

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА КОЛОРИРОВАНИЯ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ

INTENSIFICATION OF THE TEXTILE DYEING PROCESS USING LOW TEMPERATURE PLASMA

Иванов Н.А., старший преподаватель,
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский
государственный университет
промышленных технологий и дизайна»,
Санкт-Петербург, Россия

Ivanov N.A., Senior Lecturer, Saint-Petersburg
State University of Industrial Technology and
Design, Saint-Petersburg, Russia

Киселев А.М., доктор технических наук,
профессор, профессор ФГБОУ ВО «Санкт-
Петербургский государственный
университет промышленных технологий и
дизайна», Санкт-Петербург, Россия

Kiselev A.M., DrSc in Technical Sciences,
Professor, Professor, Saint-Petersburg State
University of Industrial Technology and Design,
Saint-Petersburg, Russia

Аннотация. Представлена информация о технологии интенсифицированного крашения текстильных материалов, модифицированных путем обработки низкотемпературной плазмой. Дана оценка перспективности крашения модифицированных материалов нерастворимыми азокрасителями, способными к ковалентной фиксации на волокне.

Ключевые слова: крашение, текстильный материал, низкотемпературная плазма, модификация, интенсификация, азокраситель, качество окраски.

Abstract. The paper presents information on a technology for the intensified dyeing of textile materials modified by low-temperature plasma treatment. The prospects of dyeing the modified materials with water-insoluble azo dyes capable of covalent fixation on the fiber are assessed.

Keywords: dyeing, textile material, low temperature plasma, modification, intensification. azo pigments, quality of coloration.

Интерес к физическим методам воздействия на текстильные материалы значительно вырос в связи с высокой эффективностью интенсифицированных таким образом технологических процессов и возможностью улучшения потребительских свойств текстильных изделий [1]. Для модификации текстильных материалов, в частности, используется низкотемпературная плазма (НТП), генерируемая тлеющим, барьерным или коронным разрядами [2]. Это наиболее значимый и безопасный метод модификации текстильных и других материалов, а также интенсификации процессов их колорирования и облагораживания.

НТП представляет собой частично ионизированный газ, стационарное состояние которого поддерживается подводом энергии внешнего электромагнитного поля, Степень

ионизации газа в неравновесной НТП составляет 10^{-4} - 10^{-6} , концентрация электронов – 10^{15} - 10^{17} ед. /м³ со средней энергией 1-10 эВ при температуре $1 \cdot 10^4$ – $8 \cdot 10^5$ К. Важным свойством НТП является наличие интенсивного УФ-излучения [3].

При воздействии НТП на полимерный материал наблюдается два эффекта: специфическое для каждого газа изменение поверхностного слоя субстрата толщиной 5 нм и не зависящий от вида газа «глубинный эффект», состоящий в образовании радикалов, вызывающих процессы сшивки и дегидрирования в полимерном слое толщиной $5 \cdot 10^{-6}$ м. Интенсивность воздействия на материал УФ-излучения определяется, в первую очередь, величиной давления газа [4].

Наиболее полно изучены процессы плазмохимической модификации и интенсификации колорирования и отделки шерстяных, кожевенных и меховых материалов. В отношении интенсифицирующего влияния НТП на процесс крашения шерстяных материалов установлено, что основными барьерами для диффузии больших молекул красителей являются эпи- и экзокутикулярные слои со значительным количеством внутри- и межмолекулярных дисульфидных связей. Именно эти гистологические элементы в структуре шерстяного волокна претерпевают травление, деструкцию и модификацию при воздействии НТП. Образование макропор и трещин, а также повышение смачиваемости волокон способствует увеличению скорости диффузии красителя в модифицированный волокнистый субстрат, но одновременно дезаминирование и некоторые другие процессы приводят к снижению количества, способных к протонированию в кислой среде азотсодержащих групп в структуре шерстяных волокон, которые являются активными центрами для сорбции и фиксации кислотных и других классов красителей, используемых для окрашивания шерсти [5].

