасны для хлопколавсановых тканей с точки зрения их износостойкости и прочности в процессе эксплуатации по сравнению с традиционными интенсификаторами на основе полярных органических веществ.

Выводы к разделу 3.4

1. Изучены термодинамические и кинетические параметры процесса крашения ПЭ волокон дисперсными красителями в присутствии интенсифицирующих веществ. Показано, что наличие ЧАС на поверхности ПЭ волокна вдвое повышает средство дисперсных красителей с одновременным торможением скорости их внутренней диффузии в волокне (в 4-5 раз), что способствует увеличению окрашиваемости и равномерности сформированных окрасок;

2. На основании анализа результатов исследования сорбции дисперсных красителей ПЭ волокном (изотерм сорбции, кинетических зависимостей) рекомендованы параметры технологического режима. В результате для крашения ПЭ волокнистой компоненты периодическим способом в присутствии интенсификаторов на основе ЧАС концентрацией 1 г/л рекомендована температура крашения – 95 °С и продолжительность процесса – 50 мин. Доказано, что в этом случае возможно получение окрасок с высокими колористическими и прочностными показателями при сохранении физико-механических характеристик окрашенного материала.

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 3

1. Обоснована и доказана возможность использования азотсодержащих КПАВ в качестве интенсификаторов процесса крашения ПЭ составляющей смесовой хлопколавсановой ткани дисперсными красителями по периодическому способу при температуре, не выше 100 °С.

2. На основании анализа химического строения хромофорных систем и ауксохромных групп дисперсных красителей, рассмотрения их выпускных форм и базовых свойств, определяющих колористические и прочностные показатели окрасок, осуществлен выбор трех марок красителей данного класса для проведения исследований по крашению ПЭ волокнистой составляющей хлопколавсановой ткани.

3. С использованием метода динамического рассеяния света определены размеры дисперсных красителей, интенсификатора и их комплексов в водной среде. Доказано наличие межмолекулярного взаимодействия между дисперсным красителем и ЧАС. Установлено, что нагревание раствора приводит к увеличению размера комплекса «краситель-интенсификатор» и повышению доли мономолекулярной фракции дисперсного красителя. Рекомендовано при приготовлении красильной ванны введение в первую очередь интенсификатора, а затем дисперсного красителя.

4. Показано, что более высокая скорость диффузии интенсификатора по сравнению с красителем и его первостепенное введение в красильную ванну обуславливает первоочередную сорбцию ЧАС на поверхности субстрата, что способствует повышению сродства дисперсных красителей и снижению скорости их внутренней диффузии с улучшением крашиваемости ПЭ волокна и ровноты формируемых окрасок.

5. Рекомендована концентрация интенсификаторов (ХБДМЦА и БТМЦА) в красильной ванне на уровне 1 г/л. Показано, что их применение в режиме низкотемпературного периодического крашения ПЭ материалов позволяет получить окраски с более высокими колористическими показателями

по сравнению с использованием традиционных токсичных полярных органических веществ (β -нафтол, салициловая кислота и др.).

6. На основании анализа температурных и кинетических зависимостей сорбции дисперсных красителей ПЭ волокном установлены параметры температуры (95 °С) и продолжительности (50 мин) процесса периодического крашения в присутствии интенсификатора (ХБДМЦА, 1 г/л). Доказано, что реализация разработанной технологии крашения ПЭ составляющей хлопко-лавсановой ткани позволяет получить окраски высокого качества и устойчивости при лучшем сохранении прочностных показателей окрашенного волокнистого материала.

ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КРАШЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ ВОЛОКНИСТОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ХЛОПКОЛАВСАНОВОЙ ТКАНИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

4.1 Выбор класса красителя для окрашивания целлюлозной составляющей хлопколавсановой ткани

Известно, что для крашения целлюлозных текстильных материалов наиболее широкое применение получили прямые и активные красители. Как указано в главе 1 диссертации, исследования в области совершенствования крашения данными классами красителей направлены на разработку бесформальдегидных закрепителей окрасок прямыми красителями с целью повышения их устойчивости к мокрым обработкам и на повышение степени ковалентной фиксации активных красителей за счет снижения их гидролиза и десорбции при промывке окрашенного материала.

Прямые красители характеризуются широкой цветовой гаммой и используются для колорирования волокна, пряжи, ткани, трикотажа. Поэтому на первом этапе работы использовали прямые красители. Они фиксируются на целлюлозе за счет образования водородных связей (рис. 4.1).

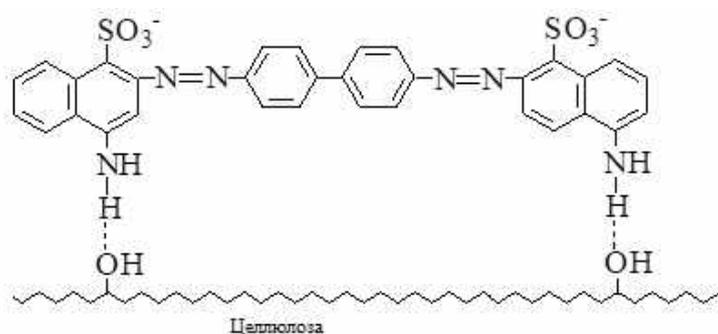


Рисунок 4.1 – Схема взаимодействия прямых красителей с целлюлозой

Полученные окраски характеризуются низкой устойчивостью к трению, свету и мокрым обработкам (стирке). Имеются рекомендации по повышению прочности окрасок путем обработки окрашенного материала катионоактивными ТВВ, действие которых основано на взаимодействии катиона ТВВ с хромофорной системой красителя.

Однако проведенные эксперименты показали, что применение ЧАС, являющихся КПАВ, в качестве закрепителей окрасок, полученных на хлопчатобумажной ткани с помощью прямых красителей, не привело к положительному результату (табл. 4.1). В частности, предварительная обработка ткани ХБДМЦА приводит к снижению интенсивности окраски красителем прямым красным 23.

Таблица 4.1 – Колористические и прочностные показатели окрасок хлопчатобумажной ткани прямыми красителями с использованием ЧАС

Обработка	Координаты цветности			Прочность окраски, балл	
	<i>L</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	к стирке	к трению
Крашение без ЧАС					
До мыловки	37,66	+44,74	+10,97	3/4/3	3
После мыловки	41,56	+47,63	+15,23	4/4/4	5
Однованное крашение с ЧАС					
До мыловки	37,67	+44,11	+12,96	3/4/3	3
После мыловки	43,18	+46,91	+11,54	4/4/4	5
Крашение с предварительной обработкой ЧАС					
До мыловки	31,88	+38,02	+9,87	2/3/2	3
После мыловки	36,58	+41,84	+8,29	4/5/4	5

Примечание: краситель: прямой красный 23, ЧАС – ХБДМЦА.

Таким образом, прямые красители не могут быть рекомендованы для интенсифицированного крашения целлюлозной составляющей хлопка-лавсановой ткани.

На следующем этапе работы исследовалась возможность применения активных красителей.

Как было указано ранее, активные красители закрепляются на целлюлозном волокне ковалентными связями, что обеспечивает высокую прочность полученных окрасок. Но недостатком их применения является возможность протекания побочной реакции гидролиза, приводящей к образованию гидролизованной формы красителя, не вступающими во взаимодействие с функциональными группами волокна по типу нуклеофильного замещения или присоединения. Ученые всего мира ведут разработки технологий очистки сточных вод от гидролизованной формы активных красителей [114-117].

Таблица 4.2 – Колористические и прочностные показатели окрасок хлопчатобумажной ткани, окрашенной красителем активным бирюзовым G по периодическому способу

Интенсификатор, $T, ^\circ\text{C}$	Координаты цвета в системе CIELab			Устойчивость окраски, балл	
	L	a	b	к стирке	к трению
без ХБДМЦА, 35	84,02	-17,61	-5,95	5/5/5	5
с ХБДМЦА, 35	75,87	-24,64	-14,92	5/5/5	5
без ХБДМЦА, 70	66,69	-30,74	-20,73	5/5/5	5
с ХБДМЦА, 70	64,16	-31,78	-22,09	5/5/5	5

Данные *табл. 4.2* показывают, что образцы ткани, окрашенные в присутствии ЧАС, характеризуются окрасками с более высокой интенсивностью цвета (как при 35, так и при 70 °С). Координаты цвета показывают, что эти образцы более насыщены цветом, отрицательные значения координат a и b говорят о формировании окраски более выраженного сине-зеленого оттенка.

Интенсифицирующий эффект ХБДМЦА также подтверждается при анализе спектров поглощения остаточных красильных ванн (*рис. 4.3*).

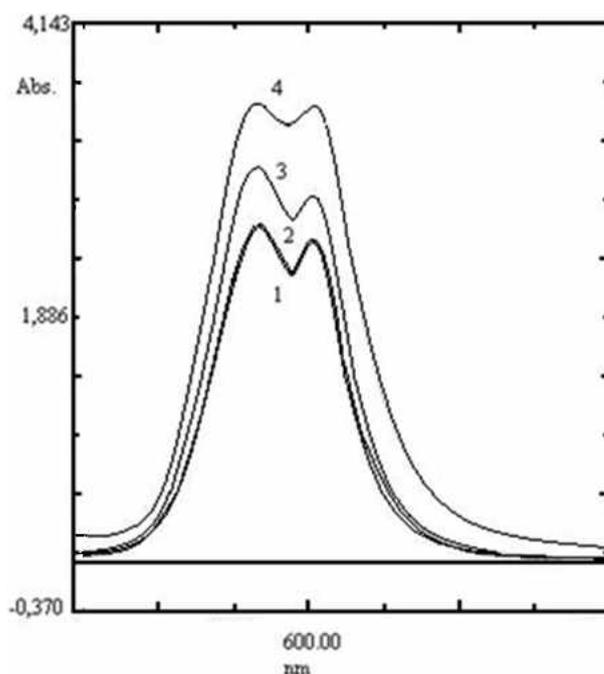


Рисунок 4.3 – Спектры поглощения остаточных красильных ванн: 1 – с ЧАС (70 °С); 2 – с ЧАС (35 °С); 3 – без ЧАС (70 °С); 4 – без ЧАС (35 °С).

По полученным спектрам можно судить о концентрации красителя в остаточной красильной ванне. Кривые 1 и 2 соответствуют крашению с ин-

тенсификатором и для обеих температур крашения (35 и 70 °С) характеризуются более низкими значениями коэффициентов поглощения. Это свидетельствует о том, что при крашении с интенсификатором в красильной ванне остается меньше красителя, который в большем количестве сорбируется и фиксируется целлюлозным волокном (подтверждение интенсифицирующего эффекта ЧАС).

Таким образом, для окрашивания целлюлозной составляющей хлопколавсановой ткани выбирается класс активных красителей, крашение которыми может быть интенсифицировано ЧАС, в частности, ХБТМЦА.

Выводы к разделу 4.1

1. При выборе класса красителя для окрашивания целлюлозной составляющей хлопколавсановой ткани установлено, что прямые красители, образующие с целлюлозным волокном слабые связи физической природы, не обеспечивают необходимого уровня устойчивости полученных окрасок. Закрепление окрасок прямыми красителями с помощью ЧАС не привело к положительному результату.

2. Использование для крашения целлюлозной составляющей хлопколавсановой ткани активных красителей (на примере бирюзового G) показало, что вследствие образования прочных ковалентных связей с гидроксильными группами целлюлозы эти красители способны к формированию интенсивных и устойчивых окрасок.

3. Путем анализа спектров отражения окрашенных образцов и спектров поглощения остаточных красильных ванн установлено, что присутствие в красильной системе ЧАС (в частности, ХБДМЦА) позволяет в условиях периодического низкотемпературного крашения активными красителями получить на хлопчатобумажной ткани более яркие и прочные окраски.

4.2 Оценка интенсифицирующего эффекта ЧАС при крашении целлюлозных волокон активными красителями⁵

Оценка эффективности исследуемых интенсификаторов при крашении хлопчатобумажной пряжи активными красителями осуществлялась для различных технологических способов, принятых для данного класса красящих веществ (периодический, плюсовочно-проявительный, плюсовочно-роликовый, одностадийный непрерывный с запариванием и двухстадийный непрерывный с запариванием).

Еще один аспект оценки эффективности интенсификаторов и построения технологического процесса состоит в выборе последовательности применения четвертичных аммониевых солей:

1 вариант – одновременное введение в красильную ванну интенсификатора (четвертичной аммониевой соли) и активного красителя;

2 вариант – последовательное введение в красильную ванну сначала интенсификатора, а затем активного красителя.

Эффективность построения технологии крашения целлюлозного материала в присутствии интенсификаторов оценивали по колористическим (цветометрическим) показателям окрашенных образцов (*табл. 4.3*).

