

**ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА КОЛОРИРОВАНИЯ И ОТДЕЛКИ
ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
НАНОРАЗМЕРНЫХ ПРЕПАРАТОВ**

**IMPROVING QUALITY COLORING AND FINISHING
TEXTILE MATERIALS USING NANOSIZED EMULSIONS**

Н.В. Дашенко, А.Ю. Манукян-Галактионова, А.М. Киселев
N. V. Daschenko, A. Y. Manukyan-Galaktionova, A. M. Kiselev

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна
Saint-Petersburg state University of industrial technology and design
E-mail: dnv77@mail.ru, alenochkavolk@mail.ru, color_textiles@mail.ru

В статье рассмотрены современные тенденции в процессах колористической и заключительной отделки текстильных материалов. Показано, что применение гидрофильных наноэмульсий приводит к существенному изменению свойств гидрофобных синтетических волокон, что позволяет интенсифицировать процессы колорирования и заключительной отделки текстильных материалов на их основе.

Ключевые слова: нанотехнологии, колорирование, заключительная отделка; гидрофильные наноэмульсии

The article describes the current trends in textile materials coloring and finishing. It is shown that the use of hydrophilic nanoemulsions leads to a significant change in the properties of hydrophobic synthetic fibers, which allows to intensify the processes of coloring and finishing of textile materials based on them.

Keywords: nanotechnology, coloring, final finishing, hydrophilic nanoemulsions

В настоящее время в процессах колорирования и облагораживания текстиля все шире используются био-, нано-, и информационные технологии [1]. В частности, получает развитие технология формирования на текстильном материале структурных окрасок (окрасок без химических красителей) по оптическому механизму с использованием наноразмерных интерференционных пигментов [2]. Еще одной важной областью приложения нанотехнологий к текстилю является технология заключительной отделки, определяющей уровень качества, комфортности, потребительских и специальных свойств готовых изделий. Путем модификации волокон посредством введения наночастиц в раствор или расплав полимера в процессе формования возможно сообщение волокнам и материалам дополнительных и новых свойств (гидро- и олеофобность, огнестойкость, электропроводность, устойчивость к микроорганизмам и др.) В качестве наполнителей используются различные модификации углерода, металлы и их оксиды, а также частицы природных минералов. Новые эффекты (биоцидность, ароматизация, контроль-мониторинг состояния организма и окружающей среды и др.) могут быть получены при закреплении в структуре текстильного материала нанокапсул («структур-контейнеров») с пролонгированным характером действия [3].

Еще одна современная тенденция в совершенствовании отделочных технологий состоит в совмещении базовых процессов (подготовка, крашение, печатание, заключительная отделка) с одновременным подбором текстильно-вспомогательных веществ, способных к проявлению комплексных свойств, позволяющих сообщить текстилю заданные свойства при минимальном количестве обработок. Подобные совмещенные технологии, как правило, характеризуются улучшенными показателями ресурсосбережения и экологической безопасности [4]. В качестве отделочных препаратов комплексного действия наиболее распространены фторированные и акриловые сополимеры, силиконовые соединения и, в последнее время, гидрофильные наноэмульсии. Последние способны сообщать текстильным материалам повышенную гидрофильность, мягкость, гидро- и олеофобные свойства. При

целенаправленном подборе компонентов обрабатывающей композиции возможно получение эффектов пониженной горючести, защиты, антистатической отделки.

В кремнийорганических наноэмульсиях размер капель дисперсной фазы лежит в интервале 40-60 нм. Специфика химии силиконовых соединений связана с одновременным присутствием в макромолекулах полимера неорганических (Si-O-; H-Si-O-) и органических (CH₃-Si-R) элементов структуры, первые из которых могут иметь ионную природу связей. В соответствии с этим, при синтезе подобных соединений применяется введение дополнительных органических радикалов (например, боковых метильных). Преимуществом таких полимеров является высокая подвижность цепей со свободным вращением –Si-O- групп, эластичность и повышенный коэффициент скольжения пленок при низких значениях поверхностного натяжения по отношению к волокнистому субстрату [5]. Сформированные пленки имеют низкую температуру стеклования, что позволяет сохранять эластичность в широком диапазоне температур (90 - 200 °С). Пленочные покрытия из наноэмульсий достаточно устойчивы химически, но чувствительны к действию сильных окислителей, концентрированных щелочей при повышенной температуре и УФ-облучению. Обработанные текстильные изделия сохраняют высокую воздухопроницаемость и характеризуются хорошими санитарно-гигиеническими свойствами.