Увеличение длительности обработки плазмой тлеющего разряда повышает степень деструкции и количество поперечных связей-сшивок за счет рекомбинации макрорадикалов и образования новой сетчатой структуры в кутикулярном слое кератина шерсти. Эти сшивки также могут снижать величину сорбции красителей и скорость процесса крашения. Однако, замедляющее действие НТП-модификации проявляется только в начальный период этого процесса, прежде всего для образцов, подвергнутых кратковременной плазмохимической обработке, а также вследствие крашения в не изотермическом режиме.

Обработка НТП изменяет значение дзета-потенциала шерсти, способствует росту сил отталкивания анионов красителя со снижением скорости крашения в начальный период, что содействует формированию более равномерных окрасок. В дальнейшем процесс крашения резко интенсифицируется за счет увеличения проницаемости волокнистого субстрата модифицированной шерсти в результате частичной деструкции под воздействием плазмы тлеющего разряда. Увеличение продолжительности обработки шерсти НТП приводит к увеличению степени разрушения кутикулярного слоя и снижению количества цистиновых связей, особенно в α -слое экзокутикулы, что облегчает диффузию красителя во внутренние слои волокна и интенсифицирует процесс крашения с получением более прочных окрасок. В том случае, если используется азотная плазма, то отмечается повышение сорбции красителя, что обусловлено образованием дополнительного числа аминокгрупп [6].

Анализ результатов кинетических исследований для красителей различных классов показал наличие взаимосвязи между химическим строением и молекулярной массой красителя

и эффектом плазменной интенсификации процесса крашения шерсти. Ввиду изменения электроповерхностных свойств шерстяного волокна при обработке плазмой, увеличение количества сульфогрупп в молекуле красителя приводит к замедлению скорости крашения в начальном периоде процесса, особенно при кратковременной обработке шерстяного материала в кислородной плазме.

На основании полученных кинетических кривых сорбции проведен расчет кажущихся коэффициентов диффузии красителей в модифицированное шерстяное волокно с использованием методов «половинного крашения» и уравнения Вильсона-Крэнка [7] (Табл. 1). Обработка образцов производилась кислородной плазмой тлеющего разряда при давлении 103 Па в течение 7.5 с.

Таблица 1 – Значения кажущихся коэффициентов диффузии красителей в шерстяное волокно, модифицированное низкотемпературной плазмой

Наименование красителя (температура крашения, °С)	Коэффициент диффузии красителя, $D \cdot 10^9, \text{см}^2/\text{с}$			
	Метод половинного крашения		По уравнению Вильсона-Крэнка	
	Исходный образец	Модифицированный образец	Исходный образец	Модифицированный образец
Активный оранжевый ЖШ (94)	0,49	0,80	3,88	6,60
Активный желтый КШ (94)	1,99	3,30	31,8	50,0
Кислотный зеленый антрахиноновый (84)	–	–	2,32	8,95
Кислотный алый (84)	–	–	7,34	14,20
Кислотный ярко-синий антрахиноновый (80)	1,90	2,20	1,35	4,40

В результате плазменной модификации выявлено повышение энергии активации процесса крашения шерстяной ткани, при этом увеличение продолжительности плазменной обработки незначительно отражается на величине этой энергии.

Установлено, что обработка НТП повышает сродство анионных красителей к волокну, равновесная сорбция красителей шерстяной тканью увеличивается, в зависимости от класса и строения красителя, на 8-12 % по сравнению с крашением немодифицированного материала. Это позволяет формировать более интенсивные и устойчивые окраски, которые по визуальной и инструментальной колористической оценке отличаются, главным образом, по показателю светлоты.

Доказано, что основные физико-механические свойства (разрывная нагрузка, относительное удлинение, устойчивость к истиранию и др.) шерстяного материала не ухудшаются в результате обработки НТП атмосферного и низкого давления, а соответствующие показатели для модифицированных и окрашенных материалов имеют тенденцию к улучшению.

