

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2025

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна» на кафедре химических технологий им. проф. А. А. Хархарова.

Научный руководитель: **Михайловская Анна Павловна**
доктор технических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», профессор кафедры химических технологий им. проф. А. А. Хархарова

Официальные
оппоненты: **Третьякова Анна Евгеньевна**
доктор технических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)», заведующий кафедрой реставрации и химической обработки материалов

Целмс Роман Николаевич
кандидат технических наук, доцент, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет аэрокосмического приборостроения», доцент кафедры метрологического обеспечения инновационных технологий и промышленной безопасности

Ведущая организация: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Защита состоится 18 марта 2025 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета 24.2.385.04 на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна» по адресу: 191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, д. 18, 437 аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна» и в библиотеке по адресу: Санкт-Петербург, Вознесенский пр., д. 46, <https://sutd.ru/nauka/dissertacii/>.

Автореферат разослан: _____ 2025 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета 24.2.385.04,
кандидат технических наук, доцент

Антонова Ирина Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертационного исследования. 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 ТВВ 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 полиэфирных (ПЭ), выпуск которых составляет выше 55 % от общего объема производимых смесовых тканей. Проблема колорирования указанных материалов состоит в том, что по физической структуре и химическому строению эти волокна являются антиподами, полярность свойств компонентов смесовых материалов обуславливает необходимость поиска новых подходов к их качественному окрашиванию. Перспективным решением данной проблемы является применение в процессе крашения интенсификаторов на основе низкотоксичных четвертичных аммониевых солей (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.

Степень разработанности темы диссертационного исследования. 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 интенсификаторов крашения ПЭ материалов, 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) начались в 2009 г.. Однако большинство исследований и рекомендаций относится к интенсификации крашения текстильных материалов из индивиду-

альных волокон (полипропиленовых, полиамидных и др.). До настоящего времени остается 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 литературы в области колорирования целлюлозных и ПЭ волокон и материалов;

- установление основных факторов, которые определяют действие ЧАС как интенсификаторов крашения 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.

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 (средство 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 красиль-

ную 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).

Соответствие специальности. Работа соответствует следующим пунктам паспорта специальности 2.6.16.: п. 1 «Инновационное развитие технологий первичной обработки и переработки волокон изделий текстильной промышленности», п. 6 «Разработка малоотходных, энергосберегающих, экологических технологий производства и первичной обработки текстильных материалов и сырья», п. 10 «Развитие теоретических основ ... технологий переработки волокон ...».

Положения, выдвигаемые для публичной защиты. Автор защищает:

- интенсифицирующее действие ЧАС определенной структуры при крашении ПЭ, целлюлозных волокон и 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 смешанных текстильных материалов, безопасную для человека и окружающей среды.

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 ЧАС, а именно хлорид бензилдиметилцетиламмония (ХБДМЦА) или бромид триметилцетиламмония (БТМЦА), повышают химическое сродство дисперсных красителей к ПЭ волокну и снижают их скорость диффузии в свободный объем волокнообразующего полимера в условиях периодического крашения;
- 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 процессах крашения ПЭ и хлопковых волокнистых материалов с применением галогенидов тетраалкиламмония, определении химического строения ЧАС-интенсификаторов крашения ПЭ и хлопковых волокон и материалов на их основе. Полученные результаты можно рассматривать как вклад в общую теорию интенсификации крашения текстильных материалов.

Практическая значимость. Разработанная технология крашения при ее реализации на текстильно-отделочных предприятиях характеризуется следующими практическими преимуществами: снижение температуры и продолжительности красильного процесса, применение низкотоксичных химических интенсификаторов, увеличение степени полезного использования красителей, обеспечение 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».

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

Личный вклад соискателя состоит в планировании направлений и непосредственном проведении всех экспериментальных исследований, интерпретации и обсуждении полученных результатов, подготовке научных публикаций и устных докладов на научных конференциях, участии в опытно-промышленной апробации разработанных технологий и оценке их практического применения.

Апробация результатов работы. Результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на Всероссийских и международных научных конференциях: «Инновации молодежной науки» (2014 г.), «Композиционные и наноструктурные материалы» (2014 г.), «Современные тенденции развития химии и технологии полимерных материалов» (2015 г.), «Современные достижения химической технологии в производстве текстиля, синтеза и применения химических продуктов и красителей» (2019 г.), «Физические основы наукоемких технологий» (2024 г.), «Инновационные направления развития науки о полимерных волокнистых и композиционных материалах» (2024 г.).

