

*На правах рукописи*

**Аитова  
Альфия Наильевна**

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ КОЛОРИРОВАНИЯ ШЕРСТЯНЫХ  
ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ  
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ  
СИСТЕМ**

**Специальность 05.19.02 – Технология и первичная  
обработка текстильных материалов и сырья**

**Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук**

**Санкт-Петербург – 2017**

Диссертационная работа выполнена на базе учебно-научно-инновационного комплекса «Текстиль: цвет и дизайн» при кафедре химической технологии и дизайна текстиля федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна»

Научный руководитель

**Буринская Алла Александровна**

кандидат технических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт - Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна»

Официальные оппоненты

**Панин Иван Николаевич,**

доктор технических наук, профессор,  
ООО «Нефтегазовые технологии МИФИ»  
(г. Дмитровград), генеральный директор

**Чешкова Анна Владимировна,**

доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет», профессор кафедры химической технологии волокнистых материалов

Ведущая организация

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный институт кино и телевидения» (СПбГИКиТ)

Защита диссертации состоится «19» декабря 2017 г. в 11.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.236.01 при федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна» по адресу: 191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18, ауд. 241.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна» по адресу: 191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18 и <http://sutd.ru>

Автореферат разослан

«\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2017 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 212.236.01

Полякова Екатерина Владимировна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы диссертационного исследования.** В современных условиях актуальной задачей подъема экономического потенциала России является возрождение и развитие текстильной и легкой промышленности, в том числе, шерстяной отрасли, которая традиционно относится к важнейшей в структуре народного хозяйства и позволяет обеспечить насыщение рынка востребованной продукцией с улучшенными эксплуатационными и потребительскими свойствами. Во многом эти свойства обусловлены ценными характеристиками шерстяного волокна, сохранение которых в технологических процессах переработки, колорирования и отделки шерсти следует отнести к актуальному направлению в совершенствовании механической и химической технологии шерстяных текстильных материалов.

В этой связи, большое значение имеет создание научно обоснованной технологии колорирования шерстяных материалов с применением окислительно-восстановительных систем, реализация которой позволит повысить конкурентоспособность выпускаемой продукции, обеспечить ее соответствие требованиям современных стандартов безопасности и качества.

Решение поставленной задачи соответствует «Стратегии развития легкой промышленности до 2020 года», разработанной по поручению Президента РФ.

Диссертационная работа выполнена в рамках научно-технической программы «Развитие научного потенциала высшей школы» и ряда научных грантов, направленных на разработку инновационных проектов и повышение эффективности процессов в области текстильной химии и технологии.

**Цель диссертационной работы** состоит во всестороннем исследовании интенсифицирующего действия окислительно-восстановительных систем и аминокислот и создании научно обоснованных технологий печатания и низкотемпературного крашения шерстяных материалов кислотными и кислотными металлокомплексными красителями, реализация которых обеспечивает повышение качества окрасок, сохранение ценных свойств шерстяного волокна, улучшение показателей ресурсосбережения и снижение нагрузки на окружающую среду.

Для достижения поставленной цели решались следующие **основные задачи**:

- исследование сорбционно-диффузионных процессов и установление механизма взаимодействий в системе «краситель-интенсификатор-волокно»;
- изучение закономерностей влияния окислительно-восстановительных систем и аминокислот на колористические показатели окрашенного субстрата, химическую и надмолекулярную структуру, физико-механические свойства шерстяного волокна с использованием современных методов исследований;
- разработка процессов крашения шерстяных материалов с использованием рекомендуемых интенсификаторов при температуре не превышающей 75-80°C;
- создание интенсифицированной технологии печатания шерстяных материалов с возможностью ее реализации на традиционном оборудовании;
- производственная апробация разработанных интенсифицированных технологий с оценкой их технико-экономической эффективности и экологической безопасности.

**Научная новизна** диссертационного исследования состоит в следующем:

- теоретически обоснована интенсифицирующая способность окислительно-восстановительных систем (персульфат аммония - органический восстановитель) и аминокислот для колорирования шерстяных материалов и предложены рецептуры и режимы технологических процессов крашения и печати;

– изучены кинетические и сорбционно-диффузионные характеристики процесса крашения шерсти в присутствии рекомендуемых интенсификаторов при пониженной температуре. Предложен механизм их интенсифицирующего действия при использовании кислотных красителей;

– установлены закономерности изменения надмолекулярной структуры шерстяного волокна под действием редокс-систем. Дана оценка устойчивости связи «краситель-волокно» в среде органического растворителя, раскрыт механизм и подтверждена возможность повышения степени фиксации кислотных красителей на шерстяном субстрате;

– выявлены общие закономерности изменения деформационно-прочностных характеристик шерстяного материала, окрашенного по рекомендуемым рецептам и режимам, под действием растягивающих деформаций; доказано снижение деструкции (сохранение прочности) волокон шерсти при реализации разработанного красильного процесса.

**Теоретическая значимость** работы заключается в определении кинетических и сорбционно-диффузионных характеристик интенсифицированного процесса крашения, установлении взаимосвязей между оптимальными параметрами интенсифицированного технологического процесса и физико-химическими и физико-механическими показателями полимерного субстрата.

**Практическая значимость** результатов диссертационной работы заключается в создании интенсифицированных технологий крашения и печатания шерстяных материалов, характеризующихся повышенной технико-экономической эффективностью, реализация которых на оборудовании текстильно-отделочных предприятий позволяет перейти к низкотемпературным процессам, обеспечивает высокие колористические и прочностные показатели окрасок и качество узорчатой расцветки при сохранении прочностных и потребительских свойств волокнистого материала.