Обобщенный анализ полученных данных подтверждает интенсифицирующий эффект ЧАС при условии ее первоочередного (перед красителем) введения в красильную ванну. По всей видимости, как и в случае крашения ПЭ волокна дисперсными красителями в присутствии ЧАС, имеет место межмолекулярные взаимодействия. Влияние КПАВ на состояние активных красителей подтверждается результатами других исследований [118-119].

⁵ Результаты исследования интенсифицирующего действия ЧАС на крашение целлюлозных материалов активными красителями изложены в статьях: Михайловская, А. П. Оценка интенсифицирующего эффекта четвертичных аммониевых солей в процессе крашения целлюлозных материалов активными красителями / А. П. Михайловская, Н. Е. Серова, М. С. Калугина, А. М. Киселев // Журнал прикладной химии, 2014. – Т. 87, Вып. 1. – С. 114-119.

Таблица 4.3 – Колористические показатели окрасок хлопчатобумажной пряжи при различном построении технологии крашения

Состав ванны	Интенсивность		Координаты цвета		
	R, %	K/S	L	a	b
Периодический способ					
Reactive Red 35 без ЧАС	69,53	0,07	68,12	32,45	-19,02
ЧАС, кр-ль посл.	17,23	1,99	42,56	46,71	-2,13
ЧАС + кр-ль одн.	85,17	0,01	72,30	37,75	-22,68
Reactive Blue 13 без ЧАС	62,30	0,12	60,24	3,90	-26,07
ЧАС, кр-ль посл.	24,51	1,16	41,15	3,42	-23,82
ЧАС + кр-ль одн.	78,02	0,03	70,04	4,17	-29,34
Плюсовочно-роликовый способ					
Reactive Red 35 без ЧАС	50,04	0,25	57,56	45,86	-17,66
ЧАС, кр-ль посл.	14,63	2,50	38,84	47,91	-1,0
Reactive Blue 13 без ЧАС	76,58	0,04	68,53	4,30	-27,92
ЧАС, кр-ль посл.	20,07	1,60	36,61	3,34	-22,07
Плюсовочно-проявительный способ					
Reactive Red 35 без ЧАС	72,64	0,05	70,46	26,78	-20,41
ЧАС, кр-ль посл.	14,75	2,48	39,63	47,42	-1,01
Reactive Blue 13 без ЧАС	76,62	0,04	68,42	4,24	-28,72
ЧАС, кр-ль посл.	20,33	1,56	36,48	3,39	-22,54
Однофазный непрерывный способ с запариванием					
Reactive Red 35 без ЧАС	67,11	0,08	67,23	34,34	-18,29
ЧАС, кр-ль посл.	18,50	1,80	35,21	3,15	-20,77
ЧАС + кр-ль одн.	67,80	0,08	67,54	36,64	-19,18
Reactive Blue 13 без ЧАС	41,60	0,41	49,41	5,32	-24,60
ЧАС + кр-ль одн.	33,17	0,68	46,70	5,90	-22,84
Двухфазный непрерывный способ с запариванием					
Reactive Red 35 без ЧАС	71,26	0,06	69,33	32,55	-24,42
ЧАС + кр-ль одн.	70,80	0,06	68,57	32,71	-24,12
Reactive Blue 13 без ЧАС	49,25	0,26	52,10	6,03	-33,50
ЧАС + кр-ль одн.	53,88	0,20	43,69	6,83	-35,07

Примечание: ЧАС – ХБДМЦА.

Сравнение выкрасок образцов хлопчатобумажной пряжи при различных параметрах ее обработки водным раствором ЧАС (до введения красителя) позволило определить значения этих параметров: температура – 40 °С,

продолжительность обработки – 5-7 мин. После этого в ванну вводится активный краситель, вспомогательные вещества для его фиксации на целлюлозном волокне и крашение проводится по периодическому способу (как наиболее удобному для крашения смесовой хлопколавсановой ткани).

На следующем этапе работы исследовано влияние ЧАС на процесс крашения хлопчатобумажного материала активными красителями с различными реакционными группами. С целью определения строения ЧАС, оказывающих наибольшее интенсифицирующее действие при крашении целлюлозной составляющей хлопколавсановой ткани получены изотермы сорбции красителей Reactive Blue 13 и Reactive Red 35 хлопковым волокном (рис. 4.4).

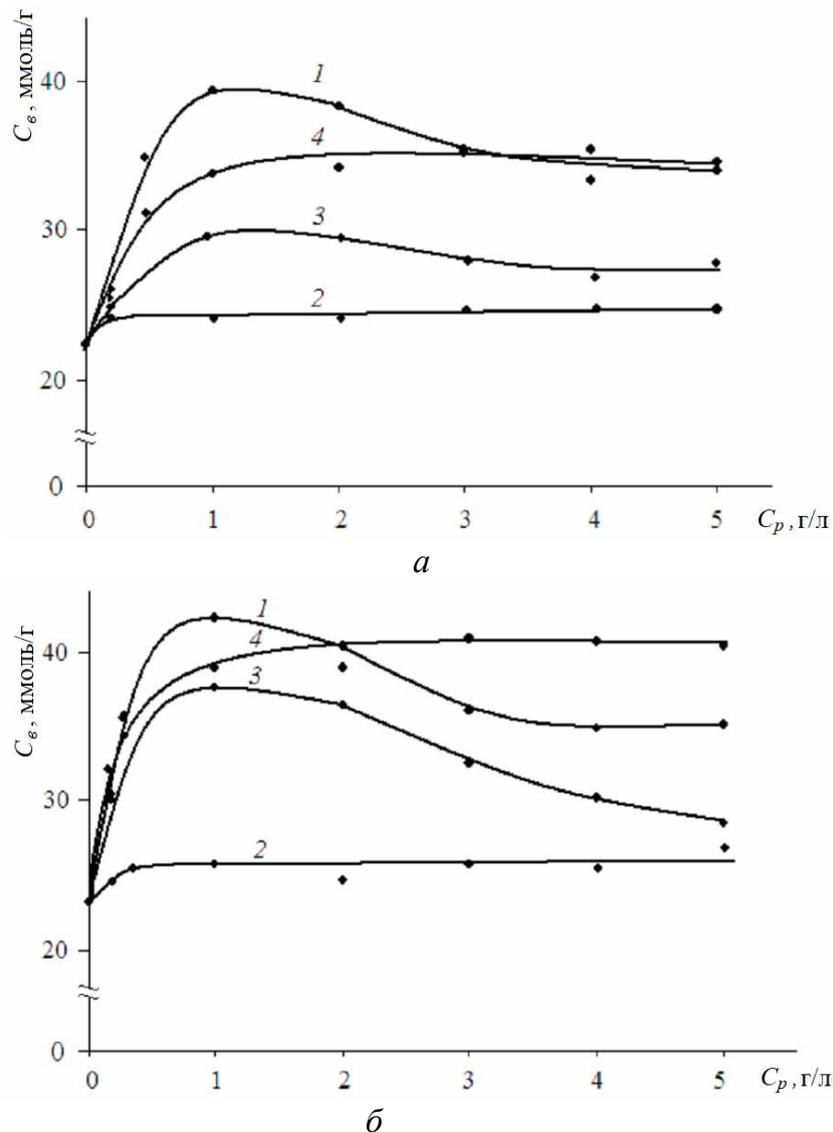


Рисунок 4.4 – Зависимость сорбции красителей (C_s) Reactive Blue 13 (а) и Reactive Red 35 (б) от концентрации ЧАС (C_p): 1 – ХБДМЦА, 2 – ХБТЭА, 3 – БТМЦА, 4 – ББДМДА

Установлено, что введение в красильную ванну ЧАС способствует повышению сорбции активных МХТ и ВС красителей. Анализ графических зависимостей показывает, что ХБТЭА (кривая 2) практически не обладает интенсифицирующим эффектом в рассматриваемых условиях крашения. Максимальная концентрация активных красителей на целлюлозном волокне достигается при использовании интенсификаторов ХБДМЦА (кривая 1) и БДМДА (кривая 4) в концентрациях, соответственно, 1 и 3 г/л. Эти концентрации превышают значения ККМ, что обусловлено совокупностью следующих факторов: повышенной температурой процесса крашения, необходимостью достаточного насыщения активных групп волокна, присутствием в красильной ванне хлорида натрия, взаимодействием аммониевых соединений с красителем и с водой. По этой причине максимумы на кривых 1 и 3 соответствуют концентрациям, превышающим ККМ ХБДМЦА и БТМЦА, а для интенсификатора ББДМДА, имеющего высокие значения ККМ, отсутствует выраженный максимум на сорбционной кривой (кривая 4).

Таким образом, из исследованных интенсификаторов на основе ЧАС наиболее эффективными проявили себя ХБДМЦА и ББДМДА. Наибольшее интенсифицирующее действие именно этих веществ, вероятно, связано с их способностью как ионных жидкостей сольватировать целлюлозу [120-124]. Разрыхление структуры целлюлозного волокна и увеличение количества положительно заряженных центров на его поверхности при обработке ионными жидкостями в виде ЧАС создает условия для повышения сорбции и ковалентной фиксации активных красителей, что подтверждается полученными экспериментальными данными (табл. 4.4).

Таблица 4.4 – Оценка ковалентной фиксации активных красителей на хлопковом волокне

Интенсификатор, 1 г/л	Концентрация красителя на волокне, [ммоль/г]	
	Reactive Blue 13	Reactive Red 35
-	18,54	20,47
ХБДМЦА	25,31	28,49
ХБТЭА	19,00	21,06
БТМЦА	18,84	20,39
ББДМДА	24,09	27,69

Как уже было описано выше, проблемой применения активных красителей является их склонность к гидролизу с переходом в инактивированную форму. В результате гидролизованый краситель снижает прочностные показатели окрасок, при промывке поступает в сточные воды, что приводит к обострению экологических проблем.

Выбранные для окрашивания целлюлозной составляющей интенсификаторы повышают выбираемость активных красителей до 98 % (ХБДМЦА) и 92 % (БТМЦА) для МХТ красителя и, соответственно, до 90 и 78 % для ВС красителя (рис. 4.5).

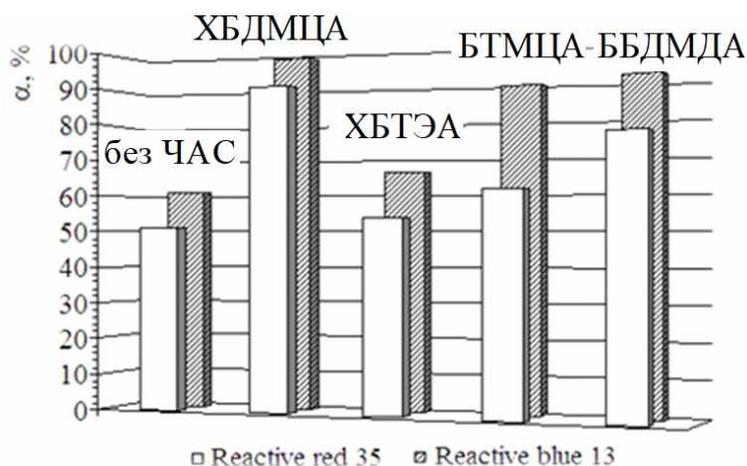


Рисунок 4.5 – Влияние ЧАС на выбираемость активных красителей хлопковым волокном

Следствием увеличения выбираемости красителя является снижение количества гидролизованного красителя в промывных ваннах после крашения волокнистого материала.

Путем анализа экспериментальных выкрасок установлено, что рекомендуемые интенсификаторы, одновременно с повышением степени полез-

ного использования активных красителей позволяют при крашении хлопчатобумажной пряжи по периодическому способу сформировать окраски с высокими колористическими и прочностными показателями (табл. 4.5).

Таблица 4.5 – Колористические и прочностные показатели окрасок хлопчатобумажной пряжи, полученных активными красителями с применением рекомендуемых интенсификаторов

Активные красители	Показатели качества окраски						
	Интенсивность		Координаты цвета			Устойчивость, балл	
	R, %	K/S	L	a	b	к стирке	к трению
Reactive Blue 13							
без ЧАС	31,09	0,76	70,22	+3,95	-33,22	5/5/5	5
ХБДМЦА	16,94	2,04	55,36	+2,56	-26,91	5/5/5	5
ББДМДА	17,02	2,02	57,21	+2,60	-26,98	5/5/5	5
Reactive Red 35							
без ЧАС	32,47	0,70	71,82	+31,16	-19,83	5/5/5	4,5
ХБДМЦА	12,82	2,96	55,43	+42,21	-11,27	5/5/5	5
ББДМДА	13,04	2,90	57,12	+42,03	-11,75	5/5/5	5

Таким образом, применение предлагаемых интенсификаторов при крашении целлюлозного волокнистого материала активными красителями дает возможность повысить их степень ковалентной фиксации, снизить десорбцию при промывке окрашенного материала, сформировать окраски с высокими колористическими и прочностными показателями. Данный эффект, также, как и при крашении полиэфирного волокна дисперсными красителями достигается при условии первоочередного введения интенсификатора в красильную ванну с последующим добавлением активного красителя и вспомогательных веществ (по схеме «модификация-крашение»).