Публикации. По результатам диссертационной работы опубликовано 13 научных работ, в том числе 7 статей в изданиях, рекомендованных ВАК РФ для опубликования основных научных результатов диссертаций на соискание ученой степени кандидата/доктора наук, и 6 публикаций в материалах конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав основной части, заключения (выводов и рекомендаций), списка использованных источников информации (125 наименований) и приложения (акты производственных испытаний). Работа изложена на 155 страницах, содержит 33 рисунка и 43 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении раскрыта актуальность разработки интенсифицированных технологий крашения смесовых текстильных материалов и, в первую очередь, хлопколавсановых тканей, для создания отечественной текстильной продукции с

улучшенными потребительскими и эксплуатационными свойствами. Дан обзор разработок российских и зарубежных ученых и специалистов в теории и практике интенсификации процессов крашения и печатания текстильных материалов. Сформулированы цель и задачи исследования, выносимые на защиту положения и новизна работы. Раскрыта теоретическая значимость полученных соискателем экспериментальных результатов, а также практические преимущества разработанной технологии и готовность ее к внедрению.

В первой главе содержится литературный анализ в области изучения структуры волокон из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и целлюлозных материалов, при этом выделены особенности структуры, которые определяют свойства и поведение волокнистых субстратов в процессах крашения. Особое внимание уделено теории и практики интенсификации процессов крашения хлопкополиэфирных текстильных материалов с акцентом на проблемы их реализации в условиях производства. Отражена специфика применения дисперсных и активных красителей. Обзор существующих в настоящее время физических и химических методов интенсификации процессов колорирования текстильных материалов выявил ряд ограничений их использования, связанных с аппаратурным оформлением, высокой токсичностью используемых химических продуктов и повышенными затратами на мероприятия по защите окружающей среды.

Анализ строения, свойств и областей применения ЧАС позволил сделать вывод о перспективности их применения в качестве интенсификаторов процессов колорирования текстильных материалов различного волокнистого состава. Обоснована целесообразность их использования для активизации процесса крашения смесовой хлопколавсановой ткани смесью активных и дисперсных красителей. При этом отмечена возможность улучшения показателей ресурсосбережения и экологической безопасности производства.

Вторая глава включает характеристику объектов и методов работы. В ней описаны свойства текстильных полуфабрикатов и материалов, хлопколавсановой ткани, активных и дисперсных красителей, интенсификаторов, представлены режимы обработки и крашения волокнистых материалов. Выбор дисперсных красителей основан на разной химической природе хромофорной структуры, а также возможности их комбинирования для получения широкой цветовой гаммы (использованы красители основной триады цветов с близкими значениями коэффициента диффузии), исследуемые активные красители имеют разное строение активной группы, интенсификаторы отличаются природой галогенид-иона и структурой углеводородного радикала. Методы экспериментальных исследований включают определение размеров частиц (метод динамического рассеяния света), сорбции красителей волокнистыми субстратами, термодинамических параметров процесса крашения, колористических и прочностных показателей окрасок и физико-механических характеристик окрашенных материалов. Качество крашения оценивалось экспериментальными и расчетными методами с использованием методов микрофотографирования, спектроколориметрирования (комплекс «Color I5» фирмы «Gretag Macbeth» (Швейцария)), стандартных ГОСТированных методик. Все использованные в работе методы и приборы дают воспроизводимые и достоверные результаты.

Третья глава диссертации содержит результаты исследований процесса крашения ПЭ волокнистой составляющей хлопколавсановой ткани с использованием ЧАС.

В разделе 3.1 исследовано межмолекулярное взаимодействие между интенсификатором и дисперсным красителем. Методом динамического рассеяния света определен размер частиц индивидуальных компонентов системы и бинарной системы до и после нагревания (рис. 1).