Указанные преимущества, а также возможность сокращения расхода воды, тепловой и электрической энергии подтверждены результатами производственных испытаний низкотемпературной технологии крашения пряжи из козьего пуха кислотными красителями на предприятии ООО «Оренбургские Пуховницы». Отмечено, что качество окрашенной пряжи соответствует требованиям ГОСТ Р ИСО 105-99.

По результатам исследований получено положительное решение № 2014100419/12(000597) от 09.01.2014 о выдаче патента РФ на изобретение «Способ печатания текстильных материалов».

**Положения, выносимые на защиту:**

– механизм интенсифицирующего действия окислительно-восстановительных систем и аминокислот в процессах колорирования шерстяных текстильных материалов;

– закономерности изменений в системе «краситель – интенсификатор – волокно»;

– пути регулирования свойств шерстяных текстильных материалов путем подбора и оптимизации параметров технологического процесса и соотношения интенсификаторов;

– интенсифицированные технологии печатания и низкотемпературного крашения шерстяных материалов с сохранением их ценных свойств;

– результаты промышленной апробации разработанных технологий.

**Апробация результатов работы.** Основные положения диссертационной работы доложены, обсуждены и получили положительную оценку на Международной научной конференции и IX Всероссийской олимпиаде молодых ученых «Наноструктурные, волокнистые и композиционные материалы», (Санкт-Петербург, 2013); Международной конференции «Slovenski Kenijski dnevi-2013» National Institute of Chemistry in Ljubljana, Slovenia, (Maribor, 2013); Международной научно-практической конференции «Теоретические и практические аспекты развития современной науки», (Москва, 2014); Всероссийской научной конференции молодых ученых «Инновации молодежной науки», (Санкт-Петербург, 2014, 2015, 2016); Международной научной конференции «Современные тенденции развития химии и технологии полимерных материалов», (Санкт-Петербург, 2015); Международном научно-практическом форуме «Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы: «Smart-Tech-2015», (Иваново, 2016, 2017); Всемирном Конгрессе международной федерации химиков-текстильщиков и колористов «Tradition and high-development keys to the textile Market-24th IFATCC World Congress»- Чехия, (Пардубице, 2016); Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых «XXIV Каргинские чтения: физика, химия и новые технологии», (Тверь, 2017).

**Публикации.** По результатам диссертационного исследования опубликовано 9 научных работ, из которых 6 – в ведущих рецензируемых научных изданиях из «Перечня ВАК РФ» и 11 тезисов докладов на конференциях. Получено положительное решение о выдаче патента на изобретение.

**Структура и объем диссертационной работы.** Диссертация состоит из введения, литературно-аналитического обзора, методической и экспериментальной частей с обсуждением результатов, основных выводов, списка использованных источников (107 наименований) и приложения. Содержание диссертации изложено на 170 с. Общий объем диссертации составляет 180 с.

## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** к диссертации обоснована актуальность развиваемого научно-технологического направления в области интенсификации колорирования шерстяных текстильных материалов, сформулированы цель и задачи диссертационного исследования, отмечены основные положения его научной новизны и практической значимости.

**В первой главе** приведен обзор существующих способов и технологий интенсификации процессов колорирования шерстяных текстильных материалов с применением химических соединений, биоактивных препаратов и методов физического воздействия на красители и волокнистый субстрат. Дан анализ строения и свойств шерстяного волокна с целью обоснованного выбора новых типов интенсифицирующих композиций с повышением эффективности крашивания волокон и исключением их деструкции в процессе крашения. Обоснована перспективность использования с указанной целью окислительно-восстановительных (редокс) систем и аминокислот.

Анализ информации первой главы диссертационной работы позволил сформулировать задачи и определить наиболее перспективные направления в выполнении экспериментальной части исследования.

**Во второй главе** представлена характеристика объектов и методов диссертационного исследования. При выполнении экспериментов использовали

шерстяные текстильные материалы (волокна, пряжа, ткань), кислотные и кислотные металлокомплексные красители типа 1:2, а также интенсифицирующие агенты и их композиции (окислительно-восстановительные системы и аминокислоты).

С целью получения достоверных и воспроизводимых данных в работе применяли современные физико-химические методы исследования и приборная техника (спектрофотометрия и спектроколориметрия, ИК-спектроскопия, методы расчета кинетических и термодинамических параметров крашения, микроскопия и микрофотографирование, оценка электрокинетических и физико-механических свойств шерстяных волокон и материалов, определение колористических и прочностных показателей окрасок и др.).

Статистическую обработку экспериментальных результатов и оценку их погрешности производили с использованием стандартного пакета специализированных программ.

**В третьей главе (экспериментальной части диссертации)** приведены результаты исследований по установлению механизма и оценке эффективности интенсифицирующего действия окислительно-восстановительных систем и аминокислот в процессах крашения и печатания шерстяных материалов кислотными и кислотными металлокомплексными красителями.

При проведении эксперимента использовали окислительно-восстановительная система персульфат аммония-органический восстановитель (глицерин, тиомочевина,

глюкоза, сахароза, виннокислый натрий) в концентрации 0,005-0,3 моль/л с количественным соотношением 1:1; 1:2 и 1:3.