Для уточнения режима модификации и крашения хлопчатобумажной пряжи с интенсификатором (ХБДМЦА) были определены цветовые характеристики образцов, окрашенных по трем вариантам:

- вариант I – крашение без интенсификатора;
- вариант II – крашение с одновременным введением в ванну красителя и интенсификатора;

- вариант III – введение красителя через 10 мин после обработки образца в водном растворе интенсификатора при 40 °С.

Полученные результаты представлены в *табл. 4.6*

Таблица 4.6 – Цветовые показатели окрасок хлопчатобумажной пряжи, окрашенной периодическим способом активными красителями по различным вариантам построения процесса

Режим	Интенсивность окраски		Координаты цвета в CIELab		
	R, %	K/S	L	a	b
Reactive Blue 13					
I	62,30	0,11	60,24	+3,90	-26,07
II	78,02	0,03	70,04	+4,07	-27,34
III	24,51	1,16	41,15	+3,87	-25,82
Reactive Red 35					
I	69,53	0,07	68,12	+35,45	-19,68
II	85,17	0,02	72,30	+37,75	-22,02
III	17,23	1,99	42,56	+36,71	-21,13

Анализ полученных данных позволяет предположить наличие межмолекулярного взаимодействия активного красителя и интенсификатора (ЧАС) с реализацией гетерополярных (ионных) связей. Как установлено ранее (*табл. 4.3*) параметрами обработки (модификации) целлюлозного волокна перед введением в ванну активного красителя является температура 40 °С, продолжительность обработки – 5-7 мин.

На основании выполненных исследований и обобщений механизм интенсифицирующего действия рекомендуемых ЧАС (ХБДМЦА или БТМЦА) обусловлен, в основном двумя факторами: во-первых – повышением сегментальной подвижности макромолекул целлюлозы при их взаимодействии с ионными жидкостями (водными растворами аммонийных солей), во-вторых – увеличением сорбционной способности целлюлозного волокна за счет роста количества положительно заряженных групп в результате модифицирующей обработки ЧАС, образующих гетерополярные связи с хромофорными анионами активных красителей (как МХТ, так и ВС). Повышение сорбции активного красителя способствует росту концентрационного градиента, ак-

тивизации внутренней диффузии красителя и увеличению степени его ковалентной фиксации на волокне.

Окраски, полученные по различным способам крашения активными красителями (периодический, полунепрерывный, непрерывный) с использованием ХБДМЦА или БТМЦА характеризуются повышенными колористическими и прочностными показателями.

Для практической реализации крашения смесовой хлопкополиэфирной ткани (цели диссертационного исследования) рекомендуется периодический однованный способ с первоочередным введением в ванну интенсификатора для модификации волокнистого материала, так как он является максимально эффективным для окрашивания ПЭ и целлюлозной волокнистых составляющих смесью дисперсных и активных красителей.

Высокая устойчивость полученных в результате интенсифицированного крашения окрасок обусловлена полным прокрашиванием целлюлозного волокна, что подтверждается микрофотографиями поперечных срезов (*рис. 4.6*).

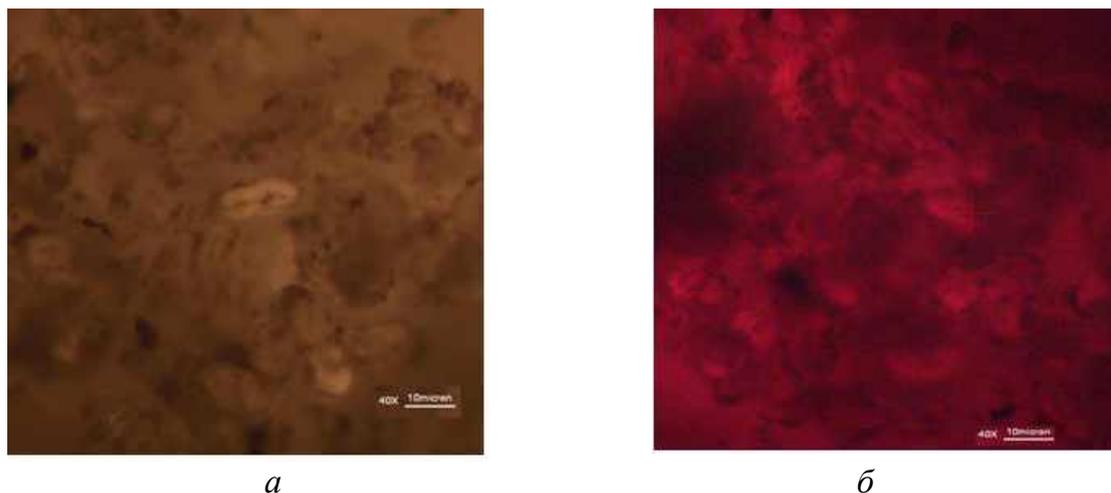


Рисунок 4.6 – Микрофотографии поперечных срезов целлюлозного волокна: *a* – неокрашенное, *б* – окрашенное красителем Reactive Red 35

Фотографии продольного вида целлюлозных волокон, окрашенных активными красителями с использованием предлагаемых интенсификаторов и без них, показаны на *рис. 4.7*.

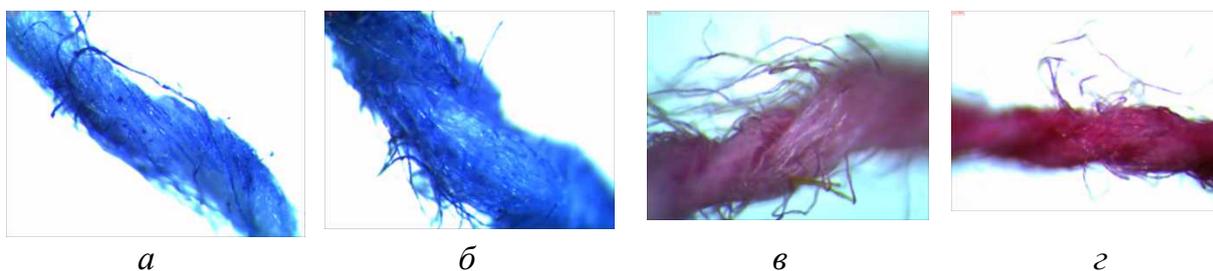


Рисунок 4.7 – Микрофотографии продольного вида целлюлозных волокон, окрашенных активным красителем:

a – Reactive Blue 13 без интенсификатора; *б* – Reactive Blue 13 с ХБДМЦА; *в* – Reactive Red 35 без интенсификатора; *г* – Reactive Red 35 с ББДМДА

Микрофотографии поперечных срезов и продольного вида окрашенных целлюлозных волокон подтверждают интенсифицирующий эффект, рекомендуемых к применению ЧАС при использовании активных красителей с различными хромофорными системами.

С потребительской точки зрения важное значение имеют прочностные показатели полученных окрасок. В *табл. 4.7* показаны значения устойчивости окрасок хлопчатобумажной пряжи, полученных в результате крашения с интенсификатором (ХБДМЦА) и без него.

Таблица 4.7 – Устойчивость окраски хлопчатобумажной пряжи

Воздействие к	Крашение без ХБДМЦА		Крашение с ХБДМЦА	
	Reactive blue 13	Reactive red 35	Reactive blue 13	Reactive red 35
стирке при 40 °С	4/5/5	4/5/5	4/5/5	4/5/5
сухому трению	5	4-5	5	5
действию сухого тепла при 150 °С при 180 °С при 210 °С	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5
	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5
	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5
поту	5/4/4	5/5/4	5/5/4	5/5/4

Хлопчатобумажная пряжа часто используется в смеси с синтетическими волокнами для различного ассортимента текстильных изделий (бытовой текстиль, верхняя и детская одежда, обивка мебели и др.) Такие изделия подвергаются химической чистке с использованием органических растворителей. При этом волокна достаточно устойчивы к такой обработке, а хромофорная система красителей чувствительна к действию хлорированных углеводов, вплоть до ее деструкции.

Установлено, что окраски, полученные с применением рекомендуемых интенсификаторов, меньше изменяют цветовой оттенок окраски активными красителями (табл. 4.8).

Таблица 4.8 – Цветовое различие характеристики окрашенных образцов после воздействия перхлорэтиленом

Состав крашения	ΔL	Δa	Δb	ΔE
Reactive blue13 без ЧАС	10,8	2,1	5,9	11,0
Reactive blue 13 сЧАС	0,2	1,6	0,1	6,1
Reactive red 35 безЧАС	10,7	8,9	9,91	17,1
Reactive red 35 с ЧАС	4,7	8,2	1,6	9,7

Полученные данные свидетельствуют о более стабильных цветовых показателях окрасок, сформированных с применением ХБДМЦА (1 г/л) в условиях химической чистки (воздействия перхлорэтилена).

Выводы к разделу 4.3

1. Экспериментально доказано, что для крашения целлюлозной составляющей хлопколавсановой ткани активными красителями с МХТ и ВС хромофорными системами с целью интенсификации данного процесса необходимо проведение модификации целлюлозного волокна путем первоочередного введения в красильную ванну ЧАС и обработки волокнистого материала при 40 °С в течение 5-7 мин. При этом высокие колористические показатели достигаются в условиях периодического крашения с применением ХБДМЦА и БТМЦА (1 г/л).

2. Предложен механизм интенсифицирующего действия ЧАС при крашении целлюлозных волокон активными красителями, который обусловлен двумя основными факторами: снижением упорядоченности и повышением сегментальной подвижности макромолекул целлюлозы при их взаимодействии с ЧАС и увеличением сорбционной способности целлюлозных волокон в результате обработки рекомендуемыми интенсификаторами. Повышение сорбционной активности приводит к росту концентрационного градиента, скорости внутренней диффузии активных красителей, повышению степени их ковалентной фиксации на волокне.

3. На основании сравнения эффективности различных технологий крашения активными красителями для крашения целлюлозной составляющей хлопколавсановой ткани рекомендован однованный периодический способ с первоочередным введением в красильную ванну интенсификатора, что позволяет сформировать окраски с высокими колористическими и прочностными показателями.

4. Высокая эффективность действия интенсификаторов ХБДМЦА и БТМЦА доказана глубоким и равномерным прокрашиванием волокон, а также показателями высокой устойчивости окрасок к стирке, трению, химчистке. Отмечено сохранение физико-механических показателей окрашенных материалов, улучшение их потребительских и эксплуатационных свойств.

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 4

1. Исследован и разработан процесс интенсифицированного крашения целлюлозной составляющей хлопколавсановой ткани активными красителями с использованием в качестве интенсификаторов ЧАС.

2. При выборе класса красящего вещества установлено, что прямые красители образуют окраски с неудовлетворительными показателями устойчивости к мокрым обработкам. Оценка возможности их упрочнения катионоактивными азотсодержащими соединениями не дала положительного результата. Для разрабатываемого процесса рекомендовано применение активных красителей, образующих прочные ковалентные связи с целлюлозным волокном и окраски, устойчивые к различным физико-химическим воздействиям

3. Экспериментально доказано, что для интенсификации процесса крашения целлюлозного волокнистого материала МХТ и ВС активными красителями необходимо проведение модификации волокнистого субстрата путем первоочередного (перед красителем введения в красильную ванну рекомендуемых ЧАС концентрацией 1 г/л) и обработки при 40 °С в течение 5-7 мин. В этом случае реализация периодического процесса крашения при пониженной температуре (до 70 °С) обеспечивает получение окрасок с высокими колористическими и прочностными показателями.

4. Интенсифицирующее действие ЧАС при крашении целлюлозных волокон активными красителями обусловлено двумя основными факторами: снижением упорядоченности и увеличением сегментальной подвижности макромолекул целлюлозного волокна при взаимодействии с ЧАС и повышением его сорбционной способности по отношению к активным красителям в результате модифицирующей обработки катионоактивными азотсодержащими соединениями. Активизация сорбции и диффузии красителя приводит к повышению степени его ковалентной фиксации на волокне с увеличением интенсивности и устойчивости полученных окрасок.

5. Оценка качества крашения целлюлозного волокнистого материала по различным технологиям, используемым для колорирования активными

красителями, позволила рекомендовать однованный периодический способ крашения с первоочередным введением модификатора-интенсификатора в красильную ванну. Высокая эффективность предложенных интенсификаторов доказана глубоким и равномерным прокрашиванием целлюлозных волокон (по микрофотографиям поперечных срезов и продольного вида), высоким уровнем показателей устойчивости окрасок к мокрым обработкам, трению, поту и химической чистке. Показано, что в результате интенсифицированного крашения волокнистый материал сохраняет физико-механические характеристики, улучшает потребительские и эксплуатационные свойства

6. Установлен важный для построения технологии крашения хлопколавсановой ткани факт практической идентичности рекомендуемых способов интенсифицированного окрашивания ПЭ и целлюлозной составляющих, соответственно, дисперсными и активными красителями с использованием ЧАС (однованный периодический способ крашения при температуре не выше 100 °С).