Таким образом, получение эмульсий возможно на основе кремнийорганических соединений, содержащих amino- или модифицированные аминогруппы. В отличие от микроэмульсий, откладывающихся на поверхности волокон и нитей, наноэмульсии проникают в межволоконные пространства на значительную глубину. На уровень отделочных эффектов оказывают влияние такие факторы, как природа и количество функциональных групп в составе макромолекул, показатели степени дисперсности и вязкости эмульсий, от которых зависит их смачивающая и сорбционная способность. Следует иметь в виду, что с увеличением количества аминогрупп в структуре наноэмульсии возрастает гидрофобность и мягкость обработанного текстильного материала [6].

Препараты на основе наноразмерных аminosиликонов имеют двойственную природу, поскольку основная кремнийорганическая цепь придает им гидрофобные свойства, а наличие аминогрупп – сообщает качество гидрофильности. По этой причине такие препараты хорошо закрепляются на гидрофобных синтетических и гидрофильных натуральных волокнах [7]. Еще одной особенностью структуры аминокремнийорганических полимеров является их склонность к самоэмульгированию частиц, в результате чего их размеры соответствуют переходу из области микроэмульсий в наноразмерную область с размерами частиц менее 100 нм. Наноразмерные эмульсии обладают более высокой агрегативной устойчивостью и формируют перманентные эффекты отделки текстильных материалов [8].

При введении в структуру аминокремнийорганического полимера дополнительных этокси- (EO) и пропокси- (PO)-групп образуются гидрофильные наноэмульсии, содержащие реакционноспособные аминогруппы (рис. 1)

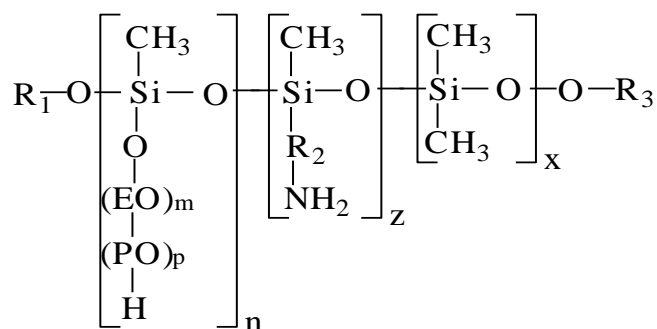


Рис. 1 Структура гидрофильных аминокремнийорганических наноэмульсий

Пропитка такой эмульсией гидрофобного синтетического материала приводит к гидрофилизации его поверхности с одновременным сообщением мягкости грифа, эластичности, водо-масло- и грязеотталкивающих свойств.

С учетом этого, в настоящей работе исследована возможность построения процессов термозольного крашения и сублимационной печати, совмещенных с заключительной отделкой текстильного материала. При этом, с использованием специальных марок дисперсных красителей осуществлялись высокотемпературное крашение и термопереводная печать образцов текстильных материалов, подвергнутых предварительной обработке микро- и наноэмульсиями, характеристика которых представлена в табл. 1

Таблица 1

Характеристика отделочных эмульсий

Наименование препарата	Состав препарата	Достижимый отделочный эффект	Фирма-изготовитель
Rucoguard air	Эмульсия на основе перфторированных акриловых соединений	Водо-грязеотталкивание	«Rudolf-Chemie»
Hydroguard	Фторорганическая эмульсия	Водо-масло-грязеотталкивание	«ISCA»
Fluortex	Эмульсия фторуглеродной смолы	То же	«Auxicolor»
KF-94	Гидрофильная аминокремнийорганическая эмульсия	Мягчение	«Setas Kimya»
KF-nano	Гидрофильная аминокремнийорганическая наноэмульсия	Комплексный эффект	«Setas Kimya»
Rucostar E ³	Фторкарбоновая эмульсия с наноразмерными частицами (20 – 90 нм)	то же	«Rudolf-Chemie»

Результаты выполненного эксперимента показали, что обработка текстильных материалов гидрофильными наноэмульсиями повышает показатели гигроскопичности и влагосодержания образцов из волокон различной природы. В частности, гигроскопические свойства полиэфирного волокна наиболее существенно увеличиваются при обработке наноэмульсией Rucostar E³. Одновременно отмечается активное связывание сорбированной влаги, что предопределяет снижение показателей влагоотдачи (рис. 2)