При оценке влияния указанных систем на окрашиваемость шерстяного материала кислотными красителями при пониженной температуре (75-80 °С) установлено, что максимальная сорбция красящего вещества и наилучшие колористические показатели окрасок достигаются при концентрации редокс-систем в интервале 0,01-0,03 моль/л и соотношении «окислитель-восстановитель» равном 1:3. В этом случае наблюдается повышение интенсивности окраски (функция Гуревича-Кубелки-Мунка (ГКМ)) в 1,5 раза по сравнению с образцами, окрашенными по традиционной технологии в кипящей водной ванне.

На основании анализа экспериментальных данных, научно-технической информации и теоретических положений, определяющих эффективность процессов интенсификации крашения, сделан вывод о целесообразности проверки совместного интенсифицирующего действия

окислительно-восстановительных систем и аминокислот ( $\alpha$ -аминокислоты L-ряда: глутаминовая кислота, аланин, гистидин, аспарагин, цистеин – 0,5-5% от массы волокна) на сорбцию кислотных красителей шерстяным волокном.

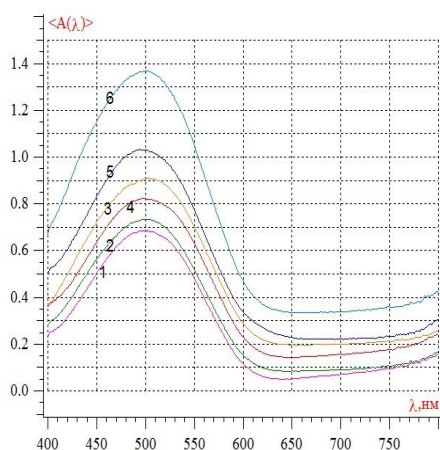


Рисунок 1 – Спектры поглощения окрашенных шерстяных волокон (кислотный оранжевый светопрочный)

- 1 – без интенсификаторов (100 °С);
- 2 – в присутствии цистеина;
- 3 – в присутствии гистидина;
- 4 – в присутствии  $\alpha$ -аланина;
- 5 – персульфат аммония-глицерин + глутаминовая аминокислота;
- 6 – персульфат аммония-глицерин + аспарагиновой кислоты.

Интенсивность полученных окрасок оценивали по спектрам поглощения окрашенных образцов на микроспектрофотометре МСФУ-К (рис. 1).

Установлено, что совместное использование редокс-системы и аминокислот способствует повышению сорбции кислотных красителей шерстяным волокном. Это обусловлено образованием дополнительного числа концевых аминогрупп в макромолекулах кератина шерсти (за счет аминокислот) и свободных реакционноспособных радикалов (за счет редокс-систем).

Исследование влияния температуры на процесс крашения шерстяной ткани в присутствии рекомендуемых интенсификаторов в интервале 60-100 °С (изотермическое крашение в течение 60 мин) показало, что использование интенсифицирующих систем позволяет проводить процесс крашения при пониженных температурах (75-80 °С).

Изучение кинетики сорбции кислотных красителей шерстяным волокном в условиях разрабатываемого процесса с расчетом порядка реакции (дифференциальный метод Вант-Гоффа) и определение констант ее скорости (табл. 1) показало, что совместное использование окислительно-восстановительной системы и аминокислоты позволяет увеличить скорость выбирания кислотного красителя при 75-80 °С в 1,3-2 раза по сравнению с традиционной технологией крашения. Таким образом, применение интенсификаторов позволяет значительно сократить продолжительность процесса крашения с соответственным сокращением расхода воды, пара, тепловой и электрической энергии.

Таблица 1 – Значения констант скорости выбирания и порядка реакции характеризующие кинетику сорбции кислотного красителя (ярко-красный 4Ж) шерстяным волокном

Технология крашения	Порядок реакции	Константа скорости реакции, $K \cdot 10^3$ , мин <sup>-1</sup>
Без интенсификаторов при 100 °С	1,53	1,69
Персульфат аммония - тиомочевина	1,36	2,16
Персульфат аммония-тиомочевина и глутаминовой аминокислоты	1,39	3,27

Обеспечение в процессе крашения активированной диффузии красителя и его глубокое проникновение в волокнистый субстрат определяет высокий уровень интенсивности полученной окраски. При проведении кинетического эксперимента скорость диффузия красителя по сечению волокна оценивали на основании анализа спектральных карт комбинационного рассеяния окрашенного образца, полученных на спектрометре с конфокальным микроскопом «DXR Raman Microscope», позволяющем проводить сканирование по глубине одиночных волокон шерсти идентичного диаметра до 100 мкм с шагом 1 мкм. Полученные результаты представлены на рис. 2.

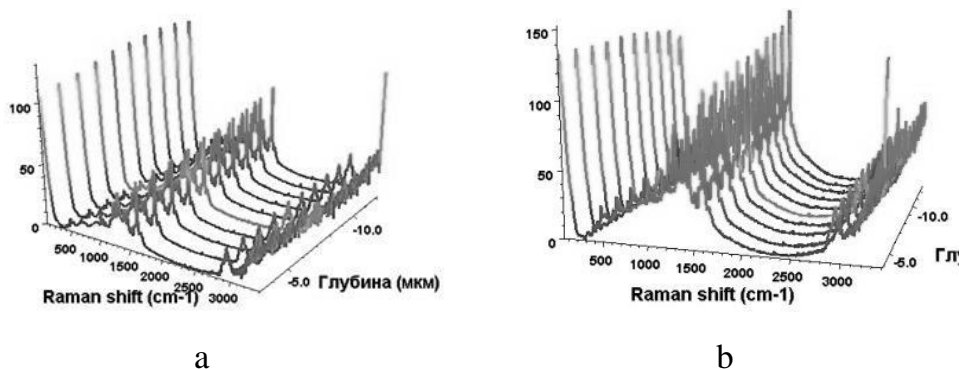


Рисунок 2 – Карты спектров комбинационного рассеяния шерстяных волокон, окрашенных кислотными красителями: а) традиционное крашение при 100 °С; б) крашение с использованием системы «персульфат аммония – тиомочевина + L-глутаминовая кислота» при 75 °С

Анализ спектральных карт показал повышение интенсивности основных полос поглощения для волокон, окрашенных при пониженной температуре в присутствии системы интенсификаторов по всему диапазону сканирования по сравнению с применением традиционной высокотемпературной технологии крашения. Наблюдение поперечных срезов волокон подтвердило наличие более интенсивной и равномерной окраски по глубине субстрата при интенсифицированном окрашивании.