ГЛАВА 5 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕЖИМА КРАШЕНИЯ ХЛОПКОЛАВСАНОВОЙ ТКАНИ

5.1 Выбор технологии и оценка качества крашения хлопколавсановой ткани

Результаты исследований, представленные в 3 и 4 главах диссертационной работы, позволили установить основные факторы интенсифицирующего действия ЧАС при крашении ПЭ и целлюлозной волокнистых составляющих хлопколавсановой ткани, соответственно, дисперсными и активными красителями⁶.

Рекомендуемые интенсификаторы для указанных волокнистых компонентов смесовой ткани приведены в *табл. 5.1*.

Таблица 5.1 – Интенсификаторы на основе ЧАС для крашения хлопколавсановой ткани

Полимер хлопколавсановой ткани	Класс красителя	Рекомендуемый интенсификатор	Концентрация, г/л
ПЭ	Дисперсный	ХБДМЦА (I) БТМЦА (II)	1-3
Целлюлоза	Активный	ХБДМЦА (III) ББДМДА (IV)	1-5

Указанные интенсификаторы вводятся в красильную ванну в первоочередном порядке (до введения красителя) для модификации волокнообразующего полимера в концентрации 1 г/л в следующих возможных сочетаниях: I+IV; II+III; I+III и II+IV (выбор сочетания определяется наличием ЧАС и может быть достаточно произвольным, так как высокий интенсифицирующий эффект обеспечивается при всех вариантах сочетания аммониевых соединений).

Предварительно установлено, что лучшие результаты крашения достигаются при реализации периодического однованного способа, который, бла-

⁶ Результаты исследований крашения хлопколавсановой ткани с использованием ЧАС обобщены и изложены в статье «Крашение хлопколавсановой ткани с использованием четвертичных аммониевых соединений / Серова Н. Е., Михайловская А. П., Киселев А. М. // Вестник молодых ученых СПГУТД, 2019. – Вып. 3. – С 27-33».

годаря присутствию интенсификаторов, может быть реализован при температуре, не превышающей 95 °С.

Для окончательного подтверждения целесообразности применения именно такой технологии, проведены дополнительные испытания различных способов крашения смесовой хлопколавсановых тканей (50:50) с однотоновой окраской (ткань 1) и имеющей накатной рисунок (ткань 2).

Режимы крашения по различным способам представлены в *табл. 5.2*.

Все окрашенные образцы хлопколавсановой ткани оценивались по колористическим и прочностным показателям окрасок.

Анализ массива полученных данных позволил сделать вывод о том, что наиболее эффективной технологией интенсифицированного крашения, является периодический однованный двухстадийный способ с предварительной модификацией волокнистого материала ЧАС и первоочередным окрашиванием полиэфирной волокнистой составляющей.

Колористические (цветометрические) показатели окрасок хлопколавсановой ткани, полученных с использованием рекомендуемых интенсификаторов и смеси дисперсных (алый ПЭ, синий 3) и активных (красный 5В, синий Р5R) красителей для определения способа крашения показаны в *табл. 5.3*.

Таблица 5.2 – Способы и режимы интенсифицированного крашения хлопколавсановых тканей

Непрерывный способ крашение	
Одностадийный	Двухстадийный
<ol style="list-style-type: none"> 1. Пропитка ткани при 20-25 °С на двухвальной плюсовке составом: интенсификаторы, активный краситель, дисперсный краситель, мочевины, бикарбонат натрия, смачиватель, воду; смачиватель, воду; 2. Отжим (55-60 %); 3. Сушка (80-90 °С); 4. Термообработка (200-210 °С, 65 с); 5. Промывка; 6. Сушка. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Пропитка ткани при 20-25 °С на двухвальной плюсовке составом: интенсификаторы, активный краситель и дисперсный красители, мочевины, сульфат натрия, смачиватель, воду; 2. Отжим (55-60 %); 3. Сушка (80-90 °С); 4. Термообработка (200-210 °С, 50-60 с); 5. Плюсование ткани составом: хлорид натрия, гидроксид натрия; 6. Отжим; 7. Запаривание (100 °С, 2 мин); 8. Промывка; 9. Сушка.
Периодический способ крашения	
Двухванный двухстадийный	
<p>В соответствии с данным способом крашения в первой ванне окрашивается полиэфирная (лавсановая) составляющая смесовой ткани дисперсным красителем в присутствии ХБДМЦА (1 г/л, 95 °С, 45-60 мин).</p> <p>После слива ванны и промывки ткани она окрашивается во второй ванне активным красителем в присутствии ХБДМЦА (1 г/л), хлорида натрия, бикарбоната натрия (вводится через 30 мин после начала крашения). После введения щелочного агента крашение продолжается 60 мин при температуре 40 °С (для винилсульфонового красителя) или 75 °С (для монохлортриазинового красителя). Затем следует интенсивная промывка окрашенной ткани с применением СМС, горячей и холодной воды и сушка.</p>	
Однованный двухстадийный	
1 вариант	2 вариант
<ol style="list-style-type: none"> 1. Обработка хлопколавсановой ткани раствором ХБДМЦА (1 г/л, 30 мин); 2. Введение при температуре 20 °С в красильную ванну смесь красителей (МВ=30, 5-15 г/л); 3. Крашение активным красителем (40 или 75 °С в зависимости от типа красителя, 30 мин); 4. Крашение в щелочной среде (сода 2 г/л, 60 мин); 5. Крашение дисперсным красителем (95 °С, 60 мин); 6. Интенсивная промывка; 7. Сушка. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Обработка хлопколавсановой ткани раствором ХБДМЦА (1 г/л, 30 мин); 2. Введение при температуре 20 °С в красильную ванну смесь красителей (МВ=30, 5-15 г/л); 3. Крашение дисперсным красителем (95 °С, 60 мин); 4. Крашение активным красителем (40 или 75 °С в зависимости от типа красителя, 30 мин); 5. Крашение в щелочной среде (сода 2 г/л, 60 мин); 6. Интенсивная промывка; 7. Сушка.

Таблица 5.3 – Колористические показатели окрасок хлопколавсановой ткани (50:50), полученных при реализации рекомендуемого интенсифицированного способа крашения

Интенсификатор	R, %	K/S	L	a	b	R, %	K/S	L	a	b
	однотонная					с накатным рисунком				
Активный красный 5 В, дисперсный алый ПЭ										
-	90,20	0,01	75,83	+32,9	-20,5	45,98	0,32	59,71	+45,1	-11,5
БТМДА	79,38	0,03	74,80	+29,9	-16,3	38,65	0,49	58,40	+43,2	-6,1
ХБДМЦА	36,56	0,55	63,87	+33,4	-0,3	28,92	0,87	54,60	+44,0	-1,4
ББДМДА	50,68	0,24	67,77	+33,4	-5,4	32,76	0,69	55,04	+49,2	-3,9
ХТЭБА	95,63	0,01	80,30	+29,2	-24,2	50,58	0,24	62,25	+43,4	-12,1
Активный синий Р5R, дисперсный синий 3										
-	99,89	0,01	77,08	+6,4	-28,7	65,14	0,09	62,16	+3,6	-30,9
БТМДА	90,96	0,01	77,05	+5,9	-23,6	61,11	0,12	63,48	+2,8	-25,8
ХБДМЦА	38,37	0,50	66,33	+0,3	-2,0	44,05	0,36	57,36	+0,7	-21,5
ББДМДА	53,58	0,21	75,66	+1,5	-2,5	49,32	0,26	59,00	+1,0	-23,8
ХТЭБА	95,75	0,01	76,63	+5,8	-27,2	61,38	0,12	61,86	+2,7	-28,9

В табл. 5.4 представлены значения прочностных показателей окрасок, полученных при проведении лабораторных испытаний созданной технологии интенсифицированного крашения хлопколавсановой ткани

Таблица 5.4 – Устойчивость окрасок, полученных при интенсифицированном крашении хлопколавсановой ткани (50:50), балл

Интенсификатор	К стирке	К трению	К стирке	К трению
	однотонная		с накатным рисунком	
Активный красный 5 В, дисперсный алый ПЭ				
-	5/5/4	4,5	5/5/4	4,5
БТМДА	5/5/5	5	4/5/5	4,5
ХБДМЦА	5/5/4	4,5	5/5/5	5
ББДМДА	5/5/5	5	4/5/4	5
ХТЭБА	5/5/5	5	5/5/5	5
Активный синий Р5R, дисперсный синий 3				
-	4/5/4	5	4/5/5	4
БТМДА	5/5/5	5	4/5/4	5
ХБДМЦА	5/5/4	5	5/5/5	5
ББДМДА	5/5/5	4	5/5/5	4,5
ХТЭБА	4/5/5	5	4/5/5	5

Если обратить внимание на эксплуатационные свойства хлопколавсановой ткани, то требуется ответ на вопрос о влиянии рекомендуемых интенсификаторов на физико-механические показатели волокнистого материала. В табл. 5.5 отражены физико-механические характеристики образцов хлопчатобумажной и ПЭ тканей, окрашенных совместно по разработанной однованной низкотемпературной технологии с применением интенсификатора - ХБДМДА.

Таблица 5.5 – Физико-механические показатели ткани, окрашенной по разработанной технологии

Вид материала, ЧАС	Разрывная нагрузка, кН (основа/уток)	Удлинение при разрыве, мм (основа/уток)
Хлопок (необр.)	0,253/0,201	13,5/11,3
ПЭ (необр.)	0,706/0,480	44,0/32,0
Периодический способ крашения. Однованный двухстадийный. Крашение в первую очередь хлопковой составляющей		
Хлопок, ХБДМЦА	0,243/ 0,186	12,0/10,5
ПЭ, ХБДМЦА	1,211/0,892	62,5/48,0
Хлопок, ББДМДА	0,272/ 0,229	13,5/12,0
ПЭ, ББДМДА	1,169 /0,848	54,0/49,5
Хлопок, БТМЦА	0,264 /0,250	14,0/12,0
ПЭ, БТМЦА	1,191/ 0,877	56,0/47,0
Периодический способ крашения. Однованный двухстадийный. Крашение в первую очередь лавсановой составляющей		
Хлопок, ХБДМЦА	0,260 /0,243	14,5/12,0
ПЭ, ХБДМЦА	1,152/0,769	53,/34,0
Хлопок, ББДМДА	0,282/0,250	13,0/12,2
ПЭ, ББДМДА	1,225/0,853	70,0/58,0
Хлопок, БТМЦА	0,268 /0,225	14,0/11,0
ПЭ, БТМЦА	1,269/0,912	54,5/41,0

Известно что, щелочные агенты вызывают частичный гидролиз ПЭТФ и используются для модификации ПЭ волокна с целью улучшения физико-механических свойств. Механизм модификации основан на гидролизе линейных и циклических олигомеров до мономеров, как на поверхности, так и во внутреннем объеме полимера. ЧАС как межфазные катализаторы щелочного гидролиза ПЭТФ ускоряют и регулируют это процесс. В присутствии ЧАС макромолекулы ПЭТФ могут быть легко атакованы анионами щелочного

агента за счет того, что катион соли несет анион к поверхности полимера. В результате атаки ПЭТФ анионами щелочного агента происходит деполимеризация олигомеров, в результате в водную фазу переходят этиленгликоль и динатриевая соль терефталевой кислоты.

Анализ результатов испытаний показывает, что реализация разработанной технологии интенсифицированного крашения смесовой хлопколавсановой ткани с использованием ЧАС по режиму периодического однованного окрашивания с модификацией волокнистого материала ЧАС позволяет при применении смеси дисперсных и активных красителей сформировать окраски с высокими колористическими и прочностными (уровень 4-5 баллов) показателями, что обеспечивает хорошие потребительские и эксплуатационные свойства готовым изделиям из смеси данных волокон, которые в настоящее время получили широкое распространение на рынке текстильной продукции.

5.2 Рекомендации оборудование для разработанной технологии крашения

Рекомендация периодического способа крашения предопределяет необходимость ознакомления с аппаратным оформлением данной технологии. Существует несколько типов красильных аппаратов периодического действия: 1 – с перемещением окрашиваемого материала (изделия), 2 – с циркуляцией красильного раствора, 3 – с одновременным перемещением материала и циркуляцией раствора. Примером последнего являются аппараты эжекторного типа. Выбор типа красильного аппарата зависит от вида текстильного материала (пряжа, ткань, трикотаж, изделия). Эжекторные машины в этом плане универсальны и предназначены для окрашивания трикотажных и тканых изделий.