В водном растворе дисперсный краситель алый ПЭ находится в виде ассоциатов, средний размер частиц которых оставляет около 123 нм. ХБДМЦА находится в молекулярной форме, размер частиц составляет 8 нм. При взаимодействии красителя и галогенида четвертичного аммония уменьшается доля ассоциатов красителя и молекул интенсификатора, при этом образуются частицы размером 812 нм, т. е. происходит агрегация. После нагревания доля молекул интенсификатора и ассоциатов красителя практически сводится к нулю, а размер агрегатов с размером больше 1 мкм увеличивается. Такую же зависимость можно проследить в системе ХБДМЦА с другим красителем – дисперсным темно-синим ПЭ.

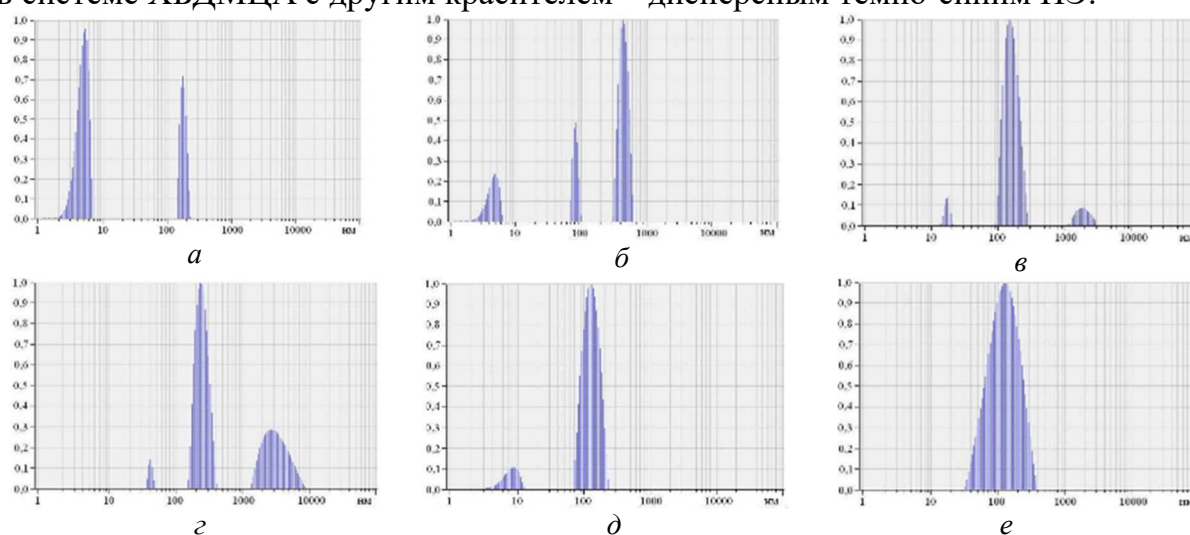


Рисунок 1 – Размеры частиц красителей и интенсификаторов в водном растворе:
 a – ХБДМЦА; b – дисперсный алый ПЭ; $c = a+b$; $d = c$ (после нагревания раствора);
 e – дисперсный темно-синий ПЭ; $e = d+a$

Полученные результаты показали, что в водном растворе ЧАС дисперсный краситель имеет сложную сольватную оболочку из молекул и ионов ЧАС и воды. Таким образом, наличие межмолекулярного взаимодействия в водных растворах интенсификатора и дисперсного красителя диктует построение технологии периодического крашения смесовой хлопкополиэфирной ткани с последовательным введением компонентов в красильную ванну (сначала интенсификатор, а затем краситель).

Раздел 3.2 содержит результаты определения термодинамических и кинетических параметров интенсифицированного крашения ПЭ волокна дисперсными красителями, на основании которых установлены значения температуры и продолжительности красильного процесса.

С целью определения продолжительности обработки, при которой сорбция интенсификатора ПЭ волокном достигает максимума с одновременным проявлением

наибольшей диффузионной активности, экспериментально определена зависимость сорбции рекомендуемых интенсификаторов – БТМЦА и ХБДМЦА ПЭ субстратом от продолжительности обработки при 100 °С (рис. 2).

Анализ кинетических кривых сорбции показывает, что сорбция ЧАС ПЭ волокном достигает максимума (около 57 и 63 мг/г волокна) при продолжительности обработки 25-30 мин, при этом скорость диффузии интенсификаторов выше скорости диффузии молекул дисперсных на 2-3 порядка.