Одной из возможных причин повышения сорбционно-диффузионной активности кислотных красителей является частичное разрушение чешуйчатого слоя шерстяного волокна, что косвенно подтверждается снижением усадки образцов чистошерстяной ткани, окрашенных с использованием интенсификаторов, после щелочной валки в 1,5-2 раза по сравнению с образцами, окрашенными по традиционной технологии. Наглядное представление об изменении чешуйчатого слоя окрашенных шерстяных волокон дают микрофотографии их поверхности, полученные с применением сравнительного микроскопа «Leica FS-4000» в режиме пропускания при увеличении 400х (рис. 3).

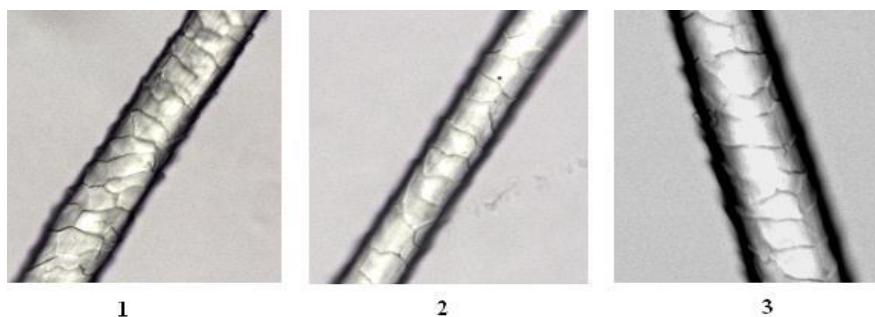


Рисунок 3 – Микрофотографии поверхности окрашенных шерстяных волокон. Крашение: 1) традиционное при 100 °С; 2) в присутствии системы «персульфат аммония-глицерин +глутаминовая аминокислота»; 3) в присутствии системы «персульфат аммония – глицерин».

Анализ микрофотографий свидетельствует о сглаживании чешуек волокон шерсти в процессе интенсифицированного крашения.

Прочное закрепление красителя на активных центрах волокна и высокая степень его фиксации позволяют обеспечить необходимую прочность окрасок и



отсутствие десорбции красителя в процессе промывки окрашенного материала. Степень фиксации кислотных красителей и прочность их закрепления на волокнах шерсти оценивали экстракционным методом посредством обработки окрашенного субстрата в 50%-ном кипящем растворе диметилформамида. Количество связанного с волокном (фиксированного) красителя определяли по показателю остаточной глубины цвета окраски после процесса экстракции. Установлено (рис. 4), что степень остаточной фиксации красителя (кислотный ярко-красный 4Ж) для образцов, окрашенных по интенсифицированной технологии, составила 50%, по традиционной технологии – 12%.

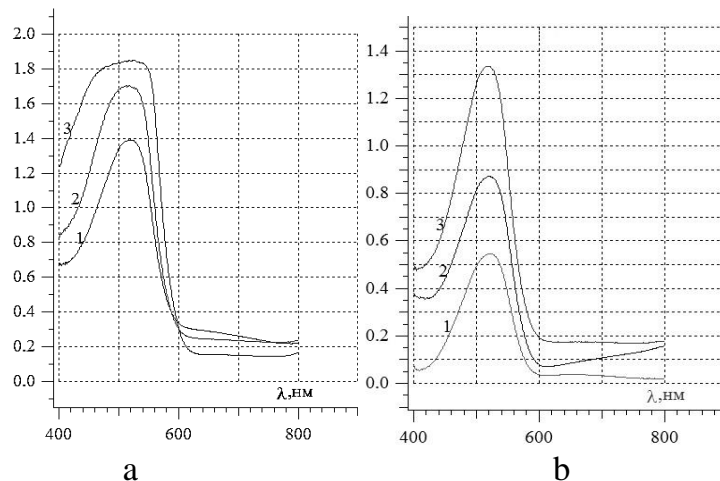


Рисунок 4 – Спектры поглощения окрашенных шерстяных волокон: 1) без интенсификаторов при 100 °С; 2) персульфат аммония – глицерин; 3) персульфат аммония – глицерин + глутаминовая аминокислота. а) – до экстракции, б) – после экстракции.

Эти данные свидетельствуют об образовании большего количества гетерополярных (солевых) связей и более прочных (вероятно, ковалентных) связей в условиях низкотемпературного интенсифицированного крашения.