На основании исследований, выполненных научной школой профессора С.Ф. Садовой, определены следующие основные направления целенаправленной модификации шерстяных материалов с использованием их плазмохимической обработки [8]:

– кратковременное воздействие НТП с частичной деструкцией эпи- и экзокутикулы с изменением проницаемости поверхности шерстяного волокна для химических реагентов и красителей, снижением способности волокон к свойлачиванию и усадке и повышением адгезионных свойств и прядильной способности шерсти;

– частичная деструкция поверхностного слоя волокна под воздействием НТП с ростом скорости диффузии молекул красителей;

– более глубокая модификация, затрагивающая все слои эндо- и экзокутикулы и приводящая к сглаживанию рельефа поверхности шерсти (изменение фактора чешуйчатости со снижением валкоспособности и усадки при влажной обработке и многократных стирках с повышением устойчивости шерстяных материалов к истиранию).

Плазмохимическая технология может использоваться для подготовки тканей к процессам крашения и печати. Замена операции хлорирования шерстяных материалов гипохлоритом натрия на обработку НТП плазмой позволяет увеличить набухание волокон, их смачиваемость, уменьшить степень желтизны, сохранить прочностные характеристики и повысить качество колористического оформления.

В условиях плазмохимической интенсификации повышение скорости диффузии красителей дает возможность перехода к непрерывным технологиям крашения, которые более производительны и экономичны. При реализации непрерывной плазмохимической технологии крашения рекомендуется максимальный уровень температуры плюсовочной ванны и проведение операции запаривания окрашенного материала без промежуточной сушки, что позволяет обеспечить сохранность физико-механических свойств шерсти и необходимую прочность окрасок при снижении расхода красителя на 55-65 % по сравнению с традиционной периодической технологией крашения.

Для плазмохимической обработки текстильных материалов существует специализированное оборудование, характеристика которого приведена в таблице 2.

Таблица 2 – Техническая характеристика плазмохимических установок для обработки текстильных материалов

Марка установки	Ширина ткани, см	Диаметр рулона, мм	Скорость движения ткани, м/мин	Длина заправки, м	Мощность разряда, кВт	Диаметр вакуумной камеры, мм
УПХ-140	120	200	0-20	1,6	20	1200
ЛПХ-180Ш	170	1350	0-80	8,5	900	1000
КПР-180-1	170	1050	0-80	6,7	80	2010
КПР-180-4	170	700	0-80	6,7	80	2000
КПР-180	180	700	0-80	6,7	80	2000

Плазмохимические технологии интенсификации процессов колорирования и облагораживания материалов характеризуются улучшенными экологическими показателями, безопасны для человека и окружающей среды. Эффективность их реализации подтверждена

результатами промышленного применения на предприятиях текстильной и легкой промышленности.

С целью расширения применения различных классов красителей и видов текстильных волокнистых материалов, модифицированных НТП и предназначенных для окрашивания, на кафедре химических технологий имени профессора А.А. Хархарова Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна проведены исследования процесса крашения модифицированной НТП смесовой пряжи путем синтеза на ней нерастворимых азокрасителей, способных к ковалентной фиксации на волокнистом субстрате. В ходе выполнения эксперимента изучен синтез красителей с ковалентной фиксацией на пряже из смеси шерстяных и льняных волокон. При этом оценивались образцы, не прошедшие и подвергнутые плазменной обработке по оптимальному режиму. Доказана более высокая выбираемость азокомпонентов (И-кислота, кислота Невиль-Винтера) модифицированной пряжей. В качестве диазосоставляющих, способных обеспечить ковалентную фиксацию синтезированных азокрасителей на волокне, использовались следующие ароматические амины:

амин 1 – сернокислый эфир-4β-оксиэтилсульфонил-2-аминоанизола;

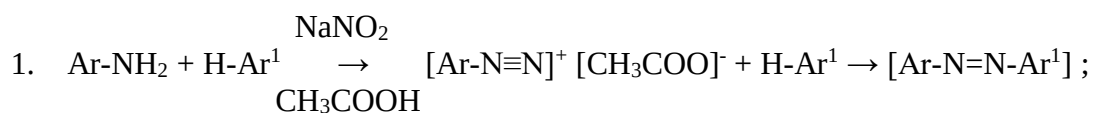
амин 2 – сернокислый эфир-4β-оксиэтилсульфониланилина

Исследование перехода эфирной формы амина в винилсульфоновую в зависимости от значений pH, температуры и продолжительности обработки показало (Табл. 3), что данный процесс протекает быстро и без затруднений, а его скорость определяется строением ароматического радикала используемого амина [9].