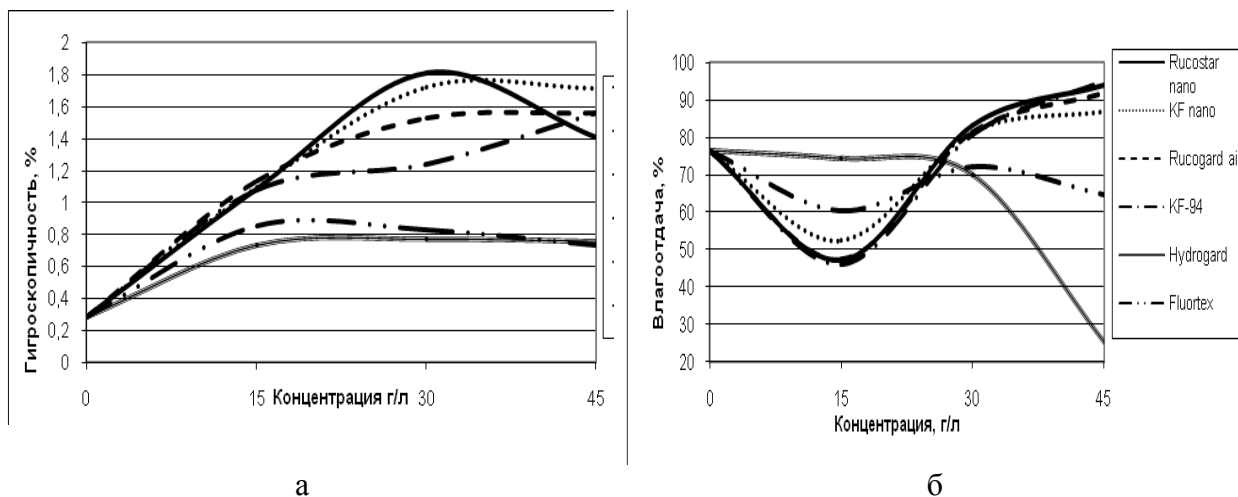


Рис. 2 Сравнительные показатели гигроскопичности (а) и влагоотдачи (б) полиэфирного волокна, обработанного отделочными наноземulsionями

Максимальное связывание влаги наблюдается для образцов, обработанных аминокремнийорганическими (KF-94, KF-Nano) и фторсодержащими (Rucostar E³, Rucoguard-Air) наноземulsionями. Это связано с формированием на поверхности гидрофобного полиэфирного волокна ультратонких плотных нанопокровов, содержащих гидрофильные функциональные группы, расположенные на границе раздела фаз, а также с наличием в составе полимера атомов фтора.

Анализ характера изменения уровня водопоглощения и маслоотталкивания полиэфирного волокна после его обработки наноземulsionями (рис. 3) позволяет сделать вывод о формировании, в данном случае, так называемого, «мембранного эффекта», который характеризуется, с одной стороны, наличием на поверхности волокна гидрофобной пленки, отталкивающей капли воды, а с другой – сохранением гигроскопичности со способностью к сорбции водяных паров внутренним объемом волокнистого субстрата. Наиболее высокий уровень маслоотталкивания выявлен для образца, обработанного препаратом Rucostar E³, что можно объяснить расположением на поверхности волокна фторированных групп (-CF₃)