Для периодического высокотемпературного крашения широкое распространение получили аппараты серии АКД, работающие под давлением. В них возможно проведение красильного процесса при температурах в преде-

лах 100 °С. Давление поддерживается гидравлическим способом (в общую циркуляционную систему входит центробежный насос).

На *рис. 5.1* представлен аппарат АКД. В красильный бака-автоклав (5), установлена перфорированная корзина. В корзине находится волокнистый материал. Загрузка аппарата составляет 350-600 кг волокнистого материала. Через центр корзины вертикально проходит перфорированный цилиндр для циркуляции красильного раствора. Для более равномерного прокрашивания волокна используется двухсторонняя циркуляция. Резервный бак служит для приготовления красильного раствора, а расширительный бачок обеспечивает стабилизацию гидравлического давления и введение всех компонентов красильной ванны. Автоклав снабжен герметичной крышкой и змеевиком (установлен на дне). В зависимости от стадии процесса подается пар (для разогрева красильного раствора) или холодная вода (для охлаждения).

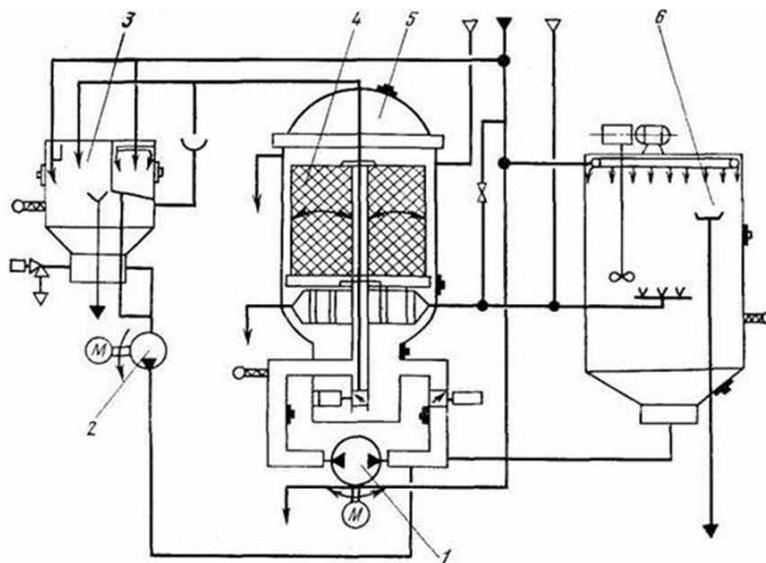


Рисунок 5.1 – Схема красильного аппарата АКД для крашения под давлением
1 – циркуляционный насос, 2 – подпиточный насос; 3 – расширительный бачок; 4 – перфорированная корзина; 5 – бак-автоклав; 6 – резервный бак

Для промывки окрашенного материала используется этот же аппарат, для чего сливается остаточная ванна, и заполняется сначала теплая вода, после слива – холодная. Перед сушкой волокно освобождается от избытка влаги обработкой на центрифуге.

В аппарате АКД можно окрашивать разные текстильные материалы, для чего используются корзины специальной конструкции (*рис. 5.2*): для во-

локна или трикотажных изделий – (а), для гребенной ленты и пряжи в паковках – (б).

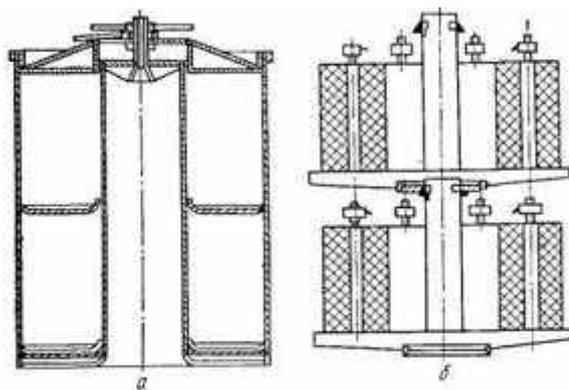


Рисунок 5.2 – Конструкции корзин-носителей для аппарата АКД

Для разработанной интенсифицированной технологии крашения хлопколавсановой ткани при температуре не выше 100 °С периодическим способом можно использовать и красильно-промывные машины, в которых материал окрашивается в жгуте (рис. 5.3). Загрузка машины - 300 кг ткани, которая находится в виде 8-10 отдельных петель или 8-10 спиральных витков. Икань поступает через жгуторазделительную решетку, направляющий ролик и транспортирующий барабанчик. Рабочее пространство отделено остекленным шатром и снабжено отводной вентиляцией. Вентиляция выключается при открывании дверцы шатра. Красильную ванну на две части разделяет перфорированная перегородка. Большая часть предназначена для крашения ткани, меньшая – для наполнения красильного раствора, введения компонентов и воды. Здесь же находится змеевик для нагревания красильного раствора и слив.

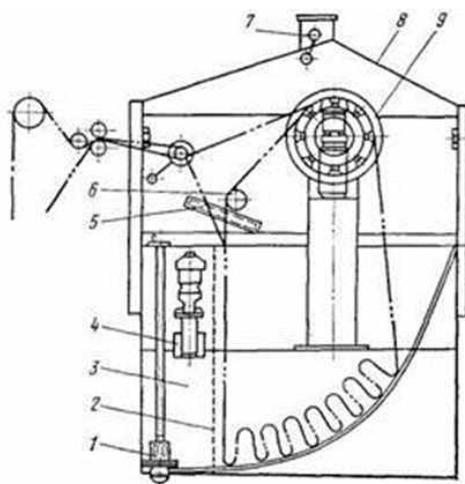


Рисунок 5.3 – Схема красильно-промывной машины: 1 – сливное отверстие; 2 – перфорированная перегородка; 3 – меньшая часть машины; 4 – введение холодной воды; 5 – жгуторазделительная решетка; 6 – направляющий ролик; 7 – отводная вентиляция; 8 – остекленный шатер; 9 – транспортирующий барабанчик

Для периодического крашения тканей в виде расправленного полотна может служить красильно-роликовые машины (рис. 5.4).

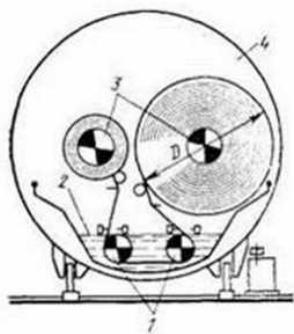


Рисунок 5.4 – Схема красильно-роликовой машины: 1 – направляющие ролики; 2 – красильная ванна; 3 – реверсивные валы; 4 – герметизирующая изоляция

Над красильной ванной красильно-роликовой машины размещены два металлических вала с реверсивным вращением. Направления вращения валов переключения автоматическим устройством. Валы изготавливаются полыми для подачи в них обогревающего пара. На первый вал накатывается полотно ткани, а затем, проходя через красильную ванну по тканенаправляющим роликам, полотно переаправляется на второй вал. Таким образом, для обеспечения равномерного воздействия красильного раствора на концы партии ткани полотно последовательно перекачивается с вала на вал четное число раз.

Крашение хлопколавсановой ткани может производиться также на классических красильных плюсовочно-запарных линиях с плюсовками различной конструкции (рис. 5.5, 5.6)

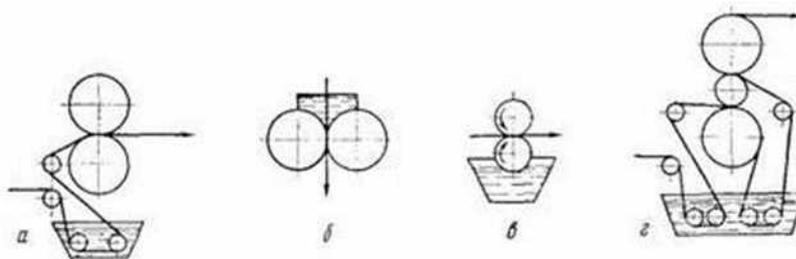


Рисунок 5.5 – Схема плюсовых для нанесения красильного раствора: *a* – двухвальные; *б* – с горизонтальным расположением валов; *в* – для нанесения раствора в жало валов; *г* – трехвальные

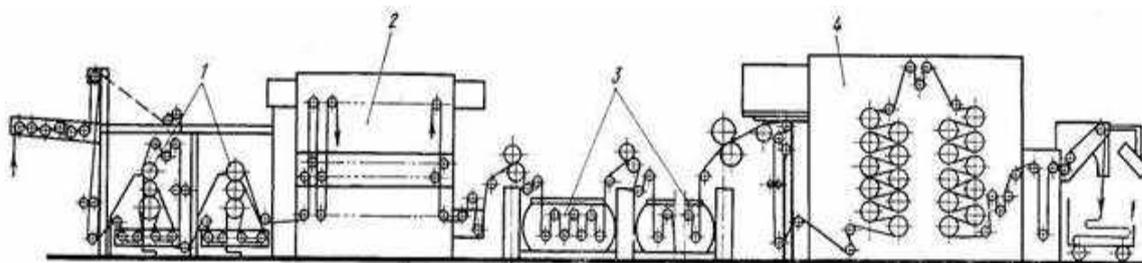


Рисунок 5.6 – Схема плюсовочно-запарной красильной линии

Для разработанной технологии крашения смесовой ткани рекомендуется использовать оборудование типа «Аквачистка» (рис. 5.7). В данной машине текстильное изделие переваливается в красильном растворе гребнями реверсивно вращающегося перфорированного внутреннего барабана. При этом создается трение текстильного материала о стенки гребня барабана при интенсивном орошении его через перфорацию и трение между слоями изделий. В совокупности это обеспечивает качественное крашения. В целом процесс можно описать следующими стадиями:

- загрузка изделий в барабан и выбор нужной программы;
- подача воды и всех компонентов красильной ванны;
- вращение барабана и нагрев обрабатывающей ванны;
- крашение;
- циклы слива и полоскания;
- циклы слива и отжима.



Рисунок 5.7 – Оборудование типа «Аквачистка»

Машина состоит из двух барабанов цилиндрической формы. Внутренний барабан – главный. Его вращение осуществляется от электродвигателя через клиноременную передачу. К торцам наружного барабана крепятся задняя стенка с опорой внутреннего барабана и передняя стенка с крышкой люка, закрывающей отверстия для загрузки и выгрузки белья. Блок барабанов (подвесная часть) закреплен на стойках рамы через пружинные подвески и амортизаторы. Они служат опорой подвесной части машины и уменьшают вибрацию при высокой частоте вращения барабана во время отжима белья.

Подача в барабан горячей, холодной воды и пара осуществляется через электроклапана. Подача в барабан необходимых веществ происходит через дозатор, посредством смыва их холодной водой. Слив отработанной жидкости из барабана в канализацию производится через сливной клапан.

Оборудование типа «Аквачистка» отличается высокой эффективностью и хорошими показателями ресурсосбережения.

Таким образом, реализация разработанной интенсифицированной технологии крашения хлопкополиэфирных тканей с использованием ЧАС возможно на стандартном оборудовании текстильно-отделочных предприятий и бытового обслуживания, не требующем каких-либо конструктивных изменений или введения дополнительных узлов и устройств.

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 5

1. На основании анализа результатов интенсифицированного крашения хлопколавсановой ткани (50:50) с использованием смеси дисперсных и активных красителей и ЧАС по различным технологическим способам установлено, что лучшие колористические и прочностные показатели окрасок обеспечиваются при реализации периодического однованного двухстадийного способа с предварительной модификацией ткани интенсифицирующим агентом (ХБДМЦА, 1 г/л) и первоочередным окрашиванием ПЭ волокнистой составляющей.

2. Представлена сравнительная характеристика оборудования для реализации разработанной технологии крашения смесовой ткани. Отмечено, что эта технология может быть осуществлена на установленном стандартном оборудовании с улучшением качества крашения, показателей ресурсосбережения и экологической безопасности процесса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлены факторы, которые определяют интенсифицирующее действие ЧАС при крашении ПЭ волокнистой составляющей дисперсными красителями. Рекомендуемая концентрация интенсификатора в обрабатываемой ванне составляет 1 г/л. Подтверждено превышение скорости диффузии молекул интенсификатора (10^{-9} см²/с) над скоростью диффузии дисперсных красителей (10^{-10} - 10^{-11} см²/с), при этом максимальная сорбция ЧАС ПЭ волокном достигается в течение 25-30 мин.

2. Экспериментальным путем подобраны параметры периодического режима крашения ПЭ волокна дисперсными красителями: температура - 95 °С, время - 50 мин, интенсификатор - ХБДМЦА концентрацией 1 г/л. Наличие межмолекулярного взаимодействия между интенсификатором и дисперсным красителем диктует построение технологии, предусматривающей последовательное введение компонентов в красильную ванну. Рекомендованные параметры крашения позволяют получать окрашенные ПЭ материалы, сопоставимые по эксплуатационным показателям материалам, окраска которых получена с применением традиционных интенсификаторов. Однако рекомендуемые соли являются низкотоксичными и экологически безопасными веществами в отличие от традиционных интенсификаторов.