Таблица 3 – Кинетика процесса перехода ароматического амина в винилсульфоновую форму

pH среды	Время полного перехода ароматического амина в винилсульфоновую форму (мин) при температуре, °C			
	20	25	30	35
9,0	52	34	25	19
10,0	29	14	7	4

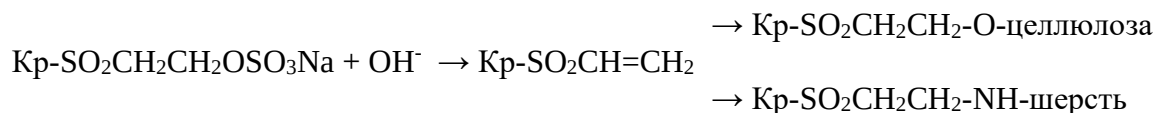
Рекомендуемые азо- и диазокомпоненты могут использоваться для синтеза азокрасителя на смесовой пряже по следующим схемам:



Вторая схема предпочтительнее, так как обеспечивает максимальное сочетание реагирующих компонентов при минимальном повреждении волокна.

При синтезе на смесовой пряже дисазокрасителя в процессе азосочетания в щелочной среде происходит образование активной винилсульфоновой формы, способной к образованию

ковалентной связи с аминогруппами шерстяного и гидроксильными группами целлюлозного (льняного) волокон по механизму нуклеофильного присоединения [10]:



Наиболее важным выводом является факт возможного получения более прочных окрасок на смесовой пряже, подвергнутой плазменной обработке, что подтверждается данными таблицы 4. Установлено сохранение физико-механических показателей модифицированной и окрашенной смесовой пряжи.

Таблица 4 – Сравнительные показатели устойчивости окрасок смесовой пряжи при применении синтезированных азокрасителей (1 – не обработанный образец; 2 – образец, обработанный НТП)

Вид азосоставляющей при синтезе азокрасителя	Устойчивость окраски, балл					
	к стирке при 40°C		к сухому трению		к мокрому трению	
	1	2	1	2	1	2
Нафтионовая кислота	4/4/5	4/5/5	4	5	3-4	5
И-кислота (моноазо)	4/4/4	4/5/5	4	4-5	4	4-5
И-кислота (дисазо)	3/4/4	5/4/5	4	5	3-4	4-5
И-кислота+ нафтионовая кислота (дисазо)	4/4/5	5/5/5	4-5	5	4	5

Таким образом, в результате выполненных исследований доказана перспективность плазмохимической модификации смесовой пряжи с обеспечением высокого качества крашения нерастворимыми азокрасителями, синтезированными на материале и имеющими прочную ковалентную связь с волокнистыми компонентами смеси.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горберг, Б.Л. Применение низкотемпературной плазмы для обработки материалов, используемых в легкой и текстильной промышленности / Б.Л.Горберг, А.И.Максимов, Б.Н. Мельников // Известия вузов: Химия и химическая технология. – 1983. – Т. 24, № 11. – С. 1158-1161.
2. Иванов, А.А. Неравновесная плазмохимия / А.А. Иванов, Т.К. Соболева. – Москва: Атомиздат, 1978. – 238 с.
3. Плазмохимические реакции и процессы / под ред. Л.С. Полака. – Москва: Наука, 1977. – 486 с.
4. Русанов, В.Д. Физика химически активной плазмы / В.Д. Русанов, А.А. Фридман. – Москва: Наука, 1984. – 312 с.
5. Соловьева, И.А. Исследование процесса крашения шерсти, обработанной низкотемпературной плазмой / И.А. Соловьева, И.В. Осина, С.Ф. Садова // Известия вузов: Технология текстильной пром-сти. – 1999. – № 6. – С. 58-61.