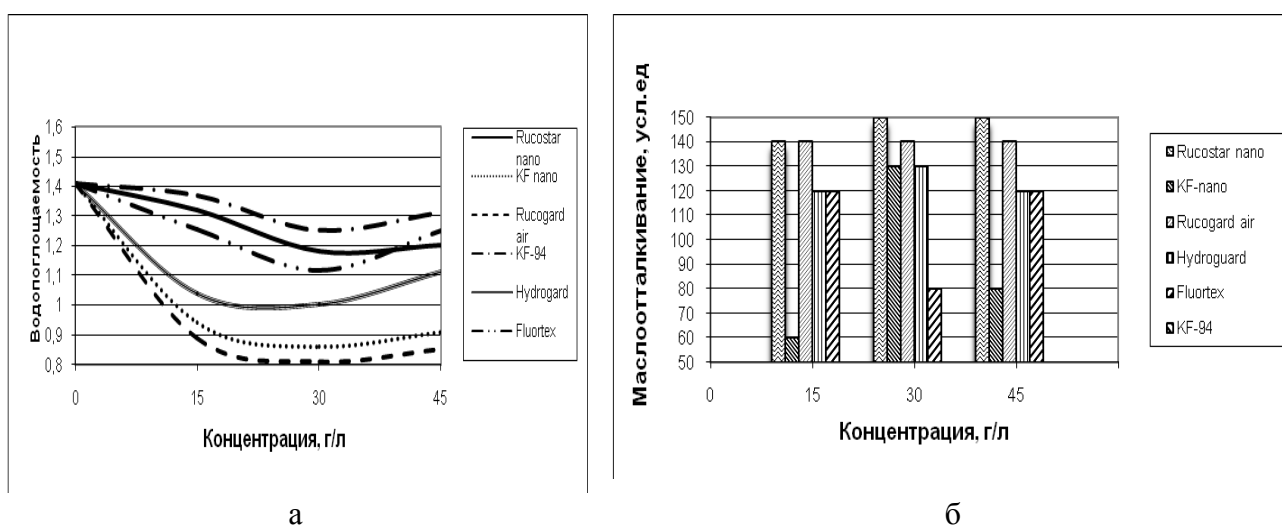


Рис. 3 Влияние обработки наноразмерными препаратами на показатели водо- и маслоотталкивания полиэфирного волокна

Гидрофилизация поверхности полиэфирных материалов наноразмерными эмульсиями позволяет прогнозировать возможность улучшения их окрашивания, в частности при использовании технологии термозольного крашения. С целью проверки данного предположения проведен эксперимент, в ходе которого, предварительно обработанную

эмульсиями полиэфирную ткань, плюсовали 1%-ой дисперсией красителя в присутствии диспергатора НФ с последующей сушкой и термообработкой при 200 °С в течение 2 минут. При указанной температуре волокно находится в высокоэластичном состоянии и легко воспринимает сублимированные пары дисперсного красителя свободными зонами в объеме волокнообразующего полимера. После термообработки окрашенные образцы ткани промывались и высушивались в токе теплого воздуха.

Создание с помощью аминокремнийорганических эмульсий мембранного эффекта способствует проникновению и удержанию в порах пленочного покрытия молекул дисперсных красителей, при этом для красителей с низкой молекулярной массой (дисперсный синий 79) наблюдается повышенная интенсивность окраски, а для более крупных молекул красителя (дисперсный оранжевый 30) – ее снижение. Лучшие результаты с точки зрения яркости, равномерности и устойчивости полученных окрасок получены при применении наноразмерного препарата KF-94 (табл. 2)

Таблица 2 Качество окрашивания полиэфирной ткани термозольным способом

Вариант обработки	Дисперсный синий 79					Дисперсный оранжевый 30				
	K/S	ΔE	MCP	CT	ХЧ	K/S	ΔE	MCP	CT	ХЧ
Без предварительной обработки	7,6	18,3	4/4/5	4	4/5/5	11,6	28,0	4/5/5	4-5	4/5/5
Rucostar E ³	10,4	25,6	5/5/5	5	4/5/5	10,4	25,6	5/5/5	4-5	5/4/5
KF-Nano	11,5	27,2	5/5/5	5	4/4/5	10,8	26,2	4/5/5	5	5/5/5
KF-94	12,2	28,9	5/5/5	5	5/5/5	11,5	27,2	5/5/5	5	5/5/5

Примечание: K/S – интенсивность окраски (функция ГKM); ΔE – разнооттеночность; MCP –устойчивость окраски к стирке при 40°С, балл; CT- устойчивость окраски к сухому трению, балл; ХЧ-устойчивость окраски к химической чистке, балл.

До настоящего времени попытки успешного использования термопереводной (сублимационной) печати гидрофильных (в частности, хлопчатобумажных) материалов базировались на предварительном грунтовании печатаемой ткани специальными комплексными составами на основе, например, акриловых и полиуретановых сополимеров [9].

В настоящей работе для хлопчатобумажной бязи перед процессом сублимационной печати предложена пропитка гидрофильными аминокремнийорганическими наноэмульсиями в сочетании с гидрофобными смягчителями (Rucostar E³, KF-Nano, KF-94 + Hydroguard 520, Fluortex 9MX) при концентрации в пропиточной ванне 30 г/л. После пропитки и сушки хлопчатобумажная ткань печаталась по термопереводному способу.