Анализ линейных изотерм сорбции исследуемых красителей ПЭ волокном (рис. 3а) свидетельствует об их диффузном распределении в субстрате. Повышение содержания красителя на волокне при крашении в присутствии интенсификаторов (ХБДМЦА и БТМЦА) подтверждает рост эффективности окрашивания волокнистого материала.

По данным временного крашения получены кинетические кривые выбирания дисперсных красителей ПЭ волокном в присутствии и отсутствии интенсификаторов (рис. 3б).

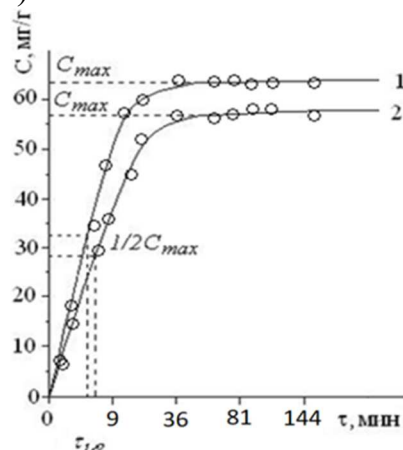


Рисунок 2 – Кинетические кривые сорбции интенсификаторов ПЭ волокном: 1 - ХБДМЦА, 2 - БТМЦА

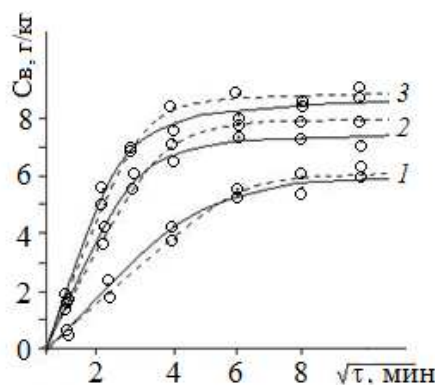
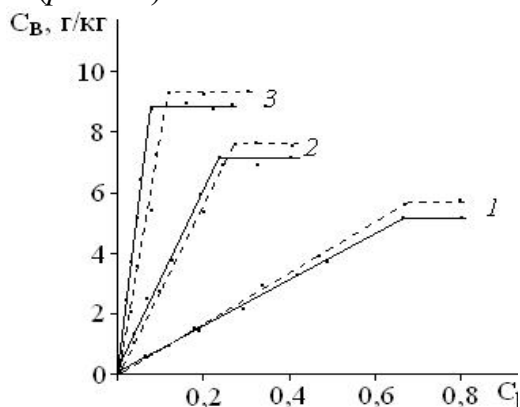


Рисунок 3 – Равновесные изотермы сорбции (а) и кинетические кривые выбирания (б) дисперсных красителей алого ПЭ (сплошная линия) и темно-синего ПЭ (пунктирная линия) ПЭ волокном: 1 – без интенсификатора; 2 – с БТМЦА; 3 – с ХБДМЦА

На основании полученных результатов рассчитаны величины стандартного термодинамического сродства ($-\Delta\mu^0$) и значения кажущегося коэффициента диффузии (D) (табл. 1).

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 (в 4-5 раз), что способствует формированию более равномерных окрасок. Их прочность зависит, в частности, от глубины проникновения дисперсного красителя в структуру ПЭ волокна. Микрофотографические данные (рис. 4) показывают возможность глубокого прокрашивания волокна в течение 50-60 мин при температуре 95 °С в присутствии в красильной ванне ЧАС концентрацией 1 г/л.

Таблица 1 – Стандартное термодинамическое сродство и кажущиеся коэффициенты диффузии дисперсных красителей по отношению к ПЭ волокну

Дисперсный краситель	Интенсификатор	$-\Delta\mu^o$, кДж/моль	$D*10^{10}$, см ² /с
Алый ПЭ	Без интенсификатора	7,18	4,42
	ХБДМЦА	16,51	1,09
	БТМЦА	15,48	1,58
Темно-синий ПЭ	Без интенсификатора	10,84	4,12
	ХБДМЦА	19,45	0,81
	БТМЦА	18,31	0,96

На основании анализа температурных и кинетических зависимостей сорбции дисперсных красителей ПЭ волокнистым материалом рекомендованы параметры периодического крашения в присутствии рекомендуемых интенсификаторов: температура – 95 °С, продолжительность – 60 мин.