С целью раскрытия механизма фиксации кислотных красителей и лучшего понимания особенностей их закрепления на волокне в процессе низкотемпературного крашения в присутствии интенсификаторов выполнен цикл детальных исследований, затрагивающих протекание химической реакции между группами волокнистого субстрата, основанных на структурно-групповом анализе окрашенной модельной полиамидной пленки в ИК-области спектра (модуль НПВО «JTR-iD5Gc Crystal Plate»). Структурные изменения в макромолекулах полимера оценивали с помощью дифференциальной спектроскопии методом вычитания нормированных по шкале спектров. Установлено, что в дифференциальном спектре полиамидной пленки, окрашенной в присутствии окислительно-восстановительной системы, содержится большее число полос с отрицательными поглощениями, что можно трактовать как образование дополнительных связей между молекулами (ионами) красителя и функциональными группами полиамидного полимера. В данном случае, справедливым считается предположение о возможности существования ковалентных связей между кислотными красителями и группами (N, CO, CH<sub>2</sub>) полимера.

Принимая во внимание такие взаимодействия, следует иметь в виду, что основная роль в процессе фиксации кислотных красителей на шерстяном волокне, по общепринятым представлениям, принадлежит первичным аминогруппам, имеющим

протонированную форму при крашении в кислой среде. В связи с этим определены количества свободных аминогрупп шерстяного волокна (табл. 2).

Таблица 2 – Содержание свободных аминогрупп в шерстяном волокне

Способ обработки	Содержание свободных аминогрупп ( $A \cdot 10^{-5}$ , г-экв/г)	
	Кислотный ярко-красным 4Ж	Кислотный оранжевым светопрочным
Без интенсификаторов	9,6	9,8
Глутаминовая кислота	12,1	11,7
Персульфат аммония – тиомочевина	7,5	7,5
Персульфат аммония – тиомочевина и глутаминовая кислота	5,8	5,9
Персульфат аммония – глицерин	6,5	6,4

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что количество свободных аминогрупп у шерстяного волокна, окрашенного в присутствии редокс-систем и аминокислоты в 1,3-1,6 раз меньше, чем у волокна, окрашенного по традиционной технологии. Этот факт доказывает более полное связывание красителя (повышение его фиксации) при реализации процесса интенсифицированного крашения. Применение в качестве интенсификатора индивидуальной глутаминовой аминокислоты способствует повышению сорбции красителя, благодаря повышению количества активных аминогрупп субстрата, но не приводит к увеличению степени фиксации, вследствие невозможности образования реакционноспособных радикалов в отсутствие окислительно-восстановительной системы.

Оценку влияния интенсифицирующих агентов на поверхностные свойства шерстяного волокна осуществляли методами сорбции паров воды и изооктана (табл. 3).

Таблица 3 – Сорбция паров воды и изооктана шерстяным волокном

Образец	Сорбция паров изооктана, $\text{см}^3/\text{г}$	Сорбция паров воды, ммоль/г
Исходный промытый	0,05	19,12
Обработанный глутаминовой кислотой	0,06	20,34
Обработанный персульфат аммония - глицерин и глутаминовой кислотой	0,07	21,08
Окрашенный без интенсификаторов при 100 °С	0,06	23,14
Окрашенный с глутаминовой кислотой	0,02	16,13
Окрашенный с персульфат аммония - глицерин и глутаминовой кислотой	0,02	17,21

Анализ полученных данных показывает, что крашение в присутствии окислительно-восстановительных систем и аминокислот приводит к изменению плотности упаковки элементов пористой структуры шерстяного волокна, более полному заполнению свободного объема полимера красителем, что связано с образованием свободных радикалов, активирующих функциональные группы

субстрата и красителя с образованием новых связей, как между ними, так и внутри волокнообразующего полимера.

Еще одним важным фактором, определяющим интенсивность протекания сорбционно-диффузионных процессов при крашении волокнистых материалов, является показатель электрокинетических свойств поверхности окрашиваемого субстрата, величина и знак ее заряда. Приближение хромофорных анионов кислотного красителя к поверхности шерстяного волокна и их сорбция будут облегчены с уменьшением величины отрицательного заряда на этой поверхности. Это подтверждается данными (табл. 4) о влиянии редокс-систем и аминокислот на величину  $\xi$  – потенциала поверхности шерстяного волокна. Снижение в данном случае значений рассматриваемого потенциала уменьшает потенциальный барьер при переходе ионов красителя из фазы раствора в фазу волокна, ускоряя, тем самым, сорбционно-диффузионные стадии процесса крашения и способствуя повышению колористических и прочностных показателей формируемых окрасок.

Таблица 4 – Влияние редокс-систем и аминокислот на  $\zeta$ -потенциал шерстяного волокна

Технология крашения	K/S	$-\zeta^\circ$ , мВ	Относительная погрешность, %
Исходная неокрашенная ровница	–	151	10
Без интенсификаторов при 100°C	12,8	38	9
Персульфат аммония -глицерин при 75°C	15,9	22	6
Персульфат аммония - глицерин и глутаминовой кислоты при 75°C	17,3	31	8
Персульфат аммония -тиомочевина при 75°C	16,2	28	10
Персульфат аммония - тиомочевина и глутаминовой кислоты при 75°C	16,3	30	6

При изучении влияния интенсифицирующих систем на структуру и состояние кислотных красителей спектрофотометрическими измерениями на приборе «Helios Alpha & Beta» установлено, что их введение в раствор красителя не приводит к возникновению бато- или гипсохромных сдвигов спектральных максимумов, что позволяет сделать вывод об отсутствии изменений в хромофорной системе красителей. Эти результаты коррелируются со спектрами поглощения окрашенных материалов, полученными на спектроколориметре «Color I-5» фирмы «Gretag Macbeth» (Швейцария). Повышение качества крашения, обусловленное активизацией сорбционно-диффузионных процессов, объясняется также образованием свободными радикалами, продуцируемыми из окислительно-восстановительных систем, сольватных оболочек вокруг молекул или ионов красителя, препятствующих их агрегации и увеличивающих диффузионную подвижность хромофорных частиц в растворе.