Установлено, что так же, как и в процессе термозольного крашения, высокое качество печатного рисунка на хлопчатобумажной бязи (по показателям четкости контура рисунка, колористическим характеристикам окраски, степени пропечатки и мягкости грифа ткани) обеспечивается при предварительной пропитке материала эмульсией KF-94. С целью дополнительного повышения прочностных показателей окрасок в данном случае после процесса печати рекомендуется проведение операции заключительной отделки с аппретированием напечатанной ткани фторсодержащими препаратами (например, Rucostar E³) вместе с акриловым карбоксилсодержащим латексом (БНК 40/4, МН-10 и др.) в качестве связующего вещества. Следует иметь в виду возможность пожелтения пленки таких латексов при температуре более 190 °С, в связи с чем необходим строгий контроль параметров высокотемпературной обработки [10,11].

Применение гидрофильных наноэмульсий оказывает позитивное влияние и на традиционный процесс сублимационной печати текстильных материалов из синтетических и триацетатных волокон (в качестве примера ниже рассмотрен совмещенный процесс

термопереводной печати и комплексной заключительной отделки обивочных мебельных тканей из полиэфирных нитей).

Экспериментально установлено, что предварительная обработка полиэфирной ткани наноэмульсиями Microcill IDRO и Rucostar E³ повышает значения коэффициентов диффузии дисперсных красителей в полиэфирный субстрат (табл. 3)

Таблица 3

Значения коэффициентов диффузии дисперсных красителей в полиэфирное волокно в процессе сублимационной печати

Режим обработки	Коэффициент диффузии, $D \cdot 10^{10} \text{ см}^2/\text{с}$	
	Дисперсный оранжевый 30	Дисперсный синий 79
Без предварительной обработки	5,33	6,18
С предварительной обработкой наноэмульсиями:		
Microcill IDRO	7,23	8,31
Rucostar E ³	8,42	9,80

На примере предварительного аппретирования полиэфирной мебельной ткани микро- и наноэмульсиями с последующим процессом сублимационной печати доказана возможность достижения высокого качества узорчатой расцветки с одновременным сообщением комплекса специальных свойств [12]. Экспериментально показано, что предлагаемая совмещенная технология дает возможность повысить показатели водо-, масло-, грязеотталкивания и несминаемости обивочных тканей при снижении жесткости их грифа. Одновременно увеличивается огнестойкость и снижается электризуемость при условии введения в аппрет на основе наноэмульсий антистатического препарата (тетрамон С) и композиции антипиренов (карбамид+орто-фосфорная кислота Пирофикс) (табл. 4). Препарат тетрамон С в концентрации 3-4 г/л позволяет снизить величину удельного электрического сопротивления на поверхности полиэфирного волокна с 10^{14} до 10^8 - 10^{10} ом, вследствие гидрофилизации субстрата и формирования на нем гладкого нанопокрывтия, снижающего коэффициент трения и способствующего проявлению трибоэлектрического эффекта. Указанная композиция антипиренов повышает огнестойкость мебельной ткани, благодаря наличию Р-Н-эффекта и выделению газов, не поддерживающих горение (CO_2 , NH_3). Высокая устойчивость образцов к воспламенению и перманентность данного эффекта достигается прочным закреплением препарата «Пирофикс» $[\text{O}=\text{P}(\text{OR})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{OH}]$ на субстрате совместно с нанопокрывтием, содержащим гидрофильные группы [13].

При наличии дополнительных требований со стороны потребителей обивочная мебельная ткань может быть ароматизирована при содержании в аппрете одоранта «Odortex SL», который нанокапсулируется в структуре напечатанной полиэфирной ткани. Специальными испытаниями установлено, что эффект ароматизации в этом случае сохраняется в течение не менее 2-3 месяцев [14].