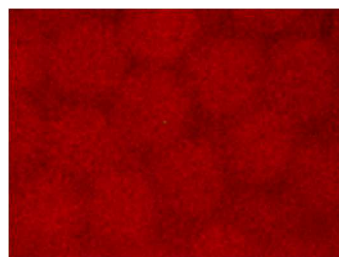


Рисунок 4 – Поперечные срезы ПЭ волокна, окрашенного в присутствии ХБДМЦА

Реализация такого крашения ПЭ составляющей хлопкополиэфирной ткани обеспечивает получение окрасок с высокими колористическими и прочностными показателями окрасок (табл. 2) при сохранении физико-механических характеристик (табл. 3) окрашенного материала.

Таблица 2 – Интенсивность и устойчивость окраски, полученной на ПЭ ткани с применением рекомендуемых и традиционных интенсификаторов

Интенсификатор	Интенсивность окраски *	Устойчивость 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			
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 оценивали по координате цвета «Светлота» в системе CIELab.

Таблица 3 – Физико-механические свойства ПЭ ткани, окрашенной с применением рекомендуемых и традиционных интенсификаторов

Режим обработки образца	Разрывная нагрузка, кН (основа/уток)	Удлинение при разрыве, % (основа/уток)
Без обработки	0,74/0,64	43/39
Обработка салициловой кислотой без красителя	0,67/0,61	32/30
с красителем желтым прочным 43	0,66/0,60	34/32
с красителем темно-синим ПЭ	0,67/0,60	33/32
Обработка ХБДМЦА без красителя	0,69/0,62	41/36
с красителем желтым прочным 43	0,69/0,62	41/35
с красителем темно-синим ПЭ	0,68/0,61	41/35
Обработанный БТМЦА без красителя	0,71/0,63	42/30
с красителем желтым прочным 43	0,69/0,62	41/37
с красителем темно-синим ПЭ	0,69/0,63	41/37

Таким образом, применение рекомендуемых интенсификаторов в условиях периодического низкотемпературного (95 °С) крашения ПЭ волокон позволяет получить окраски на уровне окрасок, полученных с использованием традиционных токсичных полярных органических интенсификаторов (β -нафтол, салициловая кислота и др.). В отличие от традиционных интенсификаторов предлагаемые соли аммония являются низкотоксичными веществами.

В четвертой главе исследован процесс интенсифицированного крашения целлюлозной составляющей хлопка-лавсановой ткани с использованием ЧАС.

В разделе 4.1 осуществлен выбор класса красителя для окрашивания целлюлозного волокнистого компонента хлопка-лавсановой ткани. Установлено, что прямые красители образуют окраски с неудовлетворительными показателями устойчивости к мокрым обработкам. Оценка возможности их упрочнения с помощью катионоактивных азотсодержащих соединений не дала положительного результата. Для разрабатываемого процесса крашения рекомендовано применение активных красителей, образующих прочные ковалентные связи с гидроксильными группами целлюлозного волокна и, вследствие этого – окраски с высокой устойчивостью к физико-химическим воздействиям. Предварительную оценку интенсифицирующего действия ЧАС проводили спектрам отражения, по координатам цвета в системе *CIE Lab* и устойчивости окраски хлопковой ткани, окрашенной активным красителем бирюзовым G (табл. 4).

Образцы, окрашенные в присутствии соли аммония, характеризуются меньшим значением координаты «Светлота», при этом устойчивость окраски остается на высоком уровне и хромофорная система красителя не меняется.

Таблица 4 – Характеристика хлопковой ткани, окрашенной активным бирюзовым G

Обработка по периодическому способу	Координаты цвета*			Устойчивость окраски, балл	
	<i>L</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	к стирке	к трению
без ХБДМЦА при 35°C	84,0	-17,61	-5,95	5/5/5	5
с ХБДМЦА при 35°C	75,9	-24,64	-14,92	5/5/5	5
без ХБДМЦА при 70°C	66,7	-30,74	-20,73	5/5/5	5
с ХБДМЦА при 70°C	64,2	-31,78	-22,09	5/5/5	5

* Координаты цвета в системе CIE Lab : *L* – светлота (от 0 до 100), *a* – положение цвета в диапазоне от зелёного до красного, *b* – от синего до жёлтого.