3. Определены особенности крашения целлюлозного волокнистого компонента активными красителями в присутствии галогенидов тетраалкиламмония. Также рекомендовано проведение модификации волокнистого субстрата путем первоочередного введения в красильную ванну ЧАС концентрацией 1 г/л и обработки при 40 °С в течение 5-7 мин. Первоочередное введение в красильную ванну КПАВ приводит к активизации сорбции и диффузии активного красителя, и, как следствие, повышению степени ковалентной фиксации на волокне и выбираемости красителя из водного раствора.

4. Для крашения хлопкового волокна выбран однованный периодический способ крашения, который позволяет равномерно и интенсивно прокрашивать целлюлозный волокнистый субстрат. Полученные окраски характеризуются высокой устойчивостью к различным физико-химическим воздействиям (к мокрым обработкам, трению, химической чистке) при сохранении физико-механических характеристик материала.

5. На основании анализа результатов интенсифицированного крашения хлопколавсановой ткани (50:50) смесью активных и дисперсных красителей по различным технологиям, установлено, что лучшие результаты достигаются при реализации периодического однованного низкотемпературного двухстадийного способа с предварительной обработкой ткани раствором ХБДМЦА и первоочередным окрашиванием ПЭ волокнистой составляющей.

6. Результаты производственных испытаний подтвердили высокую эффективность интенсифицированного крашения хлопкополиэфирных тканей на стандартном оборудовании с улучшением качества продукции, показателей ресурсосбережения и экологической безопасности.

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ

- ББДМДА – бромид бензилдиметилдодециламмония
БТМЦА – бромид триметилцетиламмония
БТЭА – бромид тетраэтиламмония
ВС – винилсульфоновый
ИК – инфракрасный
ИПС – изопропиловый спирт
ККМ – критическая концентрация мицеллообразования
КПАВ – поверхностно-активное вещество катионного типа
МВ – модуль ванны
Мм – молекулярная масса
МХТ – монохлортриазинный
ПАВ – поверхностно-активное вещество
ПАН – полиакрилонитрил
ПГА – полигетероарилен
ПЭ – полиэфирный
ПЭТФ – полиэтилентерефталат
ТВВ – текстильно-вспомогательное вещество
ТХЭ – трихлорэтилен
УФ – ультрафиолетовый
ХБДМЦА – хлорид бензилдиметилцетиламмония
ХБТЭА – хлорид бензилтриэтиламмония
ЧАС – четвертичная аммониевая соль

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Боровой, В. Ю. Особенности молекулярной структуры полиэтилен-терефталата / В. Ю. Боровой // Вестник науки. – 2019. – Т. 3. – № 1. – С. 136-138.
2. Бугаева, А. И. Полиэфирные волокна. Основные свойства и особенности получения / А. И. Бугаева, С. В. Илюшина, И. В. Красина // Наука молодых – будущее России. – 2019. – С. 286-288.
3. Петухов, Б. В. Полиэфирные волокна / Б. В. Петухов. – М.: Химия, 1976. – 270 с.
4. Ивкина, А. И. Особенности получения, виды и свойства синтетических гетероцепных волокон / А. И. Ивкина, Н. Н. Евсеенко, М. В. Самойлова // Инженерно-педагогический вестник: легкая промышленность. – 2020. – № 6. – С. 65-72.
5. Забашта, В. Н. Основы интенсификации крашения полиэфирных волокон / В. Н. Забашта. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1981. – 136 с.
6. Блиничева, И. Б. Физика и химия волокнообразующих полимеров / И. Б. Блиничева, Л. Н. Мизеровский, Л. В. Шарнина; под ред. Б. Н. Мельникова. – Иваново, 2005. – 375 с.
7. Ward, J. M. The molecular structure and mechanical properties of polyethyleneterephthalate fibers / J. M. Ward // Textile research journal. – 1961. – Vol. 31. – № 7. – P. 650-664.
8. Изгородин, А. К. Структурная обусловленность некоторых технологических и потребительских свойств волокнистых материалов / А. К. Изгородин, А. П. Семикин // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. – 2002. – № 2. – С. 23-32.
9. Патент RU 2301855 Волокнистая структура из сложного полиэфир / К. Инагаки, К. Баба, А. Сузуки. – Заявл. 25.12.2003. – Оpubл. 27.06.2007.
10. Геллер, В. Э. Перспективные направления развития технологии полиэфирных волокон и нитей / В. Э Геллер // Российский химический журнал. – 2015. – Т. 59. – № 3. – С. 5-14.

11. Андреев, М. Д. Полиэфирное волокно. Проблемы и перспективы его производства / М. Д. Андреев // Техника и технология наземного транспорта. – 2020. – С. 18-21.

12. Скобова, Н. В. Расширение ассортимента полиэфирных нитей, / Н. В. Скобова, Н. Н. Ясинская, Е. Ш. Косоян // Инновационные технологии в текстильной и легкой промышленности: сборник научных статей. – Витебск: ВГТУ. – 2018. – С. 76-79.

13. Иванов, В. В. Проблемы сырьевого обеспечения текстильной и легкой промышленности (на примере полиэфирных волокон для нетканых материалов) / В. В. Иванов // Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы (SMARTEX). – 2019. – № 1. – С. 36-39.

14. Луцык, Р. В. Тепломассообмен при обработке текстильных материалов / Р. В. Луцык, Э. С. Малкин, И. Н. Абарджи. – Киев, 1993. – 343 с.

15. Кульнев, А. О. Крашение текстильных материалов из полиэфирных волокон с использованием ультразвукового воздействия / А. О. Кульнев и др. // Вестник Витебского государственного технологического университета. – 2017. – № 1 (32). – С. 155-163.

16. Чесноков, Г. Р. Разработка экологичной технологии крашения полиэфирных тканей в среде сверхкритического диоксида углерода / Г. Р. Чесноков, В. В. Сафонов, А. А. Фомкин, А. Е. Третьякова // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. – 2009. – № 6 – С. 56-61.

17. Почеховская, Н. Н. Модификация полиэфирного волокна в процессе крашения с использованием комплексообразующих соединений / Н. Н. Почеховская, А. Е. Третьякова, В. В. Сафонов // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. – 2010. – № 6. – С. 34-37.

18. Шаманов, Ш. Х. Изучение процесса крашения полиэфирного волокна / Ш. Х. Шаманов, С. Х. Хасанова, И. А. Набиева // Вестник науки и образования. – 2018. – № 12 (48). – С. 23-25.

19. Красина И.В. Химическая технология текстильных материалов / И.В. Красин, Э.Ф. Вознесенский – Казань: КНИТУ, 2014. – 116 с.
20. Отделка хлопчатобумажных тканей: Справочник / Под ред. Б. Н. Мельникова. – Иваново: Талка, 2003. – 484 с.
21. Структура и физико-химические свойства целлюлоз и нанокompозитов на их основе / под ред. Л. А. Алешиной, В. А. Гуртова, Н. В. Мелех. – Петрозаводск: Изд-во ПетрГУ, 2014. – 240 с.
22. Алешина, Л. А. Современные представления о строения целлюлоз / С. В. Глазкова, Л. А. Луговская и др. // Химия растительного сырья. – 2001. – № 1. – С. 5-36.
23. Третьякова, А. Е. Модифицирование целлюлозного волокна комплексообразующими препаратами / А. Е. Третьякова, В. В. Сафонов, У. В. Ситникова // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. – 2016. – № 2. – С. 132-138.
24. Зуйкова, Е. С. Реакции, определяющие эффективность использования активных красителей в крашении / Е. С. Зуйкова, А. В. Сенахов // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. – 1996. – № 54. – С. 48-51.
25. Сенахов, А. В. Обобщенная температурная зависимость показателя эффективности процесса крашения активными красителями / А. В. Сенахов // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. – 1994. – № 2. – С. 43-47.
26. Сенахов, А. В. Активационные параметры реакции гидролиза активных красителей различного строения / А. В. Сенахов, Л. В. Шаховцева // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. – 1995. – № 4 – С. 63.
27. Кускарова, Д. У. Анализ современных интерпретаций процессов окрашивания и цветовой печати на тканях из смешанных хлопковых и полиэфирных волокон / Д. У. Кучкарова, Г. А. Мусаева, Г. А. Ихтиярова // Universum: химия и биология. – 2022. – № 10-1 (100). – С. 57-60.

28. Набиева, И. А. Исследование процесса печатания смесовой ткани на основе хлопковых и полиэфирных волокон / И. А. Набиева и др. – Ташкент, 2021.

29. Шамукимова, М. Б. Разработка непрерывной технологии крашения смесевых тканей на основе хлопкового и полиэфирного волокна / М. Б. Шамукимова // Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы (SMARTEX). – 2017. – №. 1. – С. 367-369.

30. Кричевский, Г. Е. Активные красители: революция и эволюция в текстильной химии / Г. Е. Кричевский // Текстильная химия. – 1997. – № 3 (12). – С. 30-36.

31. Шкурихин, И. М. Интенсификация процесса крашения хлопка активными красителями с использованием амилопектических ферментов / И. М. Шкурихин, В. В. Сафонов, Л. В. Панченко // Текстильная промышленность. – 2002. – № 10. – С. 27-29.

32. Сафонов, В. В. Основные тенденции развития технологической отделки текстильных материалов / В. В. Сафонов // Текстильная промышленность. – 2001. – № 5. – С. 23-27.

33. Коновалова, М. В. Влияние предварительной обработки тканей в растворах четвертичных аммониевых соединений на интенсивность окрасок активными красителями / М. В. Коновалова, Л. В. Сазонова // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. – 1998. – № 6. – С. 75-78.

34. Кричевский, Г. Е. Текстильный материал из полиэфирных волокон – сложный объект для колорирования / Г. Е. Кричевский // Химические волокна. – 2001. – № 5. – С. 29-32.

35. Мельников, Б. Н. Сорок лет текстильной химии на страницах журнала / Б. Н. Мельников // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. – 1997. – № 6(240). – С. 62-68.

36. Пророкова, Н. П. Физико-механические характеристики полиэфирного волокна окрашенного в водно-аммиачной среде / Н. П. Пророкова и др.

// Известия вузов. Технология текстильной промышленности. – 1991. – № 1. – С. 68-70.

37. Мельников, Б. Н. Теория и практика интенсификации процессов крашения / Б. Н. Мельников, А. П. Морыганов. – М.: Легкая индустрия. – 1969. – 272 с.

38. Якунин, Н. А. Колориметрический метод определения температуры стеклования полимеров в среде растворителей / Н. А. Якунин и др. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1997. – Т. 29. – № 3. – С. 660-662.

39. Мельников, Б. Н. Сорок лет текстильной химии на страницах журнала / Б. Н. Мельников // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. – 1997. – № 6(240). – С. 62-68.

40. Миронова, А. В. Влияние щелочных обработок на морфологическое строение полиэфирных волокон / А. В. Миронова, Ю. А. Самолазова, С. В. Петрова-Куминская // Мат-лы XIII Междунар. науч.-техн. конф. «Техника и технология пищевых производств» Т. 1. – Могилев, 2020.

41. Лобанова, Л. А. Крашение, печать и роспись текстильных материалов / Л. А. Лобанова. – М.: Столица, 2013. – 624 с.

42. Сафонова В.В. Химическая технология в искусстве текстиля / Под ред. В. В. Сафонова, А.Е. Третьякова, М.В. Пыркова и др. – М.: НИЦ, 2016. – 351 с.

43. Fung Walter Coated and laminated textiles / W. Fung. – England: Woodhead Publishing, 2002. – 416 с.

44. Бобиев, О. Г. Общие сведения и преимущество активных красителей / О. Г. Бобиев, А. Н. Шахматов, В. Д. Абулхаев // Вестник Технологического университета Таджикистана. – 2017. – № 1. – С. 6-8.

45. Циркина, О. Г. Исследование процесса диффузии активных красителей в целлюлозный материал при воздействии поля ТВЧ / О. Г. Циркина, И. Б. Блиничева, Б. Н. Мельников, А. Л. Никифоров // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. – 1994. – № 5. – С. 43-46.

46. Кричевский, Г. Е. Активные красители: революция и эволюция в текстильной химии / Г. Е. Кричевский // Текстильная химия. – 1997. – № 3(12). – С. 30-36.

47. Шкурихин, И. М. Интенсификация процесса крашения хлопка активными красителями с использованием амилопектических ферментов / И. М. Шкурихин, В. В. Сафонов, Л. В. Панченко // Текстильная промышленность. – 2002. – № 10. – С. 27-29.