6. Неборако А.А. Исследование особенностей крашения шерсти, обработанной низкотемпературной плазмой, кислотными красителями, содержащими четвертичный атом азота / А.А. Неборако, С.Ф. Садова // Молодые ученые – развитию текстильной и легкой промышленности «Поиск-2002»: Тезисы докладов межвузовской научно-технической конференции студентов и аспирантов. – Иваново, 2002. – С. 121.
7. Забашта, В.Н. Основы интенсификации крашения полиэфирных волокон / В.Н. Забашта. – Ленинград: изд-во Ленинградского университета, 1981. – 136 с.
8. Садова, С.Ф. Исследование обработки в тлеющем разряде для отделки шерстяных материалов / С.Ф. Садова. – Москва: ЦНИИТЭИЛегпром: Шерстяная пром-сть, 1991. – № 1. – 48 с.
9. Иванов, Н.А. Крашение смесовых текстильных материалов путем синтеза азокрасителей с ковалентной фиксацией на волокне / Н.А. Иванов, А.М. Киселев // Известия вузов: Технология легкой пром-сти. – 2022. – № 3. – С. 93-98.
10. Иванов, Н.А. Получение стойких форм диазолей, обеспечивающих ковалентную фиксацию синтезированного на волокне азокрасителя в процессе крашения текстильного материала / Н.А. Иванов, Л.А. Ковжин, А.М. Киселев // Известия вузов: Технология легкой пром-сти. – 2015. – Т.27, № 1. – С. 67-70.

REFERENCES

1. Gorberg, B.L. Application of low-temperature plasma for processing materials used in the light and textile industries / B.L. Gorberg, A.I. Maksimov, B.N. Melnikov // News of universities: Chemistry and chemical technology. – 1983. – T. 24, No. 11. – P. 1158-1161.
2. Ivanov, A.A. Nonequilibrium plasma chemistry / A.A. Ivanov, T.K. Soboleva. – Moscow: Atomizdat, 1978. – 238 p.
3. Plasma-chemical reactions and processes / ed. L.S. Polaka. – Moscow: Nauka, 1977. – 486 p.
4. Rusanov, V.D. Physics of chemically active plasma / V.D. Rusanov, A.A. Friedman. – Moscow: Nauka, 1984. – 312 p.
5. Solovieva, I.A. Study of the process of dyeing wool treated with low-temperature plasma / I.A. Solovieva, I.V. Osina, S.F. Sadova // News of universities: Technology of the textile industry. – 1999. – No. 6. – P. 58-61.
6. Neborako, A.A. Study of the features of dyeing wool treated with low-temperature plasma, acid dyes containing a quaternary nitrogen atom / A.A. Neborako, S.F. Sadova // Young scientists – development of textile and light industry “Poisk-2002”: Abstracts of reports of the interuniversity scientific and technical conference of students and postgraduates. – Ivanovo, 2002. – P. 121.
7. Zabashta, V.N. Fundamentals of intensification of dyeing of polyester fibers / V.N. Zabashta. – Leningrad: Publishing House of Leningrad University, 1981. – 136 p.
8. Sadovaya, S.F. Study of glow discharge treatment for finishing woolen materials / S.F. Sadovaya. – Moscow: TsNIITEILegprom: Woolen industry, 1991. – No. 1. – 48 p.
9. Ivanov, N.A. Dyeing of blended textile materials by synthesis of azo dyes with covalent fixation on fiber / N.A. Ivanov, A.M. Kiselev // News of universities: Technology of light industry. – 2022. – No. 3. – P. 93-98.
10. Ivanov, N.A. Obtaining stable forms of diazoles providing covalent fixation of azo dye synthesized on fiber during textile dyeing / N.A. Ivanov, L.A. Kovzhin, A.M. Kiselev // News of universities: Technology of light industry. – 2015. – Vol. 27, No. 1. – P. 67-70.