Раздел 4.2 посвящен установлению наиболее эффективного режима введения компонентов в красильную ванну (одновременное введение в красильную ванну интенсификатора и активного красителя или последовательное введение в красильную ванну (сначала интенсификатор, а затем активный краситель)) и структуры интенсификатора из следующего ряда: ХБДМЦА, БТМЦА, хлорид триэтилбензиламмония (ХБТЭА), бромид бензилдиметилдодециламмония (ББДМДА). Обобщенный анализ полученных данных подтверждает интенсифицирующий эффект ЧАС при условии ее первоочередного (перед красителем) введения в красильную ванну. Эту зависимость можно проследить при различных способах крашения (табл. 5).

Таблица 5 – Колористические показатели окрасок хлопчатобумажной пряжи активными красителями при различном построении технологии крашения

Состав ванны	Интенсивность*		Координаты цвета		
	<i>R</i> , %	<i>K/S</i>	<i>L</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
Периодический способ					
Reactive Red 35 без ЧАС	69,53	0,06	68,12	32,45	-19,02
ЧАС + краситель одновременно	85,17	0,01	72,30	37,75	-22,68
ЧАС, краситель последовательно	17,23	1,99	42,56	46,71	-2,13
Reactive Blue 13 без ЧАС	62,30	0,11	60,24	3,90	-26,07
ЧАС + краситель одновременно	78,02	0,03	70,04	4,17	-29,34
ЧАС, краситель последовательно	24,51	1,16	41,15	3,42	-23,82
Плюсовочно-проявительный способ					
Reactive Red 35 без ЧАС	72,64	0,05	70,46	26,78	-20,41
ЧАС, краситель последовательно	14,75	2,47	39,63	47,42	-1,01
Reactive Blue 13 без ЧАС	76,62	0,03	68,42	4,24	-28,72
ЧАС, краситель последовательно	20,33	1,56	36,48	3,39	-22,54
Плюсовочно-роликовый способ					
Reactive Red 35 без ЧАС	50,04	0,25	57,56	45,86	-17,66
ЧАС, краситель последовательно	14,63	2,49	38,84	47,91	-1,0
Reactive Blue 13 без ЧАС	76,58	0,03	68,53	4,30	-27,92
ЧАС, краситель последовательно	20,07	1,6	36,61	3,34	-22,07

Однофазный непрерывный способ с запариванием					
Reactive Red 35 без ЧАС	67,11	0,08	67,23	34,34	-18,29
ЧАС + краситель одновременно	67,80	0,07	67,54	36,64	-19,18
ЧАС, краситель последовательно	18,50	1,79	35,21	3,15	-20,77
Reactive Blue 13 без ЧАС	41,60	0,40	49,41	5,32	-24,60
ЧАС + краситель одновременно	33,17	0,67	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 + краситель одновременно	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 + краситель одновременно	53,88	0,19	43,69	6,83	-35,07

* R – коэффициент отражения, K/S – функция ГКМ ($K/S=(1-R)^2/2R$).

Последовательное введение компонентов в красильную ванну было учтено при определении степени ковалентной фиксации монохлортриазинового и винилсульфонового красителей на хлопковом волокне и их выбираемости из красильной ванны. Установлено, что введение в красильную ванну соли аммония способствует повышению сорбции активных красителей. Наибольшая степень ковалентной фиксации активных красителей и их выбираемость из красильной ванны соответствует образцу, окрашенному с применением ХБДМЦА (табл. 6). Выбираемость активных красителей в этом случае достигает 98 %.

Таблица 6 – Влияние ЧАС на ковалентную фиксацию активных красителей хлопковым волокном

Интенсификатор, 1 г/л	Количество активного красителя на волокне, [ммоль]	
	Reactive blue 13	Reactive red 35
Без интенсификатора	18,54	20,47
ХБДМЦА	25,31	28,49
ХБТЭА	19,00	21,06
БТМЦА	18,84	20,39
ББДМДА	24,09	27,69

Путем анализа экспериментальных выкрасок установлено, что рекомендуемые интенсификаторы, одновременно с повышением степени полезного использования активных красителей позволяют при крашении хлопчатобумажной пряжи по периодическому способу сформировать окраски с высокими колористическими и прочностными показателями. В результате рекомендован периодический способ с последовательным введением интенсификатора и активного красителя. В качестве интенсификатора рекомендован ХБДМЦА.