Таблица 4

Показатели потребительских свойств обивочной мебельной ткани

ВОДООТТАЛКИВАНИЕ										
Вариант 1					Вариант 2					
Метод Шоппера			Краевой угол, °			Метод Шоппера		Краевой угол, °		
1	2	3	1	2	3	4	5	4	5	
290	285	270	114	105	102	313	320	126	134	
МАСЛООТТАЛКИВАНИЕ										
Вариант 1					Вариант 2					
Метод 3M Company, усл.ед.										
1	2	3	4		5					
100	90	90	110		115					
ГРЯЗЕОТТАЛКИВАНИЕ										
Вариант 1					Вариант 2					
Фотометрический метод (ГКМ), степень загрязнения сажей, %										
34	38	27	23		24					
МАЛОСМИНАЕМОСТЬ										
Вариант 1					Вариант 2					
Суммарный угол восстановления складки, град										
170	165	160	175		180					
ЖЕСТКОСТЬ ТКАНИ										
Консольный метод, мкН* см ²										
7800	8100	8300	5600		5150					
АНТИСТАТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ										
Вариант 1					Вариант 2					
Удельное электрическое сопротивление, Ом										
Танастат 6040					4		5			
2,6 10 ⁻¹¹					4,0 10 ⁻¹⁴		3,6 10 ⁻¹⁴			
Вариант 1					Вариант 2					
ОГНЕСТОЙКОСТЬ ТКАНИ (t – время горения, l - длина обугленного участка ткани, мм)										
Пирофикс (200 г/л)					4		5			
t = 26,7		l = 0,8			t = 7,1	l = 4,4	t = 7,0	l = 4,1		

Примечания: 1. Вариант 1. – традиционный; Вариант 2. – предлагаемый.

2. Предварительное аппретирование: 1 - микроэмульсия «KF-94» 2 - Рукогарт АФС; 3 - Тубикоут НР-27; 4 - Microcill IDRO (наноэмульсия); 5 – Rucostar E³ (наноэмульсия).

На основании выполненных исследований сделан вывод о том, что применение гидрофильных наноэмульсий позволяет интенсифицировать процессы колорирования и заключительной отделки текстильных материалов при сокращении числа технологических операций, улучшении показателей ресурсосбережения и повышении конкурентоспособности выпускаемой продукции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кричевский Г.Е. Нано,-био-, химические технологии в производстве нового поколения волокон, текстиля и одежды.- М.: 2011.- 528 с.
2. Mather R et al. Mechanism and behavioural function of structural coloration in cephalopods //J. of the Royal Society Interface, 23009, v. 6.- p. 149-163
3. Intelligent textile and clothing //Woodhead Publ. Lim Abington, 2006.-H.Mattila.- 528 p.
4. Киселев А.М., Епишкина В.А., Целмс Р.Н., Буринская А.А. Экотехнологии отделки текстильных материалов (под ред. проф. А.М.Киселева).-СПб, Геликон-Плюс, 2016.- 327 с.
5. Turner G.R. //Text.Chem.Color , 1985, v/17, N 10.-p. 205-207
6. Изгородин А.К. Интеллектуальные волокнистые материалы //Материалы VII межд. научно-практ. семинара.- Иваново, 2004.- с. 6-15
7. Мельников Б.Н., Захарова Т.Д., Кириллова М.Н. Физико-химические основы отделочного производства.-М.: Легкая и пищевая пром-сть, 1982.- 346 с.
8. Дашенко Н.В., Киселев А.М. Нанотекстиль: принципы получения, свойства и области применения //Технология текст. пром-сти (сер.: Изв. вузов, 2007, № 2.- с. 51-57
9. <http://www.esaprint.ru/catalog/sublcoat>
10. Галактионова А.Ю., Дашенко Н.В., Киселев А.М. Применение наноразмерных эмульсий для интенсификации процессов колористической отделки текстильных материалов //Вестник молодых ученых СПГУТД, 2016, № 1.- с. 61-67
11. Киселев А.М., Дашенко Н.В. особенности применения наноразмерных препаратов в процессах отделки текстильных материалов //Материалы межд. научно-практ. конф. «Текстильная химия-2011»-Иваново, 2011.- с. 34-36
12. Блинов А.Н., Киселев А.М., Ковалева Т.В. // Технология текст. пром-сти (сер.: Изв. вузов, 2008, № 3.- с. 60-62
13. Блинов А.Н., Дашенко Н.В., Ковалева Т.В., Киселев А.М. Современная технология комплексной отделки мебельных тканей //Технология текст. пром-сти (сер.: Изв. вузов), 2009, № 4.- с. 63-65
14. Блинов А.Н., Дашенко Н.В., Киселев А.М. Гидрофилизация полиэфирных тканей при обработке наноэмульсиями //Технология легкой пром-сти (сер.: Изв. вузов), 2010, т. 7.- с. 99-103