Оценка цветовых характеристик окрашенной шерстяной ткани (кислотный оранжевый светопрочный) показало, что введение рекомендуемых интенсификаторов не приводит к изменению оттенка цвета ( $h^*$ ) (табл. 5), что имеет большое значение при крашении в заданный тон (аналогичные результаты получены для других марок красителей)

Таблица 5 – Колористические характеристики и координаты цветности окрашенной кислотным оранжевым светопрочным красителем шерстяной ткани в системе Lab.

Технология крашения	Стандартный источник освещения D65				
	L*	C*	h*	a*	b*
Без интенсификаторов при 100 °С	57,7	60,5	56,3	33,6	50,4
Персульфат аммония-тиомочевина	56,8	74,0	56,7	40,7	61,9
Персульфат аммония - виннокислый Na	55,4	69,3	56,7	38,0	57,9
Персульфат аммония - глюкоза	55,9	71,5	56,5	39,4	59,6
Персульфат аммония - сахароза	56,1	69,3	55,7	39,0	57,2
Персульфат аммония - глицерин	56,1	74,0	56,9	40,4	62,1
Персульфат аммония - тиомочевина, гистидин	55,5	75,7	56,9	41,3	63,4
Персульфат аммония - тиомочевина, глутаминовая кислота	56,5	76,6	56,5	42,3	63,8

Одной из задач исследования является создание технологии интенсифицированного крашения шерстяных материалов, обеспечивающей сохранение их прочностных и других ценных потребительских свойств. В данном направлении изучено влияние окислительно-восстановительных систем на степень сохранности материала в процессе крашения. Установлено, что щелочная растворимость образцов шерсти (метод Гарриса и Смита), окрашенных при пониженной температуре в присутствии редокс-систем, составляет 16%, а образцов, окрашенных по традиционной технологии – 20%. Лучшая сохранность образцов после крашения с рекомендуемыми интенсификаторами подтверждена также результатами физико-механических испытаний пряжи и моноволокон шерсти, проведенных на установке «Instron-1122». Определены основные механические характеристики шерстяной пряжи и моноволокон, прошедших цикл различных обработок и режимов крашения: разрывная прочность ( $\sigma_p$ , сН/текс); относительное удлинение до разрыва ( $\epsilon_p$ , %); начальный модуль жесткости ( $E_0$ , сН/текс).

Анализ полученных данных (табл. 6) позволил установить, что шерстяной волокнистый материал, окрашенный по низкотемпературному интенсифицированному способу, имеет меньшую потерю прочности и повышенную эластичность.

Таблица 6 – Основные механические характеристики образцов шерстяной пряжи

Наименование образца	$\sigma_p$ , сН/текс	$\epsilon_p$ , %	$E_0$ , сН/текс
Исходная промытая пряжа	7,0	27,2	37,0
Обработанная глутаминовой кислотой	7,5	28,7	38,8
Обработанная системой АПС-тиомочевина и глутаминовой кислотой	7,6	30,7	39,0
Окрашенная без интенсификаторов при 100 °С	6,8	27,3	40,0
Окрашенный с глутаминовой кислотой	9,0	31,2	39,1
Окрашенный с системой АПС-тиомочевина и глутаминовой кислотой	7,8	27,6	36,0

На основании проведенных исследований разработана интенсифицированная низкотемпературная технология крашения, позволяющая повысить качество окрасок при сохранении ценных свойств шерстяного материала.

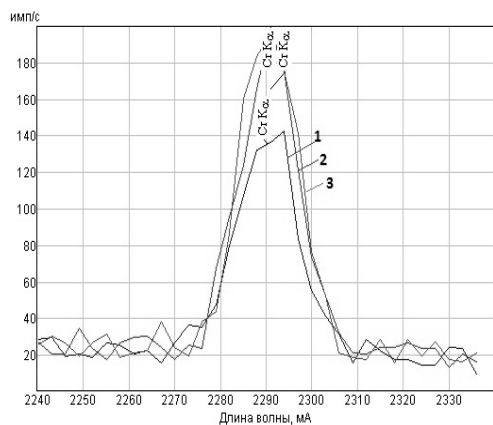


Рисунок 5 - Спектры характеристического излучения напечатанной ткани: 1 – Базовая рецептура; 2 – АПС-глицерин (предварит.), в краску гистидин; 3 – АПС – глицерин, гистидин в печатной краске

Научно-технический интерес представляет процесс печатания с использованием рекомендуемой системы интенсификаторов. Исследования показали повышение интенсивности окрасок печатных рисунков при применении кислотных металлокомплексных красителей (КМК) 1:2 (Вофалан красный GGL) (по функции ГКМ) (табл.7) и увеличение содержания красителя на волокне (по количеству атомов хрома, содержащихся в структуре красящего вещества) с использованием рентгеновского сканирующего кристалл-дифракционного спектрометра «Макс-GV» (рис. 5).

Лучшие показатели качества печати достигаются при совместном использовании редокс-систем и аминокислот при их непосредственном введении в печатную краску.

При этом интенсивность окраски повышается на 15%, жесткость напечатанной ткани снижается в 5 раз по сравнению с базовым способом узорчатой расцветки. Отмечено уменьшение усадки напечатанной ткани и увеличение устойчивости окраски к мокрым обработкам. Печатная краска, содержащая интенсификаторы, обладает комплексом необходимых реологических и печатно-технических свойств и обеспечивает формирование печатных рисунков высокого качества.