В пятой главе диссертации проведено улучшение технологического режима интенсифицированного крашения хлопка лавсановых тканей.

В **разделе 5.1** осуществлен обоснованный выбор технологии интенсифицированного крашения смесовой хлопкополиэфирной ткани (50:50) смесью дисперсных и активных красителей, в качестве которой рекомендован низкотемпературный периодический однованный двухстадийный способ с предварительной обра-

боткой (модификацией) ткани ЧАС и первоочередным окрашиванием ПЭ волокнистой составляющей (рис. 5).

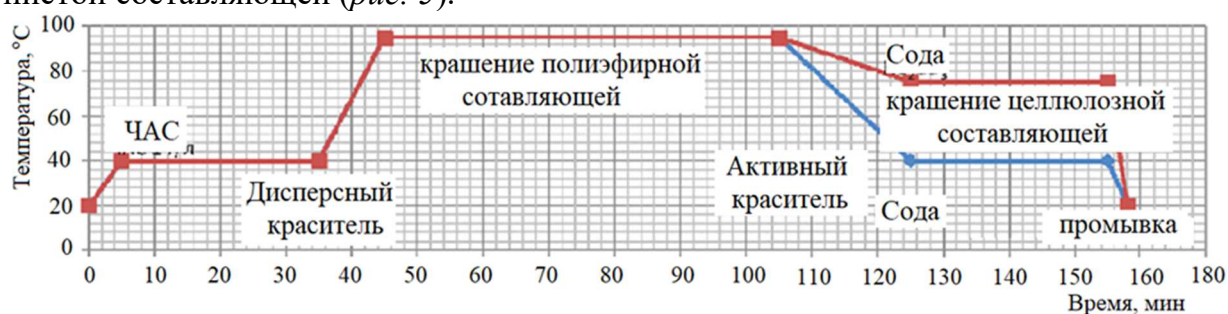


Рисунок 5 – Режим рекомендованного способа крашения хлопколавсановой ткани

В разделе 5.2 представлена сравнительная характеристика оборудования для реализации разработанной технологии крашения смесовых тканей. Отмечено, что эта технология может быть осуществлена на установленном стандартном оборудовании с улучшением показателей качества крашения, ресурсосбережения и экологической безопасности процесса. Разработанная технология проверена на различных тканях (хлопок:лавсан – 50:50), с разными парами активных и дисперсных красителей. Во всех случаях получены окраски с высокими колористическими показателями (табл. 7).

Таблица 7 – Колористические показатели окрасок смесовой ткани (хлопок с лавсаном 50:50) (красители: активный 5В, дисперсный алый ПЭ)

Интенсификатор	Однотонная					С накатным рисунком				
	R, %	K/S	L	a	b	R, %	K/S	L	a	b
-	90,2	0,01	75,8	32,86	-20,49	45,9	0,31	59,7	45,07	-11,52
БДМДА	79,4	0,02	74,8	29,85	-16,28	38,7	0,48	58,4	43,20	-6,09
ХБДМЦА	36,6	0,55	63,9	33,35	-0,30	28,9	0,87	54,6	44,04	-1,42
БТМЦА	50,7	0,23	67,8	33,49	-5,36	32,78	0,69	55,0	49,21	-3,96
ХБТЭА	95,6	0,01	80,3	29,20	-24,21	50,6	0,24	62,3	43,39	-12,14

В приложении к диссертации содержатся акты производственных испытаний и внедрения разработанной технологии и копии документов, отражающих уровень профессиональной подготовки автора.