48. Сафонов, В. В. Основные тенденции развития технологической отделки текстильных материалов / В. В. Сафонов // Текстильная промышленность. – 2001. – № 5. – С. 23-27.

49. Лобанова, Л. А. Анализ литературных данных и сравнительное изучение реакционной способности активных красителей / Л. А. Лобанова, Н. В. Николаева, В. А. Грибкова // Современные информационные технологии в образовании, науке и промышленности. – 2016. – С. 56-60.

50. Николаева, Н. В. Анализ светостойкости окрасок, полученных различными марками активных красителей / Н. В. Николаева, В. А. Грибкова // International journal of professional science. – 2021. – № 1. – С. 50-57.

51. Химия красителей и крашения / В. В. Михеев и др. – Казань: КГТУ, 2009. – 81 с.

52. Shu, D. Cleaner coloration of cotton fabric with reactive dyes using a pad-batch-steam dyeing process / D. Shu et al. // Journal of Cleaner Production. – 2018. – Vol. 196. – P. 935-942..

53. Tang, A. Y. L. Dyeing cotton with reactive dyes: a comparison between conventional water-based and solvent-assisted PEG-based reverse micellar dyeing systems / A. Y. L. Tang et al. // Cellulose. – 2019. – Vol. 26. – № 2. – P. 1399-1408.

54. Хазратова, Д. А. Крашение шелковых тканей активными красителями в присутствии хитозана / Д. А. Хазратова, С. Б. Муродова, Ф. Ж. Хожиева // Universum: технические науки. – 2023. – № 5-5 (110). – С. 10-12.

55. Азамовна, Х. Д. Исследование процессов крашения шелковых тканей с применением хитозана активными красителями / Х. Д. Азамовна // *Universum: технические науки.* – 2024. – Т. 3. – № 6 (123). – С. 52-55.
56. Баданов, К. И. Химические особенности крашения шерсти активными красителями / К. И. Баданов и др. // *Научные труды ЮКГУ им. М. Ауэзова.* – 2020. – № 2. – С. 17-22.
57. Secar, N. Ultrasonic Waves in polyester dyeing and explanatory note / N. Secar // *Colourage.* – 2001. – Vol. 48. – Iss. 5. – P. 49-50.
58. Wang, L. Studies on the ultrasonic-assisted dyeing of poly(trimethyleneterephthalate) fabric / L. Wang, H. F. Zhaoa, J. X. Lin // *Coloration Technology.* – 2010. – Vol. 126. – P. 243-248.
59. Mashaly, H. M. Dyeing of Polyester fabric using nanodisperse dyes and improving their light fastness using ZnO-nano powder / H. M. Mashaly, R. A. Abdelghaffar, M. M. Camel, B. M. Yussef // *Indian Journal of Science and Technology.* – 2014. – Vol. 7. – № 7. – P. 960-967.
60. Mistik, S. I. Effect of ultrasonic energy on reductive cleaning of dyed of polyester fabrics / S. I. Mistik // *Asian Journal of Chemistry.* – 2012. – Vol. 24. – Iss. 8. – P. 3724-3728.
61. Patent CN112430209 Dyeing auxiliary agent and application thereof in polyester dyeing / Zh. Gu, Zh. Shen, Zh. Dong. – Оpubл. 02.03.2021.
62. Patent CN115434057 Dyeing and printing integrated blended fabric / G. Chen, B. Cheng, W. Chen. – Оpubл. 06.12.2022.
63. Patent CN110184833 Dyeing technology of blended fabric of cotton and linen fibers and polyester fibers / S. Guo. – 05.06.2020.
64. Patent CN110318273 Salt-free printing and dyeing additive applied to blend fiber and preparation method of additive / J. Xiao. – Оpubл. 11.10.2019.
65. Кондратюк, Л. Н. Исследование процесса гидролиза активных красителей при крашении хлопчатобумажных текстильных материалов / Л. Н. Кондратюк, Л. А. Нестерова, Г. С. Сарибеков // *Вестник Хмельницкого национального университета.* – 2011. – № 4. – С. 172-176.

66. Ланге, К. Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение / К. Р. Ланге. – СПб, Профессия, 2007. – 240 с.
67. Холмберг, К. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг и др. – М.: Бином, 2012. – 532 с.
68. Boxtter-Hammond, J. Determination of critical micelle concentrations by bipolar pulse conductance / J. Boxtter-Hammond, C. R. Rowley, K. D. Cook // *Journal of Colloid and interface science*. – 1980. – Vol. 76. – № 2. – P. 434-438.
69. Duman, O. Adsorptive removal of anionic surfactants from aqueous solutions onto high-area activated carbon cloth monitored by in situ UV spectroscopy / O. Duman, E. Auranci // *Journal of hazardous materials*. – 2010. – Vol. 174, № 1. – P. 359-367.
70. Гранатович, Н. И. Разработка технологии эффективной подготовки текстильных материалов под цифровую печать активными красителями с применением катионных препаратов / Н. И. Гранатович, М. К. Тараканов, Г. Е. Кричевский // *Текстильная промышленность*. – 2006. – № 7. – С. 30-35.
71. Чернов, И. Н. Интенсификация процесса крашения трикотажных изделий из смеси полиамидных и полиуретановых волокон / И. Н. Чернов, А. М. Киселев // *Известия вузов. Технология текстильной промышленности*. – 2005. – № 3. – С. 64-66.
72. Патент SU 1082887 Способ крашения или печатания текстильного материала из смеси полиэфирных и целлюлозных волокон / Д. Дворски, К. Чержовски, Я. Соха. – Опубл. 30.03.84.
73. Messaoud, M. Quarternary ammonium-based composite particles for antibacterial finishing of cotton-based textiles / M. Messaoud, E. Chadeau, P. Chaudonet, N. Oulahal, M. Langlet // *Journal of Materials Science and Technology*. – 2014. – Vol. 30. – № 1. – P. 19-29.
74. Qu, X. Applied research of silicone quarternary ammonium salts in the modified wool fiber / X. Qu, Q. Luo, Y. Di, J. Qing, Y. Ma // *Wool Textile Journal*. – 2009. – Vol. 37. – Iss. 9. – P. 1-4.

75. Патент RU 2400576 Способ придания антимикробной активности волокнам из полиэтилентерефталата / Пинчук Л.С. и др. (всего 6 человек). – Оpubл. 27.09.2010.

76. Михайловская, А. П. Влияние четвертичных аммониевых солей на свойства и окрашиваемость полипропиленового волокна / А. П. Михайловская, М. С. Серенко, А. М. Киселев // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т. 87. – Вып. 7. – С. 980-985.

77. Михайловская, А. П. Влияние анионных детергентов на структуру полипропиленового материала / А. П. Михайловская, А. Климова, Е. Пивоварова, Т. Maniecki, R. Ciesielski, А. М Киселев // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1: Естественные и технические науки. – 2019. – № 2. – С. 64-69.

78. Михайловская, А. П. О возможности сохранения физико-механических свойств текстильных волокон в процессе их крашения в присутствии четвертичных аммониевых солей / А. П. Михайловская, И. В. Елохин, А. М. Шванкин, Е. В. Кудрявцева, Т. А. Сергеева // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. – 2023. – № 6. – С. 18-20.

79. Калугина, М. С. Придание биостойкости хлопчатобумажной пряже в процессе крашения активными красителями / М. С. Калугина, А. П. Михайловская, М. Zaborski, А. М. Киселев // Дизайн. Технология. Материалы. – 2016. – № 2. – С. 46-49.

80. Obłak, E. Biological activity of quaternary ammonium salts and resistance of microorganisms to these compounds / E. Obłak, B. Futoma-Kołodziej, A. Wiczyńska // World Journal of Microbiology and Biotechnology. – 2021. – Vol. 37. – № 2. – P. 22-33.

81. Tischer, M. Quaternary ammonium salts and their antimicrobial potential: Targets or nonspecific interactions? / M. Tischer, G. Pradel, K. Ohlsen, U. Holzgrabe // ChemMedChem. – 2012. – № 1. – P. 22-31.

82. Maillard, J. Y. Bacterial target sites for biocide action / J. Y. Maillard // Journal of applied microbiology. – 2002 – Vol. 92. – № 1s. – P. 16-27.

83. Антонова, К. А. N-алкилирование третичных аминов в разных условиях / К. А. Антонова, К. И. Шиколенко, А. П. Михайловская // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1. Естественные и технические науки. – 2023. – № 3. – С. 137-140.

84. Кузьмичева, Е. А. Получение текстильно-вспомогательного вещества на основе галогенида тетраалкиламмония / Е. А. Кузьмичева, М. С. Калугина, А. П. Михайловская, С. С. Лысова // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. – 2022. – № 6 (402). – С 117-123.

85. Шиколенко, К. Синтез бромиды тетраалкиламмония в среде органического растворителя / Шиколенко К., Михайловска А. П. // Химическая технология. – в печати.

86. Морозов, Г. С. Органо-модифицированные минералы – перспективные сорбенты для очистки газозвудушных и водных сред, загрязненных углеводородами / Г. С. Морозов, А. В. Савин, М. Л. Бондырев, С. А. Неклюдов, В. А. Бреус, И. П. Бреус // Технология нефти и газа. – 2012. – № 1. – С. 3-14.

87. Поддубный, И. В. Оценка токсичности продуктов трансформации бис-четвертичных аммониевых солей в водных объектах / И. В. Поддубный, И. Н. Луцевич, Е. И. Тихомирова, В. И. Чикарев // Фундаментальные исследования. – 2007. – № 8. – С. 56-62.

88. Bassey, D. Microbial degradation of benzyldimethylhexadecylammonium chloride used in oilfield chemical formulations / D. Bassey, S. J. W. Grigson // SPE Americans Fond P: Evroumental and safety conference – Society of Petroleum engineers, 2009.

89. Sigma-Aldrich Co. LLC [Электронный ресурс]: Russian Federation Sigma-Aldrich. – Режим доступа: <http://www.sigmaaldrich.com/russian-federation.html>. – Дата обращения 24.07.2022.

90. Патент RU 2187464 Способ очистки сточных вод от хлорорганических соединений: / Я. М. Абдрашитов, Ю. К. Дмитриев, Р. Ш. Ахметзянова, А. С. Скачков. – Оpubл. 20.09.2002.
91. Simoncic, B. Structures of novel antimicrobial agents for textiles / B. Simoncic, B. Tomsic // Textile research journal. – 2010. – Vol. 80. – № 16. – P. 1721-1737.
92. Патент RU 2350312 Композиция для ухода за волосами / С. К. Прэстли, А. Ван-Вууре. – Заявл. 27.08.2004. – Оpubл. 27.03.2009.
93. Дянкова, Т. Ю. Расчет кинетических и термодинамических параметров процесса крашения текстильных материалов / Т. Ю. Дянкова, А. М. Киселев. – СПб.: СПГУТД, 2004. – 18 с.
94. Громов, В. Ф. Пряжекрасильное производство: оборудование, технология, экология / В. Ф. Громов. – СПб.: СПГУТД, 2005. – 374 с.
95. Aspland, J. R. The structure and properties of disperse dyes and related topics J. R. Aspland // Textile Chemist and Colorist, 1993. – V. 25, № 1. – P. 21-25.
96. Shukla, S. P. Linear and non-linear kinetic modeling for adsorption of disperse dye in batch process / S. P. Shukla et al. // Research journal of environmental toxicology. – 2015. – Vol. 9. – № 6. – P. 320.
97. Koh, J. Dyeing with disperse dyes / J. Koh // Textile dyeing. – 2011. – Vol. 10. – P. 195-220.
98. Кульнев, А. О. Спектрофотометрические исследования дисперсных красителей / А. О. Кульнев и др.. – 2019. – С. 345-347.
99. Романкевич, О. В. Термодинамика крашения дисперсными красителями О. В. Романкевич, О. А. Гараніна // Легка промисловість. – 2016. – № 2. – С. 18-24.
100. Кульнев, А. О. Изменение гранулометрического состава дисперсного красителя «дисперсный красный», озвученного в условиях акустических колебаний ультразвукового диапазона / А. О. Кульнев, В. И. Ольшанский, Н. Н. Ясинская // Молодые ученые – развитию Национальной технологической инициативы (ПОИСК) . – 2020. – № 1. – С. 782-784.