Таблица 7 – Количественное содержание атомов хрома на шерстяной ткани, напечатанной красителем КМК 1:2 Вофалан красный GGL

Способ печатания	K/S	I, имп/сек	Содержание Cr, мг/г ткани
Базовая рецептура	9,8	141	0,22
Персульфат аммония - глицерин	11,8	190	0,36
Персульфат аммония - глюкоза	11,5	150	0,28
Персульфат аммония - этиленгликоль	12,5	162	0,24
Персульфат аммония – глицерин, гистидин	15,7	190	0,43

Процесс печатания может быть реализован на стандартном оборудовании ручным и машинным способами с включением операций запаривания и промывки напечатанного материала.

Разработанная технология интенсифицированного крашения прошла производственные испытания по низкотемпературному окрашиванию пряжи из козьего пуха в синий и оранжевый цвета (кислотный синий 2К – 0.5% от массы волокна и оранжевый светопрочный – 1.5%) с системой интенсификаторов «персульфат аммония-глицерин + гистидин». Крашение осуществляли на аппарате фирмы «Loris Bellini». Результаты испытаний обобщены в табл. 8.

Таблица 8 – Результаты производственных испытаний пряжи из козьего пуха

Окрашенный образец	K/S	Прочность окраски, балл			Прочность на разрыв, сН/текс
		к мылу	к сухому трению	к мокрому трению	
Кислотный синий 2К					
По рецепту и режиму предприятия	11,5	5/5/4	4	5	7,3
По разработанной технологии и рецептуре	16,3	5/5/4	5	5	8,2
Кислотный оранжевый светопрочный					
По рецепту и режиму предприятия	9,2	4/4/4	4	4	8,0
По разработанной технологии и рецептуре	11,3	5/4/4	4	5	8,3

Результаты производственных испытаний подтвердили эффективность и перспективность реализации разработанной технологии колорирования шерстяных материалов, обеспечивающей повышение качества продукции, улучшение показателей ресурсосбережения и снижение нагрузки на окружающую среду.

### ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Теоретически обоснован выбор и предложена композиция интенсификаторов на основе окислительно-восстановительных систем и аминокислот, обеспечивающая повышение эффективности процессов печатания и низкотемпературного крашения шерстяных материалов кислотными и кислотными металлокомплексными красителями.

2. На основании изучения кинетики сорбции кислотных красителей шерстяным волокном и определения констант скорости их выбирания при 75-80 °С в присутствии рекомендуемых интенсификаторов (например: «персульфат аммония-глицерин+глутаминовая кислота») доказана возможность сокращения продолжительности процесса крашения в 1,5-2 раза по сравнению с традиционной технологией.

3. Предложен механизм интенсифицирующего действия редокс-систем (персульфат аммония – органический восстановитель) и аминокислот. Дано объяснение активации сорбционно-диффузионных процессов при крашении шерсти при пониженной температуре, вызванных изменением химической и надмолекулярной структуры субстрата.

4. Установлено, что применение интенсифицирующих композиций в процессе низкотемпературного крашения способствует повышению интенсивности окраски волокна, что обусловлено изменением пористой структуры волокна, увеличением количества функциональных аминогрупп, сглаживанием поверхностного чешуйчатого слоя, снижением отрицательного значения электрокинетического потенциала поверхности волокна.

5. Обоснован и раскрыт механизм повышения степени фиксации кислотных красителей на шерстяном субстрате, обусловленный образованием свободных радикалов в присутствии окислительно-восстановительных систем, рекомбинация которых приводит к образованию дополнительных, более прочных, связей между красителем и волокном.

6. Оценена щелочная растворимость и механико-деформационные характеристики окрашенного шерстяного материала с использованием универсальной установки «Instron 1122», которые позволили доказать сохранение его прочностных показателей и улучшение эластичности после реализации разработанного интенсифицированного низкотемпературного процесса крашения.

7. Доказана эффективность применения предлагаемых интенсификаторов в процессе печатания шерстяных материалов кислотными и кислотными металлокомплексными красителями с достижением высокого качества узорчатой расцветки.

8. Разработанная низкотемпературная технология крашения апробирована в производственных условиях ООО «Оренбургские Пуховницы» при окрашивании пряжи из козьего пуха на оборудовании фирмы «Loris Bellini» с подтверждением обеспечения высокого качества окрасок и сокращения затрат материальных ресурсов при реализации технологического процесса.

### **Основное содержание диссертации отражено в следующих публикациях:**

#### **Статьи, опубликованные в научных изданиях из «Перечня ВАК РФ»**

1. Аитова, А. Н. Применение редокс-систем и аминокислот для интенсификации процесса печатания шерстяных материалов кислотными металлокомплексными красителями / А. Н. Аитова, А. А. Буринская, Г.М. Чекренева // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности – 2013. – № 3 (21). – С. 36-40.

2. Аитова, А. Н. Применение лактама  $\epsilon$ -аминокапроновой кислоты в процессах крашения натурального шелка / А. Н. Аитова, А. А. Буринская // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологий и дизайна. Серия 1. Естественные и технические науки – 2015. – №3. – С.18-21.

3. Аитова А. Н. Интенсификация процессов печатания и крашения натуральных протеиновых волокон с использованием окислительно-восстановительных систем / А. Н. Аитова, А. А. Буринская // Fibres and Textiles (Vlakna a textile). – 2016. – №3 (23). – P.10-14.