ВЫВОДЫ

1. Установлены факторы, которые определяют интенсифицирующее действие ЧАС при крашении ПЭ волокнистой составляющей дисперсными красителями. Рекомендуемая концентрация интенсификатора в обрабатывающей 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 путём подобраны параметры периодического режима крашения ПЭ волокна дисперсными красителями: температура – 95 °С, время – 50 мин, интенсификатор – ХБДМЦА или БТМЦА концентрацией 1 г/л. Наличие межмолекулярного взаимодействия между интенсификатором и дисперсным красите-

лем диктует построение технологии, предусматривающей последовательное введение компонентов в красильную ванну. Рекомендованные для крашения интенсификаторы 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. В результате 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. Применение ЧАС определенной химической структуры (наличие длинного алифатического и ароматического радикалов) приводит к активизации сорбции и диффузии активного красителя, и, как следствие, повышению степени его ковалентной фиксации на волокне и его выбираемости 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 хлопка-лавсановой 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 хлопка-лавсановых тканей на стандартном оборудовании с улучшением качества продукции, показателей ресурсосбережения и экологической безопасности.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях, входящих в базы данных Scopus и Web of Science

1. Mikhailovskaya, A. P. Evaluation of the intensifying effect of quaternary ammonium salts in the course of dyeing of cellulose materials with active dyes / A. P. Mikhailovskaya, N. E. Serova, M. S. Kalugina, A. M. Kiselev // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2014. – Vol. 87. – № 1. – P. 108-113.

2. Mikhailovskaya, A. P. Intensifying Action of Quaternary Ammonium Salts in Dyeing Processes of Fibrous Materials / A. P. Mikhailovskaya, M. S. Kalugina, N. E. Serova, A. M. Kiselev // Fibre Chemistry. – 2022. – Vol. 54. – № 2. – P. 61-66.

Публикации в научных журналах, входящих в перечень ВАК

3. Михайловская, А. П. 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.

4. Михайловская, А. П. 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.

5. Серова, Н. Е. Нетоксичные интенсификаторы крашения текстильных материалов из полиэфирных волокон / Н. Е. Серова, А. П. Михайловская, А. М. Киселев // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1. Естественные и технические науки. – 2019. – № 3. – С. 27-33.

6. Михайловская, А. П. Теоретические аспекты процессов крашения хлопкового волокна активными красителями с применением четвертичных аммониевых солей / А. П. Михайловская, М. С. Калугина, Н. Е. Серова // Дизайн. Технологии. Материалы. – 2022. – № 1. – С. 82-87.

7. Серова, Н. Е. Крашение хлопколавсановой ткани в условиях предприятий бытового обслуживания / Н. Е. Серова // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. – 2024. – № 5.

Материалы конференций

8. Серова, Н. Е. Крашение целлюлозных текстильных материалов активными красителями / Н. Е. Серова, М. С. Калугина, А. П. Михайловская // Инновации молодежной науки: тез. докл. Всерос. науч. конф. молодых ученых. – СПб., 2014. – С. 208-209.

9. Калугина, М. С. Влияние четвертичных аммониевых солей на крашиваемость целлюлозного волокна / М. С. Калугина, Н. Е. Серова, А. П. Михайловская // Композиционные и наноструктурные материалы: мат-лы Междунар. науч. конф. и X Всерос. олимпиады молодых ученых. – СПб, 2014. – С. 27.

10. Михайловская, А. П. Разработка интенсифицированных технологий крашения хлопчатобумажной пряжи активными красителями / А. П. Михайловская, М. С. Калугина, Н. Е. Серова, А. М. Киселев // Современные тенденции развития химии и технологии полимерных материалов: тез. докл. Междунар. науч. конф. – СПб., 2015. – С. 130-131.

11. Михайловская, А. П. Нетоксичные интенсификаторы крашения текстильных материалов из полиэфирных волокон / А. П. Михайловская, Н. Е. Серова, А. М. Киселев // Современные достижения химической технологии в производстве текстиля, синтеза и применения химических продуктов и красителей: тез. докл. Междунар. науч. конф. – СПб, 2019. – С. 38-39.

12. Серова, Н. Е. Крашение хлопколавсановой ткани с использованием четвертичных аммониевых солей / Н. Е. Серова, А. М. Киселев, А. П. Михайловская // Физические основы наукоемких технологий: мат-лы Всерос. науч.-метод. конф. – Воронеж, 2024. – С. 98-108.

13. Серова, Н. Е. Разработка интенсифицированной технологии крашения хлопколавсановой ткани / Н. Е. Серова // Инновационные направления развития науки о полимерных волокнистых и композиционных материалах: тез. докл. V Междунар. науч. конф. – СПб., 2024. . – С. 73-74.