101. Дянкова, Т. Ю. Методы анализа красителей и текстильно-вспомогательных веществ / Дянкова Т. Ю. – СПб.: СПбГУПТД, 2020. – 87 с.
102. Iskender, M. A. Carrier dyeing of different energy level disperse dyes on polyester fabric / M. A. Iskender, B. Becerir, A. Koruyucu // *Textile Research Journal*. – 2005. – Vol. 75. – № 6. – P. 462-465.
103. Jiang, H. Quinoidal bithiophene as disperse dye: substituent effect on dyeing performance / H. Jiang et al. // *Dyes and Pigments*. – 2018. – Vol. 151. – P. 363-371.
104. Georgiadou, K. L. Disperse dyeing of polyester fibers: kinetic and equilibrium study / K. L. Georgiadou et al. // *Journal of applied polymer science*. – 2002. – Vol. 85. – № 1. – P. 123-128.
105. Самолазова, Ю. А. Использование интенсификаторов-биоцидов при крашении текстильных материалов дисперсными красителями / Ю. А. Самолазова, С. В. Петрова-Куминская // *Вестник Витебского государственного технологического университета*. – 2023. – Т. 46. – № 3. – P. 92-101.
106. Дянкова, Т. Ю. Исследование интенсифицирующего действия поверхностно-активных веществ при крашении арамидных волокон / Т. Ю. Дянкова, А. П. Михайловская, Н. В. Дащенко, И. Б. Дмитриева // *Химические волокна*. – 2001. – № 4. – С. 25-28.
107. Дянкова, Т. Ю. Применение алкилфосфатов натрия в составах для окрашивания арамидных нитей / Т. Ю. Дянкова, А. П. Михайловская, Н. В. Дащенко // *Известия вузов. Технология текстильной промышленности*. – 2008. – № 4. – С. 50-59.
108. Патент RU 2158793 Композиция для крашения материалов на основе ароматических гетероциклических волокон: / Т. Ю. Дянкова, А. П. Михайловская, Н. В. Окуловская, Н. П. Новоселов, Н. В. Дащенко. – Заявл. 16.08.1999. – Оpubл. 10.11.2000.
109. Патент RU&BY 2238356 Композиция для крашения арамидных волокнистых материалов: / Т. Ю. Дянкова и др. – Заявл. 14.05.2003. – Оpubл. 20.10.2004.

110. Михайловская, А. П. Использование низкотоксичных органических соединений для интенсификации процесса крашения полиэфирных волокон / А. П. Михайловская, Е. Ю. Лозинская, С. В. Спицкий, А. М. Киселев // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. – 2009. – № 3 (18). – С. 33-36.

111. Куваева, Е. Ю. Использование новых ПАВ для упрочнения окрасок тканей, колорированных прямыми красителями / Е. Ю. Куваева, О. И. Одинцова, Б. Н. Мельников, К. Л. Андреев // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. – 2005. – № 1. – С. 54-57.

112. Чернов, И. Н. Разработка интенсифицированной технологии крашения изделий из смеси полиамидных и полиуретановых волокон: автореф. дисс...канд. техн. наук / И. Н. Чернов. – СПб.: СПГУТД, 2008. – 18 с.

113. Харичкин, А. С. Применение межфазных катализаторов для интенсификации гидролиза полиэтилентерефталата / А. С. Харичкин, Е. В. Гринева, Ю. Д. Миркович // Ученые записки: Электронный журнал Курского гос. университета. – 2013. – Т. 2. – № 3 (27).

114. Стромберг, А. Г. Физическая химия / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. – М.: Высшая школа, 2006. – 527 с.

115. Нуриддинова, Ф. М. Адсорбция активных красителей из сточных вод текстильного предприятия органомглиной / Ф. М. Нуриддинова // Ученый XXI века. – 2016. – № 2-1 (15). – С. 11-14.

116. Владимирцева, Е. Л. Деструкционно-адсорбционный метод очистки растворов от активных красителей / Е. Л. Владимирцева и др. // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17. – № 6. – С. 59-61.

117. Осадчий, Ю. П. Разделение сточных вод, содержащих активные красители, ультрафильтрацией / Ю. П. Осадчий, А. В. Маркелов // Вестник российских университетов. Математика. – 2016. – Т. 21. – № 6. – С. 2382-2385.

118. Кротова, М. Н. Исследование влияния катионных поверхностно-активных веществ на состояние активных красителей в растворе / М. Н. Кро-

това, О. И. Одинцова, Б. Н. Мельников // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2006. – Т. 49. – № 7. – С. 63-65.

119. Шовалихон, А. Исследование влияния поверхностно-активных веществ на состояние активных красителей в растворе / А. Шовалихон, З. А. Яминзода // The 5th International scientific and practical conference «European scientific discussions». – Rome, 2021. – P. 161.

120. Laus, G. Ionic liquids: current developments, potential and drawbacks for industrial applications / G. Laus, G. Bentivoglio, H. Schottenberger, V. Kahlenberg, H. Корачка, T. Röder, H. Sixta // Lenzinger berichte. – 2005. – Vol. 84. – P. 71-85.

121. Сашина, Е. С. Ионные жидкости как новые растворители природных полимеров / Е. С. Сашина, Н. П. Новоселов, О. Г. Кузьмина, С. В. Трошеникова // Химические волокна. – 2008. – № 3. – С. 75-80.

122. Heinze, T. Ionic liquids as reaction medium in cellulose functionalization / T. Heinze, K. Schwikal, S. Parthel // Macromolecular bioscience. – 2005. – № 5. – P. 520-525.

123. Remsing, R. C. Mechanism of cellulose dissolution in the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium chloride: a ^{13}C and $^{35/37}\text{Cl}$ NMR relaxation study on model systems / R. C. Remsing, R. P. Swatloski, R. D. Rogers, G. Moyna // Chemical communication. – 2006. – P. 1271-1273.

124. Feng, L. Research progress on dissolution and functional modification of cellulose in ionic liquids / L. Feng, Zh. Chen // Journal of molecular liquids. – 2008. – № 145. – P. 1-5.

125. Бельцов В.М. Оборудование текстильных отделочных предприятий: Учебник для вузов. 2-е изд. / В.М. Бельцов – СПб.:СПГУТД, 2001. – 568 с.

Акт производственных испытаний на Вологодском текстильном комбинате



160012, г. Вологда, Советский проспект 135 б

№ _____ от _____

**Акт
опытно-промышленных испытаний интенсифицированной технологии
крашения льняной ткани**

26 января 2017 года на Вологодском текстильном комбинате ООО «УК «Земство» были проведены опытно-промышленные испытания интенсифицированной технологии крашения льняной ткани периодическим способом активными красителями. Технология разработана сотрудниками федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна». В качестве интенсификатора крашения используется хлорид диметилдодecilбензиламмония.

Технологический режим

Оборудование: джиггер фирмы «Kusters»

Объем красильного раствора 400л

Модуль ванны М = 1:4

Скорость ткани 90 м/мин

Таблица 1. Программа крашения

Этап	Наименование технологических процессов, состав раствора
1	Наполнение красильной ванны водой (120 л).
2	<u>Обработка водным раствором интенсификатора</u> (10 мин, 40 °С) Бак А ($V_{p-ра} = 20$ л) – хлорид диметилдодecilбензиламмония, 1 г/л. Введение водного раствора четвертичной аммониевой соли.
3	<u>Выбирание красителя</u> (30 мин, 75 или 40 °С) Бак В ($V_{p-ра} = 60$ л) – Reactive Blue 13 или Reactive red 35, 1 г/л. Введение первой половины раствора красителя. Введение второй половины раствора красителя.
4	<u>Введение поваренной соли</u> Бак С ($V_{p-ра} = 80$ л) – повар. соль, 30 г/л. Введение первой половины раствора поваренной соли. Введение второй половины раствора поваренной соли.

Продолжение приложения А

5	<u>Крашение (60 мин, 75 °С)</u> Бак D ($V_{p-ра} = 60$ л) – кальцинированная сода, 2 г/л. Введение первой половины раствора кальцинированной соды. Введение второй половины раствора кальцинированной соды.
6	Слив ванны
7	<u>Промывка холодной проточной водой.</u> Наполнение ванны водой (800 л). Обработка. Слив ванны.
8	<u>Промывка холодной проточной водой.</u> Наполнение ванны водой (800 л). Обработка. Слив ванны.
9	<u>Нейтрализация уксусной кислотой</u> Наполнение ванны водой (740 л). Бак E ($V_{p-ра} = 60$ л) – уксусная кислота (70%), 1 мл/л. Добавление раствора уксусной кислоты. Обработка. Слив ванны.
10	<u>Мыловка</u> Наполнение ванны водой (740 л). Бак F ($V_{p-ра} = 60$ л) – «Егіорон R» или «Albatex DBS», 1 мл/л. Введение первой половины раствора моющего средства. Введение второй половины раствора моющего средства. Обработка. Слив ванны.
11	<u>Нейтрализация уксусной кислотой</u> Наполнение ванны водой (740 л). Бак E ($V_{p-ра} = 60$ л) – уксусная кислота (70%), 1 мл/л. Добавление раствора уксусной кислоты. Обработка. Слив ванны.
12	<u>Нейтрализация уксусной кислотой</u> Наполнение ванны водой (740 л). Бак E ($V_{p-ра} = 60$ л) – уксусная кислота (70%), 1 мл/л. Добавление раствора уксусной кислоты. Обработка. Слив ванны.
13	<u>Промывка холодной проточной водой.</u> Наполнение ванны водой (800 л). Обработка. Слив ванны.

Результаты испытаний

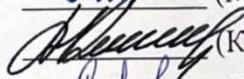
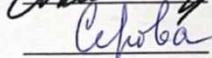
Таблица 2. Цветовые и прочностные характеристики окрасок

Краситель	Интенсивность окраски		Устойчивость окраски, балл	
	R, %	K/S	к стирке	к трению
Reactive blue 13	19.5	1.7	5/5/5	5
Reactive red 35	24.3	1.2	5/5/5	5

Заключение

Применение в качестве интенсификатора хлорида диметилдодecil-бензиламмония концентрацией 1 г/л на первом шаге периодического крашения льняной ткани активными красителями позволяет получить интенсивные и прочные окраски.

Исполнители:

 (Михайловская А.П.)
 (Киселев А.М.)
 (Серова Н.Е.)

Директор по производству
ООО «УК «Земство»



Бродулина Г. К.

Продолжение приложения А

Акт производственных испытаний в химчистке «Лотос»



УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор
Лукина Евгения Юрьевна
ИНН 319784700003428 ОГРН 319784700003428

АО «БАНК «ПСКБ»
Р/сч. 40802810400000031499
К/сч. 30101810000000000852
* БИК 044030852

Адрес места осуществления предпринимательской
деятельности: СПб, Измайловский пр., д.12
ООО «ЛОТОС»
«10» сентября 2023 г.

АКТ

производственных испытаний интенсифицированной технологии
крашения смесовых текстильных материалов

Настоящий акт подтверждает, что на базе предприятия бытового обслуживания ИП «Лукина», подразделение ООО «Лотос» проведены производственные испытания интенсифицированной технологии крашения смесовой ткани из полиэфирных и хлопковых волокон с использованием четвертичных аммониевых солей, разработанной на кафедре химических технологий им. А.А. Хархарова Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна.

Технологический процесс крашения

При проведении испытаний смесовая ткань из хлопковых и полиэфирных волокон в соотношении 50:50 окрашивалась на оборудовании периодического действия фирмы «Miele» с системой дозирования «RELAY MEDUSA» и сушильной машиной барабанного типа.

Режим крашения

- 1) Обработка ткани раствором интенсификатора (хлорид бензилдиметилцетиламмония) концентрацией 1 г/л при 40 °С, в течение 30 мин.;
- 2) Охлаждение ванны до 20 °С и введение активного (Reactive Blue 13) и дисперсного (темно-синий полиэфирный) красителей (5-15 г/л) и диспергатор НФ с дальнейшим крашением при 95 °С в течение 40 мин.
- 3) Снижение температуры красильной ванны до 75 °С с последующим введением соды (2 г/л) и крашением в течение 30 мин.
- 4) Интенсивная промывка окрашенной смесовой ткани горячей водой с СМС «Аист» (0,5 г/л) и окончательно холодной водой;
- 5) Сушка по технологическому режиму на барабанной сушильной машине.

Результаты испытаний

1. Приготовление и использование красильного раствора с интенсификатором на основе четвертичной аммониевой соли в условиях производства не вызывает затруднений и безопасно для обслуживающего персонала.

2. Применение разработанной технологии крашения обеспечивает получение на хлопколавсановой ткани более интенсивных и прочных окрасок (на уровне не менее 4-5 баллов) при сокращении длительности процесса, улучшении технико-экономических показателей процесса и отсутствии негативного влияния на человека и окружающую среду.

3. Технология интенсифицированного крашения, разработанная в Санкт-Петербургском государственном университете промышленных технологий и дизайна, рекомендуется для внедрения на предприятиях бытового обслуживания ООО «Лотос».

От ООО «Лотос»

Лаборант

Генеральный директор



От СПбГУПТД

Ассистент, аспирант кафедры химических технологий им. А.А. Хархарова

Серова Н.Е.

Профессор кафедры химических технологий им. А.А. Хархарова, д.т.н.

Киселев А.М.