4. Аитова, А.Н. Исследование процессов сорбции, диффузии и фиксации красителя кислотного ярко-красного 4Ж шерстяным волокном при низкотемпературном крашении / А.Н. Аитова, А.А. Буринская // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. – 2017. – №2. – С. 5-12.

5. Аитова, А. Н. Изменение структуры и электрокинетических свойств шерстяного волокна в процессе низкотемпературного крашения с использованием окислительно-восстановительной системы/ А. Н. Аитова, А. А. Буринская, С. Ф. Гребенников // Вестник Тверского государственного университета. Серия Химия. – 2017. – № 3. – С. 58-65.

6. Аитова, А. Н. Совершенствование технологии печатания белковых текстильных материалов с использованием интенсифицирующих добавок / А. Н. Аитова, А. А. Буринская // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологий и дизайна. Серия 1. Естественные и технические науки – 2017. – №3. – С.18-21.

#### **Статьи, опубликованные в других научных изданиях**

7. Аитова, А. Н., Интенсификация процесса печатания текстильных материалов различной природы с использованием редокс-систем/ А. Н. Аитова, А. А. Буринская // Международная научная конференция и IX Всероссийская олимпиада молодых ученых «Наноструктурные, волокнистые и композиционные материалы». – СПб: СПГУТД, 12-16.05.2013. – С.93.

8. Аитова А. Н. Улучшение печатных свойств шерстяной ткани кислотными красителями при использовании окислительно-восстановительных систем/ А. Н. Аитова, А.

А. Буриная // International Conference «Slovenski kemijski dnevi - 2013». – Slovenia, Maribor: National Institute of Chemistry in Ljubljana, 12.09.2013. – P. 78.

9. Аитова, А. Н. Колорирование шерстяных материалов с использованием интенсифицирующих добавок / А. Н. Аитова, А. А. Буриная // Материалы 14-й международной научно-практической конференции «Теоретические и практические аспекты развития современной науки». – Москва: Институт стратегических исследований. – 2014 г. – С. 11-16.

10. Аитова, А. Н. Применение окислительно-восстановительной системы в процессе печатания текстильных материалов / А. Н. Аитова, Н. А. Евдокимова // Всероссийская научная конференция молодых ученых «Инновации молодежной науки». – СПб: СПбГУПТД. – 2014. – С.201-202.

11. Аитова, А. Н. Повышение степени фиксации прямого красителя на целлюлозном волокне / А. Н. Аитова, Т. А. Кочеткова, А. А. Буриная // Всероссийская научная конференция молодых ученых «Инновации молодежной науки». – СПб: СПбГУПТД. – 2015. – С.125-126.

12. Аитова, А. Н. Интенсификация процесса крашения ткани из смеси шерстяного и полиамидного волокна / А. Н. Аитова, Ю. Д. Ефремова, А. А. Буриная // Всероссийская научная конференция молодых ученых «Инновации молодежной науки». – СПб: СПбГУПТД. – 2015. – С.124-125.

13. Аитова, А. Н. Крашение натурального шелка кислотными красителями с применением биокатализаторов / А. Н. Аитова, Т. А. Кочеткова, А. А. Буриная // Международная научная конференция «Современные тенденции развития химии и технологии полимерных материалов» – СПб: СПбГУПТД. – 2015. – С.126-127.

14. Аитова, А. Н. Интенсификация процесса крашения шерсти красителем однохромовым оранжевым 4К / А. Н. Аитова, Ю. Д. Ефремова, А. А. Буриная // Международная научная конференция «Современные тенденции развития химии и технологии полимерных материалов» – СПб: СПбГУПТД. – 2015. – С.128-129.

15. Аитова, А. Н. Интенсификация процесса крашения натурального шелка кислотными красителями / А. Н. Аитова, А. А. Буриная // Международная научная конференция «Современные тенденции развития химии и технологии полимерных материалов» - СПб: СПбГУПТД. – 2015. – С.124-126.

16. Аитова, А. Н. Влияние интенсификаторов на колористические и физико-механические свойства шерсти в процессе низкотемпературного крашения / А. Н. Аитова, А. А. Буриная, Е. С. Цобкалло, О. А. Москалюк // XIX Международный научно-практический форум «СМАРТЕКС-16 Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы» - Иваново: – 2016. – С.166-172.

17. Аитова, А. Н. Интенсификация процесса крашения натурального шелка / А. Н. Аитова, М. М. Угольников, А. А. Буриная // Всероссийская научная конференция молодых ученых «Инновации молодежной науки». – СПб: СПбГУПТД. – 2016. – С.86-87.

18. Аитова А. Н. Интенсификация процессов печатания и крашения натуральных протеиновых волокон с использованием окислительно-восстановительных систем / А. Н. Аитова, А. А. Буриная // 4th IFATCC World Congress «Tradition and HIGH development Keys to the textile market». – Pardubice, Czech Republic. – 2016. – P.291-294.

19. Аитова, А. Н. Особенности изменения свойств шерстяных материалов в процессах колорирования в присутствии свободно-радикальных интенсификаторов / А. Н. Аитова, А. А. Буриная // XX Международный научно-практический форум «СМАРТЕКС-17 Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы» – Иваново: – 2017. – С.213-220.

20. Аитова, А. Н. Ресурсосберегающие технологии крашения шерстяной пряжи с использованием окислительно-восстановительных (редокс) систем / А. Н. Аитова, А. А. Буриная // XXIV Каргинские чтения Всероссийская научно-техническая конференция молодых ученых – Тверь. – 23.03.2017. – С